

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

54 Konwersatorium Krystalograficzne

Polish Crystallographic Meeting

V Sesja Naukowa i Warsztaty PTK

Wrocław, 5 - 7 VII 2012



54 Konwersatorium Krystalograficzne

V Sesja Naukowa i Warsztaty PTK

Wrocław, 5–7 VII 2012 r.

Program
Streszczenia komunikatów
Lista uczestników
i autorów prac

**Konferencja finansowana z funduszy Komitetu Krystalografii PAN
oraz Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN.**

Główny sponsor

Agilent Technologies (www.agilent.com)

Organizatorzy

Komitet Krystalografii PAN (komkryst.int.pan.wroc.pl)

Polskie Towarzystwo Krystalograficzne (xraycalc.ichf.edu.pl/PTK/)

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

Komitet Organizacyjny Konwersatorium

Adam Pietraszko - przewodniczący, Kazimierz Łukaszewicz - honorowy przewodniczący, Ewa Bukowska, Marek Daszkiewicz, Anna Gągor, Wasyl Kindzybało, Dorota Komornicka, Małgorzata Kucharska, Ryszard Kubiak, Jan Janczak, Marek Wołczyr

Komitet Organizacyjny Sesji Naukowej i Warsztatów PTK

Janusz Lipkowski, Zbigniew Kaszukur

Redakcja

Marek Wołczyr

Wydawca

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

ISBN 978-83-906218-8-3

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

Na okładce: schemat cząsteczki fullerenu C₆₀ ze zdjęciem Maxa von Lauego wykonanym ok. roku 1914 (źródło: Edgar Fahs Smith Collection, Schoenberg Center for Electronic Text and Image, University of Pennsylvania Library).

PROGRAM KONWERSATORIUM, SESJI NAUKOWEJ I WARSZTATÓW PTK

Czwartek, 5 lipca 2012 r.

- 9:00 – 9:15 OTWARCIE KONWERSATORIUM
- 9:15 – 9:30 Agnieszka J. Pietrzyk, Anna Bujacz, Jochen Mueller-Dieckmann, Małgorzata Łochyńska, Mariusz Jaskólski, Grzegorz Bujacz R-1
Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań; Technical University of Łódź, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Institute of Technical Biochemistry, Łódź; European Molecular Biology Laboratory, Hamburg Outstation, Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg; Institute of Natural Fibers and Medicinal Plants, Poznań; Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań
„Crystallographic studies of 30 kDa lipoproteins from silkworm hemolymph”
- 9:30 – 9:45 Piotr Małecki, Wojciech Rypniewski R-2
Zespół Struktury i Funkcji Biomolekuł, Centrum Badań Biokrytalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań
„Psychrofilna chitynaza – struktura i funkcja”
- 9:45 – 10:00 Krzysztof Brzeziński, Mariusz Jaskólski R-3
Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku; Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu; Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań
„Wysokorozdzielcze struktury krystaliczne roślinnej hydrolazy S-adenozyl-L-homocysteiny”
- 10:00 – 10:15 Anna M. Goral, Katarzyna N. Jarzemska, Paulina M. Dominiak R-4
Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski
„Badanie specyficzności rozpoznawania sekwencji w kompleksach palce cynkowe – DNA przy użyciu banku UBDB”
- 10:15 – 10:30 Bartosz Sekuła, Anna Bujacz R-5
Institute of Technical Biochemistry, Łódź University of Technology, Faculty of Biotechnology and Food Sciences
„Crystallographic studies of equine serum albumin complexes with anti-inflammatory drugs”
- 10:30 – 10:55 Maciej Kozak R-6
Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań
„Wykorzystanie techniki małokątowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego do badania białek o strukturze dynamicznej”
- 10:55 – 11:30 PRZERWA

11:30 – 11:50	<u>Anna Krawczuk-Pantula</u> , Piero Macchi, Katarzyna Stadnicka Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków; Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern „Atomic polarizabilities from electron density studies”	R-7
11:50 – 12:05	<u>Marcin Stachowicz</u> , Maura Malińska, Jan Parafiniuk, Krzysztof Woźniak Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski „Badania rozkładu gęstości elektronowej diopsydu CaMg_{0.75}Fe_{0.25}Si₂O₆”	R-8
12:05 – 12:25	<u>Marek Daszkiewicz</u> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław „Interrelation among graph-set descriptors ”	R-9
12:25 – 12:45	<u>Joachim Kusz</u> Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice „Wpływ przejść spinowych na zmianę struktury krystalicznej w związkach kompleksowych żelaza(II)”	R-10
12:45 – 13:00	<u>Kamila Zdrodowska</u> , Tomasz Zachariasz Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska; Wydział Inżynierii Łądowej, Politechnika Krakowska, Studenckie Koło Naukowe Materiałów Budowlanych i Technologii Betonu „Wpływ fazy C-S-H na wytrzymałość i trwałość betonu”	R-11
13:00 – 13:20	<u>Jan K. Maurin</u> , Agata Błażewicz, Piotr Baran, Anna Soloducho, Adam Mazurek Narodowy Instytut Leków, Warszawa „»Dopalacze«: plaga XXI wieku”	R-12
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:30	<u>Marcus J. Winter</u> Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton „Advances in X-ray crystallography”	R-13
15:30 – 16:00	<u>Tadeusz Glenc</u> , <u>Uwe Preckwinkel</u> Testchem, Pszów; Rigaku Europe SE, Berlin „Dyfraktometry proszkowe i monokrystaliczne firmy Rigaku – nowości”	R-14
16:00 – 16:30	<u>Szymon Stolarek</u> PANalytical B.V. Oddział w Polsce, Warszawa „Small-angle X-ray scattering (SAXS)”	R-15
16:30 – 16:50	<u>Marlena Gryl</u> , Mikio Yamasaki, Akihito Yamano, Katarzyna Stadnicka Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków; Application Laboratory Rigaku Corporation, Tokio „Experimental electron density of copper barbiturate trihydrate – a question of diffractometer choice”	R-16

- 16:50 – 17:05** Krzysztof Durka, Katarzyna Jarzemska, Radosław Kamiński,
Sergiusz Luliński, Janusz Serwatowski, Krzysztof Woźniak
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej; Wydział Chemii Uniwersytetu
Warszawskiego
„Kwasy diboronowe w inżynierii krystalicznej” **R-17**
- 17:05 – 17:25** Janusz Wolny
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków
„Dan Shechtman – Nagroda Nobla za odkrycie kwazikryształów” **R-18**
- 17:30 – 19:00** **SESJA PLAKATOWA – A**
- 19:00 – 21:00** **SPOTKANIE TOWARZYSKIE – ZAPRASZA AGILENT TECHNOLOGIES**

Piątek, 6 lipca 2012 r.

- 9:00 – 9:25 V. Dyakonov, A. Szytuła, S. Baran, B. Penc, W. Bażela, R. Duraj, M. Dul, Ł. Gondek, A. Hoser, J.U. Hoffman, A. Zarzycki
Instytut Fizyki PAN, Warszawa; Doniecki Instytut Fizyko-Techniczny UAN, Donieck; Instytut Fizyki UJ. Kraków; Instytut Fizyki Politechniki Krakowskiej; Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, Kraków; Helmholtz-Zentrum für Materialien and Energie, Berlin; Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków
„Wpływ wielkości ziaren na strukturę i własności magnetyczne związków RMnO_3 ” R-19
- 9:25 – 9:45 Lucjan Jerzykiewicz
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
„Krystalochemia wielordzeniowych związków kompleksowych manganu” R-20
- 9:45 – 10:05 M. Grzesiak, W. Łasocha, W. Nitek, A. Rafalska-Łasocha
Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków; Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków
„Badania nowych związków strontu z kwasami dikarboksylowymi” R-21
- 10:05 – 10:25 Ewa Tykarska
Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Wydział Farmacji, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu,
„Kwas glicyryzynowy, jego sole i kompleksy z lekami – specyficzna agregacja cząsteczki amfifilowej” R-22
- 10:25 – 10:45 Agata Białońska, Zbigniew Ciunik
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
„Badania strukturalne diastereomerycznych soli podwójnych brucyny” R-23
- 10:45 – 11:00 Marcin Kowiel
Department of Organic Chemistry, Poznań University of Medical Sciences,
„The probability density function of the magnitude of the normalized structure factor” R-24
- 11:00 – 11:30 PRZERWA
- 11:30 – 13:30 SESJA PLAKATOWA – B
- 12:30 – 14:00 Zamknięte posiedzenie Komitetu Krystalografii PAN
- 13:30 – 15:00 OBIAD
- 15:00 – 15:10 WRĘCZENIE NAGRÓD
PRZEWODNICZĄCEJ KOMITETU KRYSALOGRAFII PAN
ZA NAJLEPSZE PREZENTACJE PLAKATOWE
ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM

15:10 – 16:00 **WALNE ZEBRANIE
POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO**

**V SESJA NAUKOWA
POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO
„100-LECIE PIERWSZEGO EKSPERYMENTU DYFRAKCYJNEGO.
ZNACZENIE DLA ROZWOJU KRYSTALOGRAFII”**

- 16:00 – 16:05 Zbigniew Kaszukur
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa
Wprowadzenie
- 16:05 – 16:35 Andrzej B. Więckowski **S-1**
Instytut Fizyki, Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet Zielonogórski
**„Poszukiwanie śladów dzieciństwa Maxa von Laue w Poznaniu
w latach szkolnych 1887-1891”**
- 16:35 – 16:50 Mariusz Jaskólski **S-2**
Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University
and Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry,
Polish Academy of Sciences, Poznań
„Max Laue – kilka faktów z biografii”
- 16:50 – 17:20 Paweł Tomaszewski **S-3**
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław
„Czy Jan Czochralski był krystalografem?”
- 17:20 – 17:40 **PRZERWA**
- 17:40 – 18:10 Radosław Przeniosło **S-4**
Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego
„Metody wiązki polichromatycznej w dyfrakcji neutronów”
- 18:10 – 18:25 Mariusz Jaskólski **S-5**
Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University
and Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry,
Polish Academy of Sciences, Poznań
„Czasowo-rozdzielcza krystalografia Lauego”
- 18:25 **ZAKOŃCZENIE SESJI**

Sobota, 7 lipca 2012 r.

**WARSZTATY
POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO
"EKSPERYMENTALNE, ILOŚCIOWE BADANIA GĘSTOŚCI
ELEKTRONOWYCH I ZASTOSOWANIA BAZ PSEUDOATOMÓW
DO REKONSTRUKCJI GĘSTOŚCI W KRYZTAŁACH"**

9:00 – 10:00	<u>Sławomir Domagała, Radosław Kamiński</u> Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego Wykład wprowadzający: „Ilościowe badania gęstości elektronowych”	W-1
10:00 – 11:30	Zajęcia praktyczne cz. I	W-2
11:30 – 12:00	PRZERWA	
12:00 – 12:30	<u>Katarzyna Jarzemska</u> Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego Wykład: „Zastosowanie baz gęstości elektronowych w udokładnianiu struktur krystalograficznych pochodzących z danych niskorozdzielczych oraz do szacowania własności elektrostatycznych”	W-3
12:30 – 13:30	Zajęcia praktyczne cz. II	W-4
13:30 – 14:30	OBIAD	

REFERATY PLENARNE
ORAL SESSIONS

CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF 30-kDa LIPOPROTEINS FROM SILKWORM HEMOLYMPH

**Agnieszka J. Pietrzyk¹, Anna Bujacz², Jochen Mueller-Dieckmann³,
Małgorzata Łochyńska⁴, Mariusz Jaskólski^{1,5}, Grzegorz Bujacz^{1,2}**

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

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

³*European Molecular Biology Laboratory, Hamburg Outstation, Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, Germany*

⁴*Institute of Natural Fibers and Medicinal Plants, Poznań, Poland*

⁵*Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland*

A draft of the genomic sequence of domesticated silkworm (*Bombyx mori* L.) completed in 2004 predicted 18 510 genes [1]. The family of silkworm 30-kDa lipoproteins is encoded by 10 genes; this very interesting group of proteins has never been reported in other lepidopterans [2]. The content of the 30-kDa proteins in silkworm hemolymph is very high, thus they are often referred to as major hemolymph proteins. The accumulation of these proteins occurs in fifth instar larvae and is developmentally regulated in a stage-dependent manner at the transcriptional level [3].

Recently, *Bombyx mori* lipoprotein 3 (Bmlp3), a member of the 30-kDa lipoprotein family, has been crystallized from a hemolymph sample that also contained juvenile hormone binding protein (BmJHBP). Bmlp3 and BmJHBP were co-purified and were collected in the same fraction. The purification protocol was based on FPLC chromatography, as described previously [4].

Previously, we reported three crystal structures of Bmlp7, which is another member of the 30-kDa lipoprotein family [5]. In this work, we have determined the crystal structure of Bmlp3 using the method of molecular replacement and atomic coordinates of Bmlp7 as the starting model. The overall fold of Bmlp3 is similar to the fold of Bmlp7. Both proteins consist of two domains: the N-terminal VHS-domain created by six α -helices, and a C-terminal β -trefoil domain. However, the conformation of the loops present in the C-terminal domains is entirely different. Despite a high level of sequence similarity (Bmlp3-to-Bmlp7, 94.0%), the proteins have different pI, with possible consequences for binding preferences with their physiological (currently unknown) ligands. The structural studies of both Bmlp3 and Bmlp7, are a good starting point for the elucidation of the biological role of the 30-kDa lipoproteins.

Project co-funded by European Union within European Regional Development Fund

References

- [1] Xia Q., *et al.* Science 5703 (2004) 1937-1940.
- [2] Sun Q., Zhao P., Lin Y., Hou Y., Xia Q.Y., Xiang Z.H. Insect Sci. 14 (2007) 5-14.
- [3] Mori S., Izumi S., Tomino S. Biochim. Biophys. Acta 1090 (1991) 129-132.
- [4] Pietrzyk A.J., Bujacz A., Łochyńska M., Jaskólski M., Bujacz G. Acta Cryst. F67 (2011) 372-376.
- [5] Pietrzyk A.J., Panjikar S., Bujacz A., Łochyńska M., Jaskólski M., Bujacz G. Acta Cryst. D68 (2012) accepted.

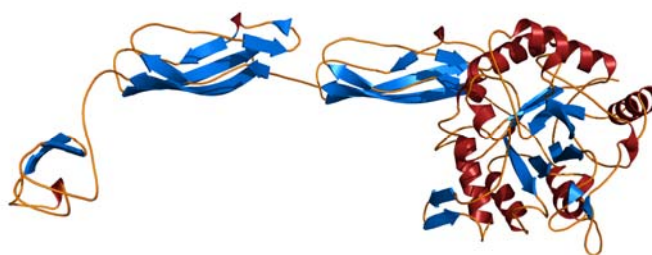
PSYCHROFILNA CHITYNAZA – STRUKTURA I FUNKCJA**Piotr Małecki, Wojciech Rypniewski**

*Zespół Struktury i Funkcji Biomolekuł, Centrum Badań Biokrytalograficznych,
Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań*

Mikroorganizmy żyjące w chłodnym środowisku posiadają różne mechanizmy adaptacyjne. Niskie temperatury (-2 – 10°C) są charakterystyczne dla większej części oceanicznej biosfery, zatem jest to bogate źródło bakterii przystosowanych do zimna. Chityna jest biopolimerem najbardziej rozpowszechnionym w morskim środowisku; składa się ona z łańcuchów reszt N-acetylo-D-glukozaminy (NAG) połączonych wiązaniem β -1,4. Ocenia się, że w morskiej biosferze roczna produkcja chityny wynosi 10^{11} ton.

Chitynazy (EC 3.2.1.14) hydrolizują wiązanie β -1,4, a te produkowane przez psychrofilne morskie bakterie degradują chitynę obumarłych skorupiaków. Enzymy te wykazują stosunkowo wysoką aktywność w niskich temperaturach.

Przedstawiamy strukturę krystalograficzną chitynazy z morskiej bakterii *Moritella marina*. Enzym został zbadany w obecności różnych ligandów. Białko składa się z 528 reszt aminokwasowych ułożonych w cztery domeny: baryłka β/α zawierająca miejsce wiążące substrat i miejsce aktywne, dwie podłużne domeny zwane „Ig-like”, posiadające fałd występujący w immunoglobulinach, oraz małą domenę wiążącą chitynę (Rysunek 1). Enzym jest aktywny w formie krystalicznej – redukuje dłuższe łańcuchy NAG do dimerów. Porównanie struktur tej chitynazy z pokrewnymi białkami ukazało konserwatywne elementy struktury – a zatem zapewne niezbędne dla aktywności enzymatycznej lub specyficzności substratowej – oraz elementy zmienne, które mogą być wynikiem adaptacji enzymy do specyficznych warunków.



Rysunek 1. Model wstęgowy chitynazy z *Moritella marina*.

Podziękowania: niniejszy projekt jest wspierany przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej i fundusze strukturalne UE.

Literatura

- [1] E. Stefanidi, C. E. Vorgias, "Molecular analysis of the gene encoding a new chitinase from the marine psychrophilic bacterium *Moritella marina* and biochemical characterization of the recombinant enzyme", *Extremophiles*. **12** (2008) 541.

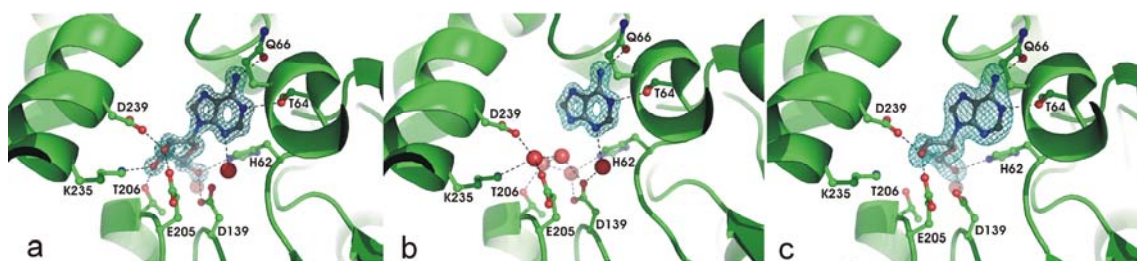
WYSOKOROZDZIELCZE STRUKTURY KRystaliczne ROŚLINNEJ HYDROLAZY S-ADENOZYLO-L-HOMOCYSTEINY

Krzysztof Brzeziński¹, Mariusz Jaskólski^{2,3}

¹*Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ul. Hurtowa 1, 15-399 Białystok,* ²*Wydział Chemii, Uniwersytet im. A.Mickiewicza w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań,* ³*Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań.*

Reakcje metylacji należą do najpowszechniejszych przemian chemicznych zachodzących w żywych organizmach. Metylotransferazy zależne od *S*-adenozylu-L-metioniny (SAM) katalizują przeniesienie grupy metylowej na większość metabolitów u bakterii, eukariontów i archeontów. Dotyczy to zarówno prostszych związków organicznych, takich jak norepinefryna, katecholaminy, monosacharydy czy fosfolipidy, jak i makrocząsteczek. Przeniesieniu grupy metylowej na cząsteczkę akceptora towarzyszy wytworzenie *S*-adenozylu-L-homocysteiny, silnego inhibitora metylotransferaz. Hydrolaza *S*-adenozylu-L-homocysteiny (SAHaza) poprzez kontrolę stężenia *S*-adenozylu-L-homocysteiny (SAH) wpływa na aktywność metylotransferaz zależnych od SAM. Jest więc kluczowym enzymem regulującym procesy metylacyjne zachodzące w komórkach.

Rezultatem naszych badań są wysokorozdzielcze struktury kompleksów rekombinowanej SAHazy z łubinu żółtego z adenozyzną (produkt reakcji), adeniną (produkt rozkładu inhibitora) i kordycepiną (analog produktu) (Rys.1) [1]. We wszystkich trzech przypadkach, białko występuje w konformacji zamkniętej. W bliskim sąsiedztwie centrum aktywnego znajduje się kation sodowy. W jego koordynację zaangażowana jest zachowawcza pętla związana z ruchem domen zachodzącym w trakcie wiązania substratów i uwalniania produktów. W porównaniu z SAHazami z takich organizmów jak grzyby czy kręgowce, wszystkie SAHazy roślinne posiadają dodatkowo fragment złożony z czterdziestu reszt aminokwasowych znajdujący się w domenie katalitycznej. Segment ten znajduje się w regionie kanału łączącego miejsce aktywne enzymu z powierzchnią białka, jak również częściowo uczestniczy w jego tworzeniu. W przypadku kompleksów SAHazy z adenozyzną i kordycepiną kanał jest otwarty, natomiast w kompleksie enzymu z adeniną jest on zamknięty. W przeciwieństwie do SAHaz z różnych organizmów aktywnych jako homotetramery, enzym roślinny w roztworach tworzy homodimer.



Rys. 1. Sposób wiązania (a) adenozyzny, (b) adeniny i (c) kordycepiny w centrum aktywnym SAHazy.

Literatura

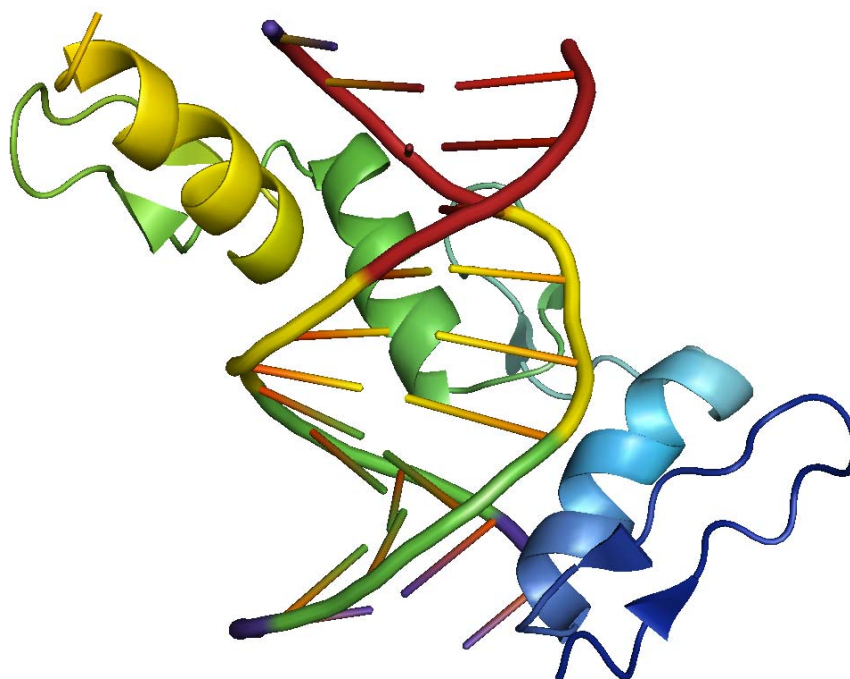
[1] K. Brzeziński, Z. Dauter, M. Jaskólski, *Acta Cryst. D.*, **68** (2012) 218-231.

BADANIE SPECYFICZNOŚCI ROZPOZNAWANIA SEKWENCJI W KOMPLEKSACH PALCE CYNKOWE - DNA PRZY UŻYCIU BANKU UBDB

Anna M. Goral, Katarzyna N. Jarzemska, Paulina M. Dominiak

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Wśród czynników transkrypcyjnych szczególnie ciekawą grupę stanowią szeroko rozpowszechnione białka zawierające palce cynkowe [1]. Ze względu na budowę czwartorzędową oraz położenie aminokwasów koordynujących cynk, Krishna [2] i współpracownicy wyróżnili osiem typów palców cynkowych. Najlepiej poznana jest rodzina C2H2, w której ligandami cynku są dwie cysteiny i dwie histydyny, a w skład motywu strukturalnego wchodzi α -helisa i dwie krótkie anty-równoległe β -kartki. Zdolność do selektywnego wiązania się palców cynkowych do DNA [3] pozwala na projektowanie białek specyficznym oddziaływającym jedynie ze ściśle określoną sekwencją DNA. Palce cynkowe w połączeniu z domeną nukleazową tworzą białka chimeryczne (Zinc Finger Nuclease, ZFN), mające szerokie zastosowanie w terapii genowej [4]. Projektowanie palców cynkowych o pożądanych właściwościach biochemicznych [5] ma zatem ogromny potencjał w biotechnologii i medycynie. Znane są m.in. zastosowania projektowanych palców cynkowych do inhibicji replikacji wirusa HIV-1 in vitro [6]. To wszystko sprawia, że niezwykle ważnym jest dogłębne zrozumienie natury oddziaływań kompleksu palce cynkowe – kwas nukleinowy.



Rysunek 1. Trzy motywy strukturalne palców cynkowych związane z dodekamerem DNA (kod PDB: 1AAY).

R-4

W związku z tym, że biologiczna funkcja makromolekuł jest nieodłącznie związana z ich strukturą i własnościami elektrostatycznymi, nasze zainteresowanie wzbudził elektrostatyczny aspekt selektywnego rozpoznawania sekwencji DNA. W przeprowadzonych badaniach zastosowaliśmy bank asferycznych atomów UBDB (University at Buffalo Databank) [7, 8], który umożliwia szybką rekonstrukcję rozkładu gęstości elektronowej makromolekuł, pozwalając tym samym na ilościową analizę m.in. energii elektrostatycznej oddziaływania [9]. Bank ten na potrzeby projektu został poszerzony o brakujące typy atomowe, ze szczególnym uwzględnieniem możliwie najpoprawniejszego wymodelowania fragmentu zawierającego atom cynku. Dzięki zastosowaniu banku, możliwe było nie tylko wyliczenie całościowej energii oddziaływania, ale – co szczególnie ciekawe – scharakteryzowanie udziału energetycznego aminokwasów kluczowych dla oddziaływań palec cynowy - DNA.

Punktem wyjścia dla naszych badań był schemat oddziaływań zaproponowany przez Pabo i współpracowników [10]. Z analizy ośmiu kompleksów różniących się zarówno rozpoznawaną sekwencją DNA, jak i aminokwasami penetrującymi dużą bruzdę DNA, wynika, że proponowany wcześniej schemat oddziaływań jest silnie zależny od sekwencji i nie tak uniwersalny, jak do tej pory przypuszczano.

Literatura

- [1] J.H. Laity, B.M. Lee, P.E. Wright, *Current Opinion in Structural Biology*, **11** (2001) 39.
- [2] S.S. Krishna, I. Majumdar, N.V. Grishin, *Nucleic Acids Research*, **31** (2003) 532.
- [3] M. Elrod-Erickson, T.E. Benson, C.O. Pabo, *Structure*, **6** (1998) 451.
- [4] D. Carroll, *Gene Therapy*, **15** (2008) 1468.
- [5] Y. Choo, M. Isalan, *Current Opinion in Structural Biology* **10** (2000) 411.
- [6] S.R. Eberhardy, J. Goncalves, S. Coelho, D.J. Segal, B. Berkhout, C.F. Barbas, *Journal of Virology*, **80** (2006) 2873.
- [7] K.N. Jarzemska, P.M. Dominiak, *Acta Cryst. A*, **68** (2012) 139.
- [8] A. Volkov, T. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Phys. Lett.*, **391** (2004) 170.
- [9] P.M. Dominiak, A. Volkov, P.M. Dominiak, K.N. Jarzemska, P. Coppens, *Acta Cryst. D*, **65** (2009) 485.
- [10] M. Elrod-Erickson, M.A. Rould, L. Nekludova, C.O. Pabo, *Structure*, **4** (1996) 1171.

CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF EQUINE SERUM ALBUMIN COMPLEXES WITH ANTI-INFLAMMATORY DRUGS

Bartosz Sekuła, Anna Bujacz

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

Serum albumin, as the main transporter of numerous substances in vertebrate plasma binds fatty acids, hormones, various metabolic products as well as drugs and delivers them through the circulatory system to their targets. There are multiple binding pockets within the three homologous albumin domains (I-III), further grouped into two subdomains (A, B). Two regions inside domains II and III named Sudlow's sites or drug sites (DS1 and DS2) are responsible for the interactions with aromatic and heterocyclic carboxylic acids.

We present the crystal structures of equine serum albumin (ESA) complexes with anti-inflammatory drugs: naproxen (NAP), diclofenac (DIC) and ibuprofen (IBU), which are commonly used in the treatment of pain, fever or inflammation.

Structural data of human serum albumin (HSA) show that with the excess of fatty acids and presence of a GA (protein G-related albumin-binding) module, HSA is able to bind naproxen in subdomain IB (PDB ID: 2XVU). However, there is no crystal structure of fatty acid free serum albumin in complex with this drug published to date. The defatted ESA-naproxen crystal structure, determined at our laboratory to resolution 2.4 Å, reveals a different binding site for this drug, located in DS2, typical place for most inflammatory drugs in HSA complexes.

ESA binding sites of diclofenac were investigated by determining the structures from crystals grown in two different conditions. First crystals of such complex were obtained in pH 4.5 and resulted in a structure at 2.44 Å resolution. Since the serum albumin physiological pH is around 7, that was important to find crystallization conditions close to the neutral pH. A special mixture of organic salts allowed growing crystals at pH 6, which at the same time improved the structure resolution to 2.01 Å. The same two binding sites for diclofenac were identified in both ESA structures. The first DIC molecule is incorporated in DS2 - in the same location where naproxen is bound in ESA. The second diclofenac molecule is located at the entrance to the interface between subdomains IIIA and IIIB, where HSA binds oxyphenbutazone and iophenoxic acid.

The diffraction data collected for numerous complexes of ESA with inflammatory drugs allowed us to conclude that this protein has very specific binding sites. Characterization of the complexity of this transporter is essential for overall albumin research because it highlights the similarities and differences in comparison to serum albumins from other species.

Literature

- [1] J. Ghuman, *et al.*, *J. Mol. Biol.*, **353** (2005), 38–52.
- [2] S. Lejon, *et al.*, *Acta Cryst.*, **F64** (2008), 64–69.
- [3] D. C. Carter, and J. X. Ho, *Advan. Protein Chem.*, **45** (1994), 152-203.

WYKORZYSTANIE TECHNIKI MAŁOKĄTOWEGO ROPRASZANIA PROMIENIOWANIA SYNCHROTRONOWEGO DO BADANIA BIAŁEK O STRUKTURZE DYNAMICZNEJ

Maciej Kozak

*Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama
Mickiewicza, ul Umultowska 85, 61-614 Poznań*

Małokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (SAXS) wraz z powszechnym dostępem do źródeł synchrotronowych pozwala na szybkie i efektywne eksperymenty na coraz mniejszych próbkach (o objętościach rzędu nl). Technika SAXS staje się obecnie ważnym narzędziem w badaniach struktury tych białek, dla których z uwagi na ich specyficzne właściwości (trudność w produkcji i oczyszczaniu, glikozylacja, struktura wielodomenowa, obecność elementów nieuporządkowanych czy struktura dynamiczna) uzyskanie kryształów do badań dyfrakcyjnych jest bardzo trudne lub wręcz niemożliwe. Wiele z tych białek pełni w żywych komórkach istotne role (sygnałne, transportowe, enzymatyczne itp.), stąd też poznanie ich struktury, nawet niskorozdzielczej, jest niezwykle ważne.

W chwili obecnej rozwinęły się liczne metody obliczeniowe pozwalające nie tylko na porównywanie i weryfikacje struktur krystalicznych białek w oparciu o dane rozpraszania małokątowego w roztworze, ale możliwa jest także niezależna rekonstrukcja niskorozdzielczej struktury tych makromolekuł w roztworze na podstawie danych SAXS. Co więcej, możliwe jest też uzupełnianie nieuporządkowanych w kryształach fragmentów struktury białek (nieuporządkowane pętle, łączniki międziodomenowe) w oparciu o dane rozpraszania w roztworze [1,2]. Osobnym i niezwykle ważnym dla biologii strukturalnej aspektem jest również rozwój narzędzi bioinformatycznych pozwalających na przewidywanie struktury białek przy wsparciu danych SAXS [3].

W trakcie wykładu omówione zostaną przykłady zastosowań w analizie strukturalnej białek kombinacji techniki małokątowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego, biokrytalografii i technik bioinformatycznych oraz zilustrowane zostaną wyniki badań struktury w roztworze szeregu białek roślinnych o strukturze dynamicznej oraz wybranych białek ludzkich.

Niniejsze badania wykonane zostały dzięki wsparciu finansowemu w ramach projektu MNiSW (N N202 127237).

Literatura

- [1] H. D. Mertens, D.I. Svergun, *J Struct Biol.* **172** (2010) 128.
- [2] P. Bernadó, D.I. Svergun, *Mol Biosyst.* **8** (2012) 151.
- [3] M. A. dos Reis, R. Aparicio, Y. Zhang, *Biophys J.* **101** (2011) 2770.

ATOMIC POLARIZABILITIES FROM ELECTRON DENSITY STUDIES

Anna Krawczuk-Pantula¹, Piero Macchi², Katarzyna Stadnicka¹

¹*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland*

²*Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern, Switzerland*

Electric polarizability of a molecule has long been used to predict and understand chemical reactivity, intermolecular interactions and some physical properties of materials. It is possible to describe every molecular polarizability in terms of atomic contributions using QTAIM theory by Bader [1]. According to QTAIM theory each atomic contribution can be expressed as a sum of *atomic polarization* $\mu_p(\Omega)$ and *charge transfer* $\mu_c(\Omega)$ contributions. $\mu_p(\Omega)$ comes from the integration of the dipolar density function $\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})$ inside the atomic basin Ω . On the other hand, $\mu_c(\Omega)$ includes the weighted translation charge, moved from the atom center to all the related bond critical points (BCP) and its sign and value strongly depend on the nature and number of bonded groups to the selected atom.

Here we present the attempt to calculate atomic polarizabilities with recently developed program PolaBer [2]. The routine uses the results of QTAIM partitioning of theoretical or experimental electron densities, integrated with other software like AIMAll [3] or XD2006 [4]. Since the atomic surfaces defined by the electron density distribution are dependent on the electric field, atomic polarizability tensors are represented by the change in the X, Y and Z components of the atomic dipole moment divided by the change in the applied external electric field along X, Y and Z axes. So obtained atomic polarizability tensors may be non-symmetric. However, tensor symmetrization, as recommended by Nye [5], produces a set of new atomic polarizability tensors that are symmetric and reconstruct very accurately the total molecular polarizability comparing to molecular polarizability derived from analytical double derivative of the energy respect to the field.

References

- [1] R.F.W. Bader *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, UK, **1990**.
- [2] A. Krawczuk-Pantula, D. Pérez, K. Stadnicka, P. Macchi, *Trans. Amer. Cryst. Ass.* (2011) 1-25.
- [3] Keith, T.A. *AIMAll* Version 11.10.16, aim.tkgristmill.com, **2011**.
- [4] A. Volkov, P. Macchi, L.J. Farrugia, C. Gatti, P.R. Mallinson, T. Richter and T. Koritsanszky (2006). *XD2006 - a computer program for multipole refinement, topological analysis and evaluation of intermolecular energies from experimental and theoretical structure factor*.
- [5] Nye, J.F. *Physical properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*, Oxford University Press, **1985**.

BADANIA ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ DIOPSYDU $\text{CaMg}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Si}_2\text{O}_6$

Marcin Stachowicz¹, Maura Malińska¹, Jan Parafiniuk², Krzysztof Woźniak¹

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski*

²*Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski*

Efektom współpracy na polu łączącym wiedzę geologiczną, dostęp do często unikatowych okazów minerałów, ze znajomością zaawansowanych technik pomiarowych z wykorzystaniem dyfraktometru monokrystalicznego są eksperymentalne badania gęstości elektronowej minerałów, wsparte obliczeniami teoretycznymi dla układów periodycznych.

Zaprezentowane zostaną wyniki dotyczące diopsydu, krzemianu łańcuchowego należącego do grupy piroksenów. Zbadany kryształ domieszkowany jest w dwudziestu pięciu procentach żelazem dzielącym jedną pozycję z magnezem w sieci krystalicznej. Należy on zatem do szeregu diopsyd ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) – hedenbergit ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$).

Krzemiany w strukturze krystalicznej układają się w równoległe do siebie łańcuchy, w których tetraedry łączą się wierzchołkowo.

Analiza topologiczna wiązań [1] wykazała jonowy charakter wiązań Si-O. Gęstość elektronowa ($\rho(r)$) oraz Laplasian gęstości elektronowej ($\Delta^2(\rho(r))$) punktów krytycznych wiązań (BCP) pomiędzy Si1 – O1, Si1 – O2 oraz Si1 – O3 są przedstawione w tabeli poniżej:

BCP	Si ₁ -O ₁	Si ₁ -O ₂	Si ₁ -O ₃
$\rho(r)$	0.99(2)	1.20(3)	1.30(2)
$\Delta^2(\rho(r))$	8.60(6)	0.93(8)	9.67(7)

Tlen O1 współdzieli wierzchołki w stykających się tetraedrach. Analiza punktów krytycznych wiązań wykazuje, że jest to najsłabsze wiązanie wewnątrz krzemianu.

Dane eksperymentalne zostały zestawione z modelem otrzymanym teoretycznie z obliczeń periodycznych dla dwóch skrajnych przypadków szeregu diopsyd-hedenbergit. Obliczenia wykonano w programie Crystal09 [2]. Wpływ domieszkowania żelazem w badanym kryształcie został porównany z modelem gęstości elektronowej otrzymanym z eksperymentu na czystym diopsydzie Y6 [3].

Analiza gęstości elektronowych oznaczona za pomocą modelu multipolowego [4] daje możliwość głębszego zrozumienia oddziaływań międzyatomowych, właściwości wiązań w tym oraz innych minerałach.

Literatura

- [1] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory* (1994)
- [2] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, C. M. Zicovich-Wilson, *Z. Kristallogr.* 220 (2005) 571-573
- [3] R. Bianchi, A. Forni, R. Oberti, *Phys Chem Minerals* 32 (2005) 638–645
- [4] N. K Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* A34 (1978) 909-921

INTERRELATION AMONG GRAPH-SET DESCRIPTORS

Marek Daszkiewicz

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

The hydrogen bonding patterns can be described on the basis of the graph-set approach [1]. Individual hydrogen bonds can be described by a *finite* graph-set, F [2]. Since a set of individual hydrogen bonds create the hydrogen bonding pattern, these individuals can be described independently by the graph-set descriptors. The descriptors can be added to each other resulting in a descriptor of the pattern. For the finite pattern, the algebraic equation based on the graph-set descriptors is:

$$G_d^a(n) = \sum_{i=1}^m F_{d_i}^{a_i}(n_i) - (m-1)F_1^1(2), \text{ where } G = \{F\}.$$

In the case of the ring and chain patterns which always create a *closed* graph-set from the topological point of view – the end is connected with the beginning. Therefore the equation is different.

$$G_d^a(n) = \sum_{i=1}^m F_{d_i}^{a_i}(n_i) - mF_1^1(2), \text{ where } G = \{C, R\}.$$

Figure 1 shows the example chain pattern constructed by the water molecule and the selenate anion, $C_2^2(6) = F_2^2(5) + F_2^2(5) - 2F_1^1(2)$.

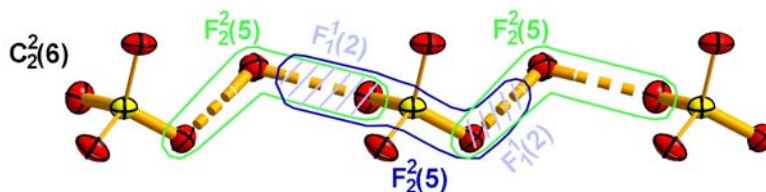


Figure 1. The chain pattern, $C_2^2(6)$.

Let us now consider an isolated molecule where a simple atomic path runs through the molecule from one acceptor/donor atom to another one. A three-atomic path H–O–H and two two-atomic paths H–O are found in a water molecule. Now, all the atomic paths can be described by *elementary* graph-sets, $E_d^a(n)$. In the $E_d^a(n)$ symbol, a and d are associated with the number of acceptors and donors located only at both ends of atomic path respectively. So, they do not define the total number of acceptors and donors located in the whole path and thus $(a, d) = \{0, 1, 2\}$. As a consequence of this definition, the $E_d^a(n)$ is a two-node graph-set and the following graph-sets can be found in each molecule $\{E_0^1(1), E_1^0(1), E_0^2(n), E_2^0(n), E_1^1(n)\}$. For instance, three-atomic path H–O–H and the two two-atomic path H–O are described by *elementary* graph-sets $E_2^0(3)$ and two $E_1^1(2)$, respectively. Overall, each and every molecule can be described in that manner. Thus, since the hydrogen bonding pattern can be considered as an ordered molecular assembly, the proper *elementary* graph-set descriptor, $E_d^a(n)$, associated with the molecules can be utilized to obtain a descriptor of hydrogen bonding patterns. Figure 2 shows the relation among the finite graph-set descriptors (a) and elementary graph-set descriptors (b) in the complex hydrogen-bonding pattern.

R-9

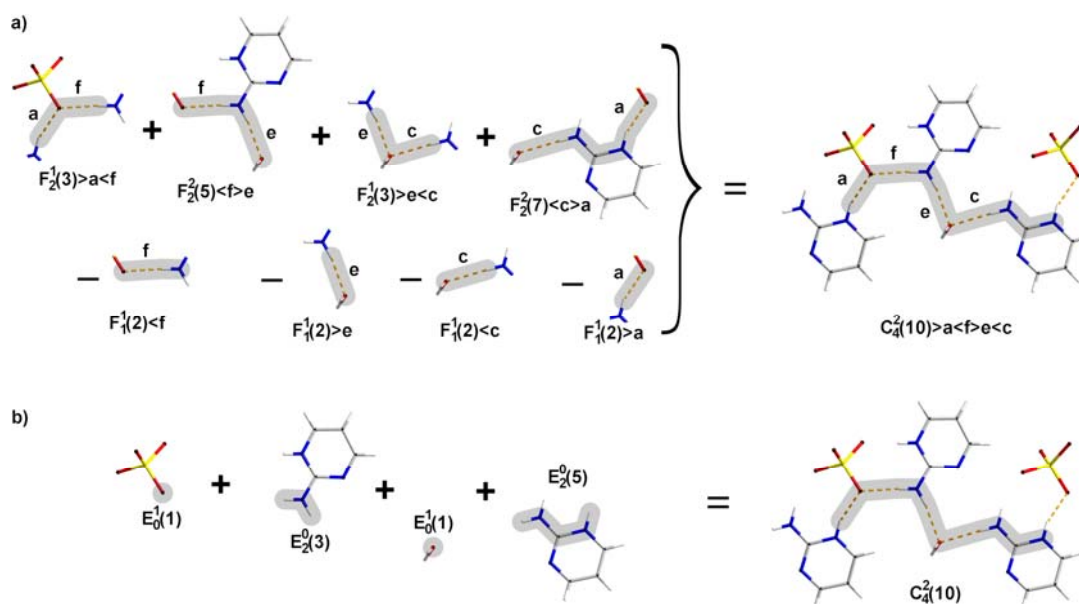
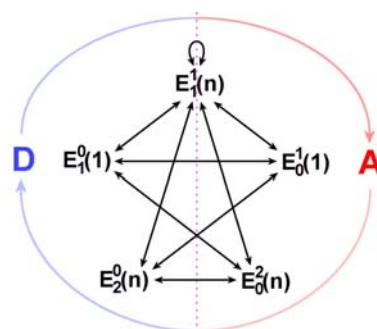


Figure 2. Interration among the graph-set descriptors in the chain pattern, $C_4^2(10)$. Direction of the hydrogen bond is marked by > and < symbols.

In summary, a set of molecular graph-sets can be found in each molecule $G_i = \{E_0^1(1), E_0^1(1), E_0^2(n), E_0^2(n), E_1^1(n)\}$, where i is the number of interacting molecules. If many molecules interact with each other resulting in a chain or ring pattern, then the symbols of the molecular graph-sets can be added to each other alternatively moving along the arrows from D(onor) to A(cceptor) area presented in Scheme 1.



Scheme 1.

To obtain a descriptor of a chain or a ring pattern the last added *elementary* graph-set must be connected with the first one. Otherwise, a *finite* graph-set is constructed. As a consequence of the movement among the elementary graph-sets shown in Scheme 3, it can be observed that the resultant descriptor of a chain or a ring pattern $\{C_d^a(n), R_d^a(n)\}$ always possesses the following feature:

$$|a - d| \leq \begin{cases} \frac{i}{2}, & \text{for even } i \\ \frac{i-1}{2}, & \text{for odd } i \end{cases}$$

References

- [1] M.C. Etter MC, J.C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Cryst.* **B46** (1990) 256.
- [2] M. Daszkiewicz, *Struct. Chem.* **23** (2012) 307.

WPLYW PRZEJŚĆ SPINOWYCH NA ZMIANĘ STRUKTURY KRYSTALICZNEJ W ZWIĄZKACH KOMPLEKSOWYCH ŻELAZA (II)

Joachim Kusz

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

Związki kompleksowe żelaza(II) z przejściami spinowymi cieszą się bardzo dużym zainteresowaniem ze względu na ich potencjalne zastosowania w mikroelektronice jako pamięci molekularne, przełączniki molekularne, czujniki temperatury oraz jako wyświetlacze danych i środki kontrastowe przy obrazowaniu metodą rezonansu magnetycznego.

Przejściu spinowemu towarzyszą takie efekty jak zmiana własności magnetycznych (przejście paramagnetyk-diamagnetyk), optycznych (zmiana koloru) oraz skokowa zmiana długości wiązań Fe-ligand. Przełączanie stanu spinowego może być dokonane poprzez zmianę temperatury, ciśnienia czy też za pomocą światła.

Cechą charakterystyczną układu, który może być zastosowany jako pamięć molekularna lub mikroprzełącznik jest bistabilność. Oznacza to, że zmiana koloru oraz zmiana własności magnetycznych układu podczas przejścia spinowego może być wykorzystana w elektronice molekularnej do binarnego kodowania informacji tj. każdemu z dwóch stanów można przypisać określoną wartość binarną „0” lub „1” [1].

Podstawową metodą badań przejść spinowych są badania magnetyczne. Jednak w przypadku związków kompleksowych żelaza najdokładniejsze informacje o stanie spinowym można uzyskać przy pomocy spektroskopii ^{57}Fe Mössbauera. Również metody dyfrakcyjne doskonale nadają się do prześledzenia mechanizmu i rodzaju przejścia spinowego, a także wpływu zmiany parametrów chromoforu FeN_6 na zmiany strukturalne w drugiej sferze koordynacyjnej. Efektywna propagacja zaburzenia sieci kryształu prowadzi do zjawisk kooperatywnych, w tym wystąpienia bistabilności spinowej układu, będącej podstawą potencjalnego zastosowania tych układów w elektronice molekularnej. Jest to szczególnie ważne, ponieważ dla praktycznego zastosowania związków kompleksowych z przejściami spinowymi w mikroelektronice ważne są dwa aspekty: obecność histerezy oraz zdolność molekuł do zmiany stanu spinowego pod wpływem naświetlania światłem laserowym (efekt LIESST).

W prezentowanych związkach kompleksowych, ważną rolę w oddziaływaniach kooperatywnych odgrywają wiązania wodorowe [2] oraz strukturalne przejścia fazowe towarzyszące przejściom spinowym [3,4].

Literatura

- [1] P. Güttlich, H.A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **233**, **234**, **235** (2004)
- [2] J. Kusz, M. Zubko, A. Fitch, P. Güttlich, *Zeitschrift für Kristallographie*, **226** (2011) 576
- [3] J. Kusz, M. Zubko, R. B. Neder, P. Güttlich, *Acta Cryst.*, **B68** (2012) 40
- [4] J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek *Chemistry – A European Journal*, **17** (2011) 6807

ROLA FAZY C-S-H NA WYTRZYMAŁOŚĆ I TRWAŁOŚĆ BETONU

Kamila Zdrodowska¹, Tomasz Zachariasz²

¹*Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska
42-200 Częstochowa, ul. Armii Krajowej 19*

²*Wydział Inżynierii Lądowej, Politechnika Krakowska, 31-155 Kraków,
ul. Warszawska 24, Studenckie Koło Naukowe Materiałów Budowlanych
i Technologii Betonu*

Obecnie beton można zaliczyć do jednych z najbardziej popularnych materiałów budowlanych. Czynniki wpływające na tak szerokie zastosowanie to łatwość kształtowania jego formy, brak ograniczeń, co do wielkości wykonywanych elementów konstrukcyjnych oraz możliwość dostosowania cech wytrzymałościowych i trwałości, do warunków eksploatacji. Zastosowanie betonu jest przede wszystkim do pełnienia funkcji konstrukcyjnych, szczególnie w elementach żelbetonowych lub strunobetonowych jak również funkcji konstrukcyjno – izolacyjnych i izolacyjnych. Istotnym elementem wpływającym na atrakcyjność tego materiału jest możliwość wykorzystania w jego produkcji lokalnie dostępnych surowców [1,2].

Beton to materiał otrzymany przez zmieszanie cementu, drobnego i grubego kruszywa oraz wody i ewentualnie dodatków mineralnych lub domieszek. Materiał ten powstaje na skutek procesów hydratacji zwanego w nim cementu. Aby wykonać mocny trwały beton należy ściśle i bezwzględnie przestrzegać założonych w recepturze proporcji, a także właściwie wymieszać składniki [1,2].

Zasadniczą fazą wpływającą na modelowanie właściwości wytrzymałościowe jak i na trwałość betonu jest faza C-S-H. Natychmiast po dodaniu wody do cementu i pozostałych składników, mieszanka betonowa zaczyna twardnieć. Jest to spowodowane właściwościami hydraulicznymi cementu, co oznacza, że wiążą i twardnieją pod wpływem wody i w wodzie. Proces powstawania fazy C-S-H wynika z reakcji chemicznej, która zachodzi przy udziale wody, powstaje między innymi z ziaren cementu uwodnione krzemiany i glinokrzemiany wapnia. C-S-H w zaczynie cementowym tworzy więźbę nanocząstek, a oddziaływania przyciągające pomiędzy nimi są wynikiem sił Van der Waalsa oraz wiązań jonowych, spowodowanych przez podwójne warstwy elektryczne [1,2,3].

Celem pracy jest określenie szczegółowo roli fazy C-S-H na wytrzymałość i trwałość betonu. Autorzy powołują się na liczne źródła literaturowe w tej tematyce, a także na badania własne.

Literatura

- [1] M. Gawlicki, W. Pichór, E. Brylska, W. Brylicki, A. Łagosz, W. Nocuń – Wczelik, M. Petri, Z. Pytel, W. Roszczynialski, J. Stolecki, G. Malata: „Materiały budowlane podstawy technologii i metody badań” AGH Uczelniane Wydawnictwo Naukowe – Dydaktyczne Kraków 2008.
- [2] A. Bobrowski, M. Gawlicki, A. Łagosz, W. Nocuń – Wczelik: „Cement metody badań. Wybrane Kierunki stosowania” AGH Wydawnictwo Kraków 2010.
- [3] A. Nonat: „C-S-H i właściwości betonu” Cement Wapno Beton 2010, R. 15/77, nr 6, s. 315-326.

„DOPALACZE”: PLAGA XXI WIEKU

Jan K. Maurin, Agata Błażewicz, Piotr Baran, Anna Sołoducha, Adam Mazurek

Narodowy Instytut Leków, ul. Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa

Od 2008 roku zanotowano w Polsce pojawianie się produktów zwanych popularnie „dopalaczami”, a będących w rzeczywistości nowymi, syntetycznymi narkotykami. Zanotowane zjawiska ciężkich zatruc połączonych z hospitalizacjami, a nawet zgonów związanych z użyciem takich substancji jak mefedron spowodowało szeroką kampanię medialną w roku 2009 i 2010 doprowadzając do akcji likwidacji punktów sprzedaży tzw. produktów kolekcjonerskich zawierających groźne substancje, oraz późniejszych zmian legislacyjnych w Ustawie o przeciwdziałaniu narkomanii.

Działanie substancji psychoaktywnych a więc i „dopalaczy” polega na sterowaniu liczbą neuroprzebieżników, głównie dopaminy i serotoniny w szczelinie synaptycznej. Można wyróżnić trzy mechanizmy: hamowanie wychwytu zwrotnego neuroprzebieżników, stymulacja wzmożonego uwalniania neuroprzebieżników do szczeliny synaptycznej oraz inhibicję monoaminooksydazy.

Syntetyczne substancje narkotyczne należą do trzech zasadniczych grup związków chemicznych: pochodnych amfetaminy, mefedronu, butylonu oraz analogi tetrahydrokanabinolu.

W roku 2010 w Narodowym Instytucie Leków przebadano ponad 3700 produktów skonfiskowanych przez Państwową Inspekcję Sanitarną – około 90% wszystkich zatrzymanych produktów. Ze względu na to, że w większości były to produkty zawierające różne mieszanki związków, jak i to, że w związku z uaktualnianiem list substancji „kontrolowanych” podlegających Ustawie o przeciwdziałaniu narkomanii na rynku pojawiały się ciągle nowe pochodne konieczne było stosowanie komplementarnych metod analizy: LC-MS/MS, NMR oraz metod rentgenowskich. Lista nowych substancji zidentyfikowanych podczas badań obejmuje 90 związków w tym około 60 psychoaktywnych.

Główny problem z nowymi narkotykami polega na braku danych o ich aktywności, neurotoksyczności, dawkach uzależniających i danych o wielkości przedziału pomiędzy dawką skuteczną i dawką letalną.

Chociaż szczyt zainteresowań medialnych minął w 2010 roku, to problem syntetycznych narkotyków nie zniknął w Polsce i nadal są one sprzedawane zarówno w Internecie, jak i sklepach. Źródło pochodzenia bywa zarówno rodzime, jak również są one importowane przez osoby prywatne np. z Chin.

R-13

ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

Marcus J. Winter

*Agilent Technologies UK Ltd.
10 Mead Road, Oxford Industrial Park,
Yarnton, Oxfordshire, OX5 1QU, U.K.
e-mail: marcus.winter@agilent.com*

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

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

In parallel with X-ray source breakthroughs, CCD area detector technology has been considerably improved: for instance with the Eos and Atlas CCD detectors. The Eos is the highest sensitivity CCD detector which is commercially available – with a gain of 330 electrons per Mo photon, rapid read-out and 18-bit dynamic range. The signal/noise performance for the Eos and Atlas CCD area detectors is considerably beyond the performance available from the use of CMOS technology detectors: most especially for ‘home laboratory’ data-collection applications.

The benefits of these developments in X-ray source and detector technologies will be illustrated through a number of applications across chemical, physical, biological and materials science crystallography. As a further valuable assistance to the crystallographer, the PX Scanner has been established: this is for the evaluation of the X-ray diffraction properties of crystals directly in situ in crystallisation plates – whilst the (putative) crystals are still growing in their mother liquor. A range of applications of the PX Scanner system will be described.

R-14

DYFRAKTOMETRY PROSZKOWE I MONOKRYSTALICZNE FIRMY RIGAKU - NOWOŚCI

Tadeusz Glenc¹, Uwe Preckwinkel²

¹*Testchem, ul. Niepodległości 82d, 44-370 Pszów*

²*Rigaku Europe SE, Gross-Berliner Damm 15, 12487 Berlin*

Przedstawione zostaną najnowsze informacje dotyczące dyfraktometrów proszkowych i monokrystalicznych oferowanych przez firmę Rigaku(Japonia).

Nowym, ciekawym produktem jest mały dyfraktometr proszkowy Miniflex piątej generacji. Pod nazwą Miniflex 300/600 kryją się dwie wersje tego urządzenia o mocy generatorów, odpowiednio, 300 i 600 W. Miniflex w wersji 600 z nowym, unowocześnionym licznikiem paskowym stanowi poważną konkurencję dla dużych, tradycyjnych systemów. Zastosowane modułowe oprogramowanie Rigaku PDXL do obróbki danych jest w przypadku dyfraktometru Miniflex identyczne jak dla dużych dyfraktometrów.

W identycznej obudowie jak nowy Miniflex, firma Rigaku proponuje dyfraktometr monokrystaliczny do małych cząsteczek o nazwie XtaLab. I w tym przypadku, małe wymiary urządzenia nie wykluczają dobrych parametrów tego dyfraktometru.

Obrotowa anoda jest unikalnym produktem firmy Rigaku. Sztandarowym wyrobem Rigaku z taką anodą jest proszkowy dyfraktometr SmartLab z anodą o mocy 9 kW. W tym przypadku rozszerzono ofertę o anody z innych materiałów niż miedź. Pojawiły się też nowe przystawki rozszerzające możliwości dyfraktometru SmartLab. Nowości w tym przypadku, to :

- nowa wersja licznika D/tex Ultra HE optymalnego dla wysokoenergetycznego promieniowania Mo lub Ag,
- monochromator Johanssona dla molibdenu,
- przystawka USAXS rozszerzająca o rząd zakres pomiarów rozproszenia kąтового,
- kamera Gandolfiego z licznikiem 2D Pilatus

Rigaku pozostaje liderem z punktu widzenia innowacyjności w dziedzinie dyfrakcji rentgenowskiej.

R-15

SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING (SAXS)

Szymon Stolarek

*Panalytical B.V. Spółka z o.o.
Oddział w Polsce, ul. Patriotów 303, 04-767 Warszawa*

Nanoscaled materials are becoming increasingly important in various applications such as coatings, paints, cosmetics, ceramics, polymers, catalysis and drug delivery. Even at relatively low concentration such additives may be highly effective in delivering significant improvements in the desired field of application. The properties and performance characteristics of nanoparticles are to a large extent determined by their size distribution, specific surface area, and degree of dispersion. Similarly, with porous materials containing nanosized pores, as used e. g. in delivery systems, separation processes or catalysis, the pore size distribution and specific surface area are key quality parameters. It is thus essential to control and quality these aforementioned properties.

With most available experimental methods this task becomes increasingly challenging with decreasing size below 100 nm. X-rays having a wavelength of the order of 1 Å are widely used in diffraction experiments for the analysis of crystalline materials with atomic resolution. Powder diffraction allows for qualitative and quantitative analysis of crystalline phases, as well as for the determination of crystallite size. When extending such wide-angle X-ray diffraction (XRD, WAXS) measurements down to very small angles, one is probing the electron density distribution on increasingly larger length scales in the range of nanometers. The small-angle X-ray scattering (SAXS) technique [1-2] is thus ideally suited for the structural characterization of nanoscaled materials, and among others, allows for nanoparticle and pore size analysis and specific surface area determination. It is important to note that crystallite size and particle size are usually not the same. XRD and SAXS thus yield complementary structural information.

Setups for SAXS measurements require a narrow, highly collimated and intense X-ray beam, the effective suppression of any parasitic scattering, and detector with a high linearity range. The objective is to measure the scattered intensities in the immediate vicinity of direct beam, typically down to 0.1° and below. The smallest accessible scattering angle determines the upper limit of the structural feature size (e. g. particle diameter) that can be studied.

A multi-purpose X-ray diffractometer platform (Empyrean, PANalytical), which can be configured for a variety of applications by choosing the optimal combination of optical modules, sample stages and detectors, was used. Typical applications on this platform range from the identification of unknown crystalline phases and quantification of mixtures, to the determination of residual stress and preferred orientation of crystallites in bulk materials as well as thin films. It may also be configured for computed X-ray tomography. The system makes use of pre-aligned fast interchangeable X-ray (PreFix) modules. Thus there is no need for realignment when changing between different setups.

R-15



Figure 1: Schematics and photographs of experimental SAXS setup:
1: X-Ray tube. 2: beam defining slits and X-ray mirror, 3: sample stage, 4: anti-scatter slit and detector



Figure 2: Practical examples of sample preparations (powder, solid sample and liquid sample)

SAXS is a versatile technique that is complementary to XRD. It allows to analyze monoparticle size distributions and nano-structures in powders, liquids and solids materials. High quality SAXS data can be obtained on a multi-purpose X-ray diffractometer platform, with limited additional investment.

Literature

- [1] O. Glatter, O. Kratky, *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London (1982).
- [2] L. A. Feigin, D. I. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, New York (1987).

EXPERIMENTAL ELECTRON DENSITY OF COPPER BARBITURATE TRIHYDRATE - A QUESTION OF DIFFRACTOMETER CHOICE

Marlena Gryl¹, Mikio Yamasaki², Akihito Yamano², Katarzyna Stadnicka¹

¹*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland*

²*Application Laboratory Rigaku Corporation, Tokio, Japan*

Rapid evolution of science and technology made it necessary to screen for the effective solutions in X-ray diffraction. Among the available experiments involving X-ray diffraction on single crystals there are experimental electron density studies, which provide a means for the evaluation of inter- and intramolecular interactions. Defining the interactions is essential to control self-assembly of the molecular building blocks and to allow the understanding structure-property relationships.

Organic materials modified with inorganic components are known to be efficient NLO (non-linear optical) materials as they possess high response and appropriate mechanical and optical resistance. Recently it was found that barbituric acid molecule can be considered as an effective component in crystal engineering of materials with prospective NLO properties [1,2]. Copper barbiturate trihydrate (I) is a promising NLO material of an mm2 crystal class [3].

In this study we present the analysis of experimental electron density and its topological properties (using XD2006 package [4]) for the crystals of (I). Four sets of data were collected in order to compare and analyze results obtained using different single crystal diffractometers: VariMax with RAPID detector (IP system) and VariMax with Saturn detector (CCD system) from Rigaku in comparison to Supernova from Agilent (CCD Atlas system) and Nonius KappaCCD. The quality of the obtained data is important to reveal distinct topological features of structures, to examine the specific hydrogen bond patterns and, in case of (I), to discover the origin of the displacement of electron density towards specific mesomeric form of the barbituric acid molecule. In the context of those requirements data quality will be discussed considering: the resolution, data completeness, total measurement time, data processing features etc.

Literature

- [1] K. Kondo, N. Fukutome, N. Ohnishi, H. Aso *J. Appl. Phys.* (1991) 30: 3419.
- [2] M. Gryl, A. Krawczuk, K. Stadnicka, (2008), *Acta Cryst.* **B64**, 623.
- [3] M. Gryl, PhD Thesis, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków 2011.
- [4] A. Volkov, P. Macchi, L.J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, XD2006 - A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors; 2006.

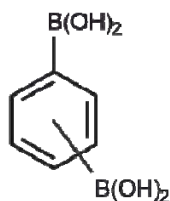
KWASY DIBORONOWE W INŻYNIERII KRYSTALICZNEJ

**Krzysztof Durka^a, Katarzyna Jarzemska^b, Radosław Kamiński^b,
Sergiusz Luliński^a, Janusz Serwatowski^a, Krzysztof Woźniak^b**

^aWydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, Noakowskiego 3

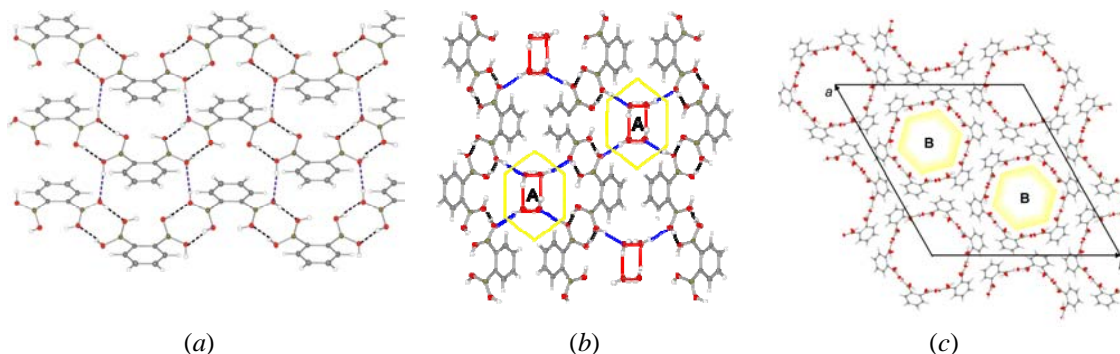
^bWydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Pasteura 1

e-mail: kdurka@gmail.com



Kwasy diboronowe są stosunkowo mało poznaną klasą związków organicznych. Ich rosnące znaczenie wynika z możliwości zastosowania ich w reakcjach polimeryzacji i polikondensacji do tworzenia materiałów o właściwościach przewodzących lub porowatych (COF) [2]. Poza tym same kwasy budzą zainteresowanie ze strony inżynierii krystalicznej ze względu na ciekawe możliwości tworzenia kokryształów oraz struktur porowatych (HOF – *Hydrogen-bonded Organic Framework*) [2].

W niniejszym komunikacie zostaną zaprezentowane ostatnie wyniki prac nad syntezą i badaniami strukturalnymi kwasów diboronowych. Szczególnie nacisk zostanie położony na analizę strukturalną trzech form kwasu 1,2-fenylenodiboronowego (rysunek 1), z których jedna ma wbudowaną wodę w postaci jednowymiarowych wstęg, zaś druga jest porowata i posiada architekturę nanorurki. Kolejnym istotnym pochodne fluorowe kwasu 1,4-fenylenodiboronowego, omówiony zostanie aspekt wpływu „organicznego fluoru” na energię i właściwości sieci.



Rysunek 1. Trzy struktury pseudopolimorficzne kwasu 1,2-fenylenodiboronowego – struktura gęsto upakowana (a), struktura z 1-wymiarowymi wstęgami wody, (c) struktura nanorurkowa.

Wyniki są wsparte obliczeniami *ab initio* przeprowadzonych zarówno dla pojedynczych molekuł, jak i dla wybranych motywów strukturalnych oraz obliczenia periodyczne przy użyciu programów *CRYSTAL09* i *PIXEL*. Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/N/ST5/05592.

Literatura

- [1] Furukawa, H.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8875.
[2] Fournier, J.-H.; Maris, T.; Wuest, J. D.; Guo, W.; Galoppini, E., *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1002.

R-18

DAN SHECHTMAN – NAGRODA NOBLA ZA ODKRYCIE KWAZIKRYSTAŁÓW

Janusz Wolny

AGH w Krakowie, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Nagroda Nobla z chemii w roku 2011 została przyznana za odkrycie kwazikryształów, którego dokonał Dan Shechtman (Technion, Haifa, Izrael) blisko trzydzieści lat temu. W latach 1981-82 dr Shechtman przebywał na urlopie naukowym (tzw. sabbatical) w US National Bureau of Standards (NBS, obecnie NIST), gdzie rozwijał opracowaną przez siebie technikę badania proszkowych próbek stopów metalicznych. Jego zainteresowanie ukierunkowane było na tworzenie nowych stopów z wykorzystaniem metody szybkiego chłodzenia. Początkowo badał stopy z układu aluminium-żelazo, a następnie aluminium-mangan. Odkrycia kwazikryształów dokonał przypadkowo w dniu 8 kwietnia 1982 roku, obserwując obrazy powstające w wyniku dyfrakcji i interferencji elektronów na mikroziarnach stopu Al_6Mn . Zaobserwował wyraźne piki dyfrakcyjne, świadczące o dalekozasięgowym uporządkowaniu atomowym, jednak tworzące obraz o symetrii dziesięciokrotnej.

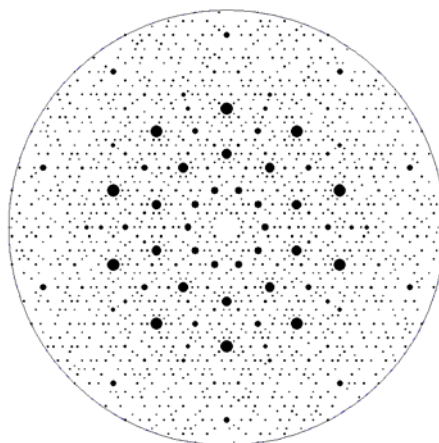


Rys. 1. Dan Shechtman po odebraniu Nagrody Nobla z chemii (10 grudnia 2011 r.)

Jest powszechnie wiadomym, że periodyczne układy krystaliczne mogą mieć tylko niektóre osie symetrii, a mianowicie 1, 2, 3, 4 i 6-cio krotne. I tak, układy periodyczne nie mają symetrii pięciokrotnej. W przypadku dyfrakcji dochodzi jeszcze

R-18

dotaddkowy element symetrii jakim jest inwersja (prawo Friedla), która często prowadzi do obrazów o parzystokrotnych osiach symetrii, co również widział Shechtman w swoim eksperymencie. Po rejestracji „dziwnych” obrazów dyfrakcyjnych Shechtman natychmiast zdał sobie sprawę z tego, że obserwowane przez niego zjawisko łamie reguły klasycznej krystalografii, chyba, że sztucznie utworzymy strukturę z wielu mikrobliźniaków. Przeczucie kierowało go jednak w stronę nieznanych wówczas obiektów strukturalnych, pozbawionych symetrii translacyjnej. Powtarzając wielokrotnie eksperymenty dyfrakcyjne nabrał wewnętrznego przekonania o niezwykłości odkrycia.



Rys. 2. Obraz dyfrakcyjny dla dekadagonalnego kwazikryształu Al-Ni-Co uzyskany przy użyciu promieniowania synchrotronowego.

Ostatecznie kwazikryształy zostały powszechnie zaakceptowane, co potwierdziła w 1991 roku Międzynarodowa Unia Krystalograficzna zmieniając definicję kryształu na następującą: „kryształem nazywamy każde ciało stałe o istotnie dyskretnym obrazie dyfrakcyjnym”. W ramach tej nowej definicji zrezygnowano z periodyczności, a kwazikryształy stały się częścią kryształów. Na podstawie obliczeń modelowych można pokazać, że między wielokrotnymi mikrobliźniakami a idealnymi kwazikryształami istnieje ciągłe przejście fazowe; podobnie zachowuje się opis przejścia struktury kwazikryształicznej do amorficznej.

Shechtman znalazł to czego zabraniała klasyczna krystalografia. Wymóg translacyjnej niezmienniczości układów o dalekozasięgowym uporządkowaniu przestał obowiązywać. Translacyjna niezmienniczość układów uporządkowanych z paradygmatu stała się jedynie wynikiem określonych oddziaływań. Istnieje powszechne przekonanie, że wielu poprzedników Shechtmana zetknęło się z obrazami dyfrakcyjnymi o zabronionej symetrii, jednak ich wyniki zostały głęboko schowane do szuflady i nigdy nie ujrzały światła dziennego. Ich odkrywców, a zarazem potencjalnych noblistów, zgubił brak własnego przekonania co do niezwykłości odkrycia.

We współczesnej literaturze naukowej dominują trzy sposoby opisu struktur kwazikryształicznych [1]: analiza wielowymiarowa, podejście statystyczne (średnia komórka elementarna) i przekrywające się klastry. W przestrzeniach wielowymiarowych przywrócona jest periodyczność struktury. Pozostałe dwa podejścia opisują strukturę kwazikryształu w przestrzeni fizycznej.

Literatura

- [1] J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, R. Strzalka, A. Wnęk. Real space structure factor for different quasicrystals, *Israel Journal of Chemistry* 51 (2011) 1275-1291.

WPLYW WIELKOŚCI ZIAREN NA STRUKTURĘ I WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE ZWIĄZKÓW RMnO_3

V. Dyakonov^{1,2}, A. Szytuła³, S. Baran³, B. Penc³, W. Bażela⁴, R. Duraj⁴, M. Dul⁴,
Ł. Gondek⁵, A. Hoser⁶, J.U. Hoffman⁶, A. Zarzycki⁷

¹ Instytut Fizyki PAN, Warszawa; ² Doniecki Instytut Fizyko-Techniczny UAN, Donieck
³ Instytut Fizyki UJ, Kraków; ⁴ Instytut Fizyki PK, Kraków; ⁵ Wydział Fizyki
i Informatyki Stosowanej AGH, Kraków; ⁶ Helmholtz-Zentrum für Materialien and
Energie, Berlin; ⁷ Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków

W pracy zbadano metodą dyfrakcji promieni X i neutronów oraz metodą magnetometryczną grupę tlenków RMnO_3 , gdzie R = Pr, Nd i Tb o strukturze perowskitu (grupa symetrii Pnma). Powyższe związki są przedmiotem intensywnych badań ze względu na ich intrygujące własności. Szereg związków jest zaliczanych do grupy ferroików. Badania nasze koncentrowały się na zbadaniu wpływu wielkości ziaren na strukturę oraz własności magnetyczne wyżej wymienionych związków.

Związki otrzymane metodą „sol-gel”, a następnie wygrzewane w temperaturach od 800 do 900 °C zbadano metodą dyfrakcji promieniowania X w celu określenia fazowości oraz parametrów ich struktury oraz wielkości ziaren. Wyznaczone parametry nieznacznie różnią się od otrzymanych dla polikrystalicznych odpowiedników. Wielkość ziaren w oparciu o wzór Scherrera określono na kilkadziesiąt nm. Wielkość ich wzrasta ze wzrostem temperatury wygrzewania. Badania własności magnetycznych przeprowadzono mierząc zależność temperaturową, zależność od pola magnetycznego, namagnesowanie oraz podatność magnetyczną. Badane próbki wykazują własności antyferromagnetyczne w niskich temperaturach. Temperatury Néela próbek nanokrystalicznych są niższe niż poli. Również momenty magnetyczne w stanie paramagnetycznym i uporządkowanym są zaniżone w próbkach nano. Dla związku TbMnO_3 przeprowadzono dodatkowo pomiary metodą dyfrakcji neutronów w niskich temperaturach dla próbek nano i referencyjnej polikrystalicznej. Pomiary potwierdziły, że momenty magnetyczne zlokalizowane na jonach Tb^{3+} i Mn^{2+} tworzą uporządkowanie sinusoidalnie modulowane z różnymi wartościami temperatur Néela dla poszczególnych podsieci i różnymi wartościami wektora propagacji $\mathbf{k} = (k_x, 0, 0)$ ($k_x \approx 0.28$ dla Mn i 0.42 dla Tb). W próbkach nano stwierdzono malenie wartości momentu magnetycznego i wzrost wartości k_x . Refleksy braggowskie odpowiadające za uporządkowanie w podsieci Tb ulegają poszerzaniu, co świadczy, że uporządkowanie magnetyczne ma charakter klastrów.

Wnioski:

1. Obserwowane obniżenie wartości momentów magnetycznych sugeruje pojawienia się nieuporządkowanie momentów na powierzchni ziaren.
2. W pracy [1] sugerowana jest następująca zależność między k_x a całkami opisującymi oddziaływanie magnetyczne $\cos(\pi k_x) \sim (2J'' - J')$, gdzie J' całka w płaszczyźnie a-c, a J'' wzdłuż b. Wzrost k_x dla nano sugeruje malenie całek wymiany, co potwierdza malenie temperatury Néela. Powyższy wynik pokazuje, że malenie rozmiarów ziaren wpływa na osłabienie oddziaływań magnetycznych.

Literatura

- [1] H.W. Brinks i inni, Phys. Rev. B63 (2001) 094411.

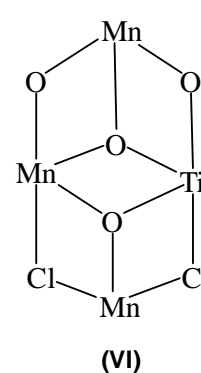
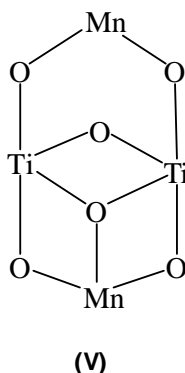
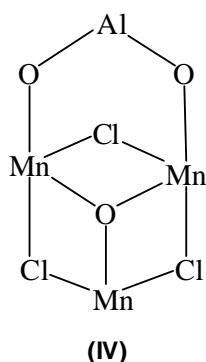
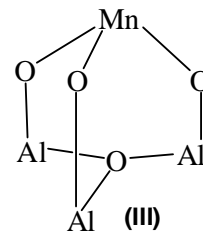
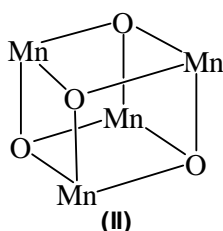
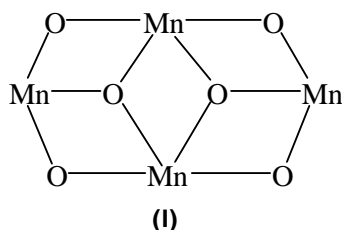
KRYSTALOCHEMIA WIELORDZENIOWYCH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH MANGANU

Lucjan Jerzykiewicz

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

Związki kompleksowe manganu, ze względu na swoje właściwości fizyczne i chemiczne, od wielu lat przyciągają uwagę badaczy z różnych dziedzin nauki. Połączenia te stanowią doskonały obiekt do obserwacji własności magnetycznych na poziomie kwantowym, jak również są one interesującymi układami modelowymi używanymi w opisie przemian zachodzących w procesach biochemicznych.

W niniejszym komunikacie zostaną przedstawione badania strukturalne nowej grupy homo- i bimetalicznych związków manganu stabilizowanych przez funkcjonalizowane ligandy alkoksylowe. Zilustrowana będzie rola chelatujących ligandów O,O'-donorowych w tworzeniu wielordzeniowych związków kompleksowych manganu oraz omówione będą najbardziej charakterystyczne elementy ich budowy (I – VI). Na przykładzie homometalicznych związków kompleksowych manganu (I – II), przedstawione zostaną zależności pomiędzy budową otrzymanych związków, a ich właściwościami magnetycznymi.



Literatura

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

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

BADANIA NOWYCH ZWIĄZKÓW STRONTU Z KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI

M. Grzesiak¹, W. Łasocha^{1,2}, W. Nitek², A. Rafalska-Łasocha²

¹*Instytut Katalizy I Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN,
ul Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska*

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

Nowe związki oparte na bazie metali, bądź klastrów metali połączonych poprzez ligandy organiczne cieszą się zainteresowaniem ze względu na swoje potencjalne zastosowania. W ostatnich latach obserwuje się olbrzymi wzrost badań nad otrzymaniem i wykorzystaniem materiałów typu MOF (metal-organic frameworks), związki te w przyszłości mogą znaleźć zastosowania jako katalizatory, możliwe jest również ich wykorzystanie w procesie separacji czy magazynowania gazów [1].

Znane są związki kwasów karboksylowych takich metali jak Mg, Zn, Fe, Cu oraz Pb, związki tego typu znajdują zastosowanie min. jako inhibitory procesów korozyjnych tych metali [2]. W literaturze można znaleźć również opis podobnych związków tworzonych przez uran [3] i neptun, a podobieństwo do słabo rozpuszczalnych związków wapnia sugeruje, że związki tego typu mogą posłużyć do usuwania jonów metali ciężkich z roztworów.

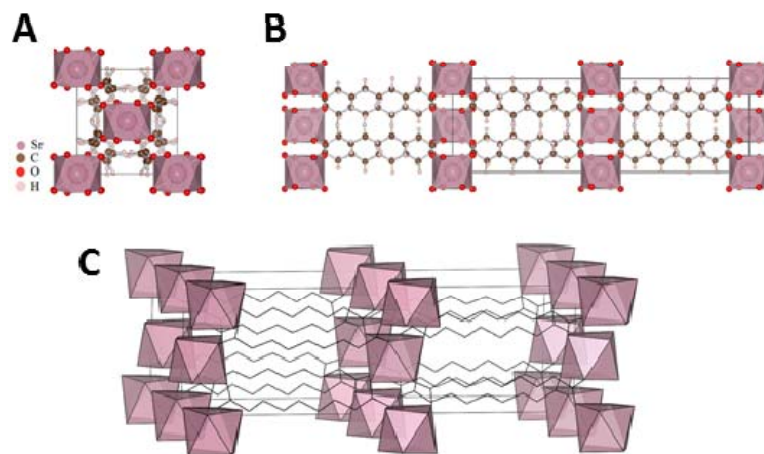
Zainteresowanie solami kwasów dikarboksylowych związane jest z ich potencjalnym zastosowaniem w inżynierii krystalicznej, katalizie czy jako zasobników gazów. Związki te mogą tworzyć materiały warstwowe, trójwymiarowe układy porowate. Dzięki unikalnej strukturze mogą znaleźć zastosowanie podobne do takich związków jak zeolity.

W naszych badaniach zainteresowaliśmy się otrzymaniem nowych soli kwasów dikarboksylowych, o długości łańcucha węglowego od 5 do 12 atomów węgla, z metalami pierwszej i drugiej grupy układu okresowego. Dużą grupę związków uzyskaliśmy wykorzystując bar oraz stront. Struktury związków otrzymano na bazie dyfrakcji monokryształów (Bruker-Nonius κ -CCD) jak i badań proszkowych (X'pert PRO MPD). W przypadku danych z dyfrakcji proszkowej, wskaźnikowanie obrazów dyfrakcyjnych wykonano za pomocą programu PROSZKI [4], rozwiązanie struktury przeprowadzono metodą globalnej optymalizacji z użyciem programu FOX [5], a do udokładnienia struktury metodą Rietvelde wykorzystano program Jana2006 [6].

Struktury związków strontu są bardzo podobne do zbadanych przez nas wcześniej związków barowych [7]. Tworzą one układy warstwowe i trójwymiarowe. Otrzymane sole krystalizują w różnych układach krystalograficznych: trójskośnym, jednoskośnym i rombowym. Parametry sieciowe i grupy przestrzenne otrzymanych związków: **SrC₆H₈O₄** $a=4.4238(3)\text{\AA}$ $b=9.9741(9)\text{\AA}$ $c=4.1848(5)\text{\AA}$ $\alpha=97.970(8)^\circ$ $\beta=97.03(1)^\circ$ $\gamma=97.042(8)^\circ$, SG: *P*-1; **SrC₇H₁₀O₄** $a=8.389(1)\text{\AA}$ $b=24.639(3)\text{\AA}$ $c=4.792(1)\text{\AA}$ $\alpha=90.0^\circ$ $\beta=114.57(1)^\circ$ $\gamma=90.0^\circ$, SG: *C*2/*m*; **SrC₈H₁₂O₄** $a=6.482(2)\text{\AA}$ $b=12.490(4)\text{\AA}$ $c=5.713(3)\text{\AA}$ $\alpha=102.23(4)^\circ$ $\beta=93.67(6)^\circ$ $\gamma=92.21(4)^\circ$, SG: *P*-1; **SrC₉H₁₄O₄** $a=8.4750(2)\text{\AA}$ $b=8.8411(3)\text{\AA}$ $c=28.0506(7)\text{\AA}$ $\alpha=90.0^\circ$ $\beta=90.0^\circ$ $\gamma=90.0^\circ$, SG: *I*222; **SrC₂₄H₄₂O₈** $a=36.041(12)\text{\AA}$ $b=9.371(3)\text{\AA}$ $c=7.931(3)\text{\AA}$ $\alpha=90.0^\circ$ $\beta=90.0^\circ$ $\gamma=90.0^\circ$, SG: *C*cca.

R-21

Ostatni ze zbadanych przez nas związków tworzy sól kwaśną. Związki zostały otrzymane bez środków ukierunkowujących strukturę krystaliczną (template). Wielościany koordynacyjne strontu to dwunastościany (LK=8), większość zbadanych przez nas soli strontowych to sole bezwodne.



Rysunek 1. Struktura związku $\text{SrC}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$: widok wzdłuż osi a (A) i c (B) oraz upakowanie wielościanów koordynacyjnych (C).

Literatura

- [1] Mueller U., Schubert M., Teich F., Puetter H., Schierle-Arndt K. and Pastre J., *J. Mater. Chem.*, 16, 2006, 626–636
- [2] Mesbah A., Aranda L., Steinmetz J., Rocca E., François M., *Solid State Sciences* 13, 2011, 1438–1442
- [3] Borkowski L.A., Cahill Ch.L., *Crystal growth & design* 6 (10), 2006, 2241.
- [4] W. Łasocha and K. Lewiński, *J. Appl. Cryst.*, 1994, 27, 437–438.
- [5] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *J. Appl. Cryst.*, 2002, 35, 734–743
- [6] V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus, (2006). Jana2006, The crystallographic computing system. Institute of Physics, Prague, Czech Republic
- [7] Grzesiak M., Łasocha W., Nitek W., Rafalska-Łasocha A., *Z. Krist.* 2012 (accepted)

Podziękowania:

Badania finansowane ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki (POKL.04.0101-00-434/08-00), korzystano z aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (POIG.02.01.00-12-023/08).

KWAS GLICYRYZYNOWY, JEGO SOLE I KOMPLEKSY Z LEKAMI – SPECYFICZNA AGREGACJA CZĄSTECZKI AMFIFILOWEJ

Ewa Tykarska

*Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Wydział Farmacji,
Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Lukrecja jest jedną z najstarszych roślin leczniczych stosowaną w medycynie już w czasach starożytnych. Jej głównym składnikiem wykazującym dużą aktywność biologiczną jest kwas glicyryzynowy (GA), który w roślinie występuje w postaci mieszaniny soli potasowej, wapniowej i magnezowej.¹ Kwas oraz jego sole posiadają niezwykle właściwości fizyko-chemiczne oraz medyczne.^{2,3} Amfifilowe cząsteczki GA w formie neutralnej i zjonizowanej w wodnych roztworach tworzą micelle, a w wyższych stężeniach żelują. Badania ostatnich lat wykazały, że GA posiada zdolność tworzenia kompleksów z lekami hydrofobowymi zwiększając ich stabilność, biodostępność i rozpuszczalność w wodzie.⁴ Bardzo często obserwowany jest również synergistyczny efekt terapeutyczny.

GA jest saponiną (Fig. 1) zbudowaną z części cukrowej, którą stanowią dwie cząsteczki kwasu glukuronowego (glikon) i terpenoidu (aglikon). Obecność w GA hydrofilowego i hydrofobowego fragmentu sprawia, że oddziaływania pomiędzy cząsteczkami „gospodarza” i „gościa” mogą być różnej natury - oddziaływania hydrofobowe, wiązania wodorowe, a także jonowe w przypadku soli. Badania spektroskopowe⁵ dostarczają pewnych informacji na temat budowy, stechiometrii i stabilności supramolekularnych kompleksów kwasu glicyryzynowego. Nie istnieją jednak dokładne informacje na temat molekularnej struktury tworzonych kompleksów. Sugeruje się powstawanie cyklicznych dimerów GA, które połączone międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi, tworzą hydrofobową kieszeń.⁶ Tak więc powstawanie kompleksów typu „gospodarz-gość” byłoby podobne, jak w przypadku cyklodekstryn. Jednakże amfifilowa budowa cząsteczki sprawia, że GA w wodnych i alkoholowych roztworach może tworzyć micelle. Ponadto zostały wykryte różnego typu agregaty, w których w zależności od stężenia, różna liczba cząsteczek „gościa” może przypadać na cząsteczkę „gospodarza”. Chociaż zainteresowanie aktywnością biologiczną oraz właściwościami fizyko-chemicznymi kwasu glicyryzynowego jest ogromne, brak jest jakichkolwiek doniesień na temat trójwymiarowej struktury tego, tak ważnego z medycznego punktu widzenia, związku.

Celem podjętych badań rentgenograficznych było ustalenie sposobu agregacji neutralnych i zjonizowanych form kwasu glicyryzynowego w stanie krystalicznym. Ze względu na zdolność kwasu glicyryzynowego do modyfikowania właściwości leków, zostały podjęte próby otrzymania kryształów jego kompleksów z lekami zarówno rozpuszczalnymi, jak i nierozpuszczalnymi w wodzie. Uzyskane wyniki mogłyby rzucić światło na organizację cząsteczek GA w roztworach i żelu oraz przyczynić się do wzbogacenia wiedzy na temat mechanizmów tworzenia kompleksów GA wykazujących aktywność biologiczną. Otrzymano kryształy kwasu glicyryzynowego, jego soli

R-22

monoamonowej (AGA) oraz kompleksu AGA z kwasem p-aminobenzoesowym (PABA).

Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że zarówno konformacja, jak i sposób upakowania cząsteczek kwasu glicyryzynowego, jego monoamonowej soli oraz kompleksu AGA-PABA są niezwykle podobne. Wzajemna orientacja części terpenoidowej i dwóch cząsteczek kwasu glukuronowego jest prawie identyczna i prowadzi do rozdzielenia atomów tlenu zasadniczo na dwie grupy. Atomy tlenu posiadające tylko własności akceptorowe oraz atomy tlenu grup karboksylowych/karboksylianowych są położone na innej powierzchni cząsteczki kwasu glicyryzynowego niż atomy grup hydroksylowych. Agregacja cząsteczek prowadzi do powstania struktury warstwowej (Fig. 2) z naprzemiennie ułożonymi obszarami hydrofilowymi (cukrowymi) i hydrofobowymi (terpenoidowymi). W części hydrofobowej można wyróżnić przecinające się kanały, w których znajdują się cząsteczki rozpuszczalnika oraz „gościa”. Reszty kwasu glukuronowego połączone wiązaniami wodorowymi tworzą w części hydrofilowej łańcuchy przypominające łańcuchy polisacharydowe. Integralną częścią warstwy cukrowej są cząsteczki rozpuszczalnika oraz kationy, które spinają łańcuchy. Jon amonowy w AGA może być zastąpiony przez cząsteczkę wody w GA. Budowa warstwy cukrowej pozwala zastępować neutralną cząsteczkę GA na jej formę zjonizowaną bez istotnej przebudowy strukturalnej warstwy.

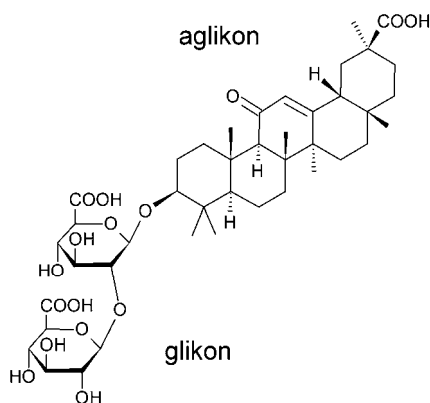


Fig. 1. Kwas glicyryzynowy.

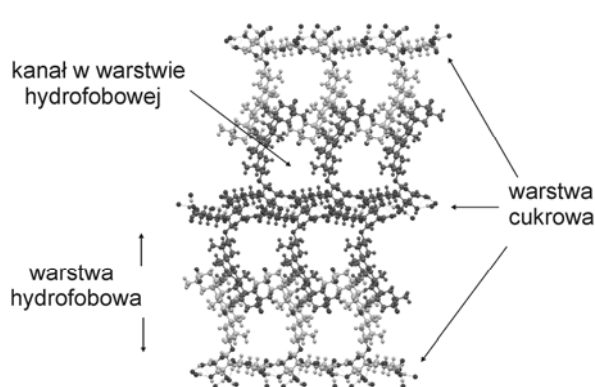


Fig. 2. Warstwowe ułożenie saponiny.

Literatura

- [1] L.A. Baltina, *Curr. Med. Chem.*, **10** (2003), 155.
- [2] M. Nassiri Asi, H. Hosseinzadeh, *Phytother. Res.*, **22** (2008) 709.
- [3] C. Fiore, M. Eisenhut, R. Krausse, E. Ragazzi, D. Pellati, D. Armanini, J. Bielenberg, *Phytother. Res.*, **22** (2008), 141.
- [4] N.E. Polyakov and T.V. Leshina, *The Open Proceedings Journal*, **2** (2011), 64.
- [5] V.S. Kornievskaya, A.I. Kruppa, T.V. Leshina, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **60**, (2008), 123.
- [6] N.E. Polyakov, T.V. Leshina, N.F. Salakhutdinov, L.D. Kispert, *J. Phys. Chem. B*, **110**, (2006), 6991.

BADANIA STRUKTURALNE DIASTEREOMERYCZNYCH SOLI PODWÓJNYCH BRUCYNY

Agata Białońska, Zbigniew Ciunik

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-373 Wrocław

Jedną z metod, powszechnie stosowanych do rozdziału racemicznych kwasów lub zasad na poszczególne enancjomery, jest krystalizacja frakcyjna soli diastereomerycznych z optycznie czystym czynnikiem rozdzielającym [1]. Z roztworu zawierającego mieszaninę racemiczną kwasu/zasady i optycznie czysty czynnik rozdzielający (odpowiednio zasada/kwas) w wyniku rozdziału krystalizują poszczególne sole diastereomeryczne, najpierw sól trudniej rozpuszczalna, a następnie sól łatwiej rozpuszczalna. Niestety, w licznych przypadkach, zamiast krystalizacji frakcyjnej poszczególnych soli diastereomerycznych, ma miejsce powstawanie roztworów stałych charakteryzujących się zmiennym stosunkiem molowym obu soli diastereomerycznych w sieci krystalicznej lub krystalizacja soli podwójnych, w których stosunek molowy obu soli diastereomerycznych jest stały. Poszczególne sole diastereomeryczne brucyny, otrzymane w wyniku krystalizacji frakcyjnej, wykazują różną budowę wewnętrzną w kryształach [2, 3]. Kwazi-izomorfizm poszczególnych soli diastereomerycznych jest jedną z przyczyn powstawania roztworów stałych [4, 5]. Jakie zależności strukturalne istnieją pomiędzy solą podwójną i poszczególnymi solami diastereomerycznymi?

Próby rozdziału mieszaniny racemicznej *N*-(3,5-dinitrobenzoilo)-DL-alaniny, czy *N*-(3,5-dinitrobenzoilo)-DL-seryny poprzez tworzenie soli brucyny prowadzą do krystalizacji diastereomerycznych soli podwójnych. Krystalizacja poszczególnych soli diastereomerycznych z roztworów zawierających D- lub L-enancjomer *N*-(3,5-dinitrobenzoilowej) pochodnej alaniny lub seryny prowadzi głównie do produktów charakteryzujących się $Z' > 1$, wśród których jest unikatowa struktura z $Z' = 14$, lub do współkrystalizacji diastereomerycznej soli brucyny z brucyną bądź z *N*-(3,5-dinitrobenzoilo)aminokwasem. Otrzymane wyniki posłużą jako podstawa do zaprezentowania m. in. zależności strukturalnych pomiędzy podwójnymi i poszczególnymi solami diastereomerycznych.

Literatura

- [1] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Krieger Publishing Company, Malabar; Florida **1991**.
- [2] S. Kuwata, J. Tanaka, N. Onda, T. Yamada, M. Miyazawa, M. Sugiura, Y. In, M. Doi, M. Inoue, T. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66 1501.
- [3] A. Białońska, Z. Ciunik *Cryst Eng. Comm.* **2011**, 13, 967.
- [4] A. I. Kitaigorodsky, *Mixed Crystals*, Springer-Verlag, Berlin, **1984**.
- [5] A. Białońska, Z. Ciunik *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, 12, 2781.

THE PROBABILITY DENSITY FUNCTION OF THE MAGNITUDE OF THE NORMALIZED STRUCTURE FACTOR

Marcin Kowiel

*Department of Organic Chemistry, Poznań University of Medical Sciences,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland.
e-mail: mkowiel@ump.edu.pl*

Precise calculation of probability density functions (p.d.f.) of the magnitude of the normalized structure factor E related to the obtained crystallographic data is important during space group selection process. The mean $\langle |E| \rangle$ and the mean $\langle |E^2 - 1| \rangle$ of p.d.f. allow to determine the presence of the centre of symmetry in the crystal structure. The ideal p.d.f. obtained by central limit theorem is given by formula:

$$P_a(|E|) = 2|E|e^{-|E|^2}$$

for non-centrosymmetric space groups and

$$P_c(|E|) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} e^{-\frac{1}{2}|E|^2}$$

for centrosymmetric space groups (Figure 1).

However, in case of a heavy atom or pseudosymmetry in the structure the distribution can differ much from the ideal one (Figure 2). Moreover, parameters $\langle |E| \rangle$ and $\langle |E^2 - 1| \rangle$ show high variability in the space (Figure 3). It is not easy to define sharp bound that can be used in centre of symmetry prediction process.

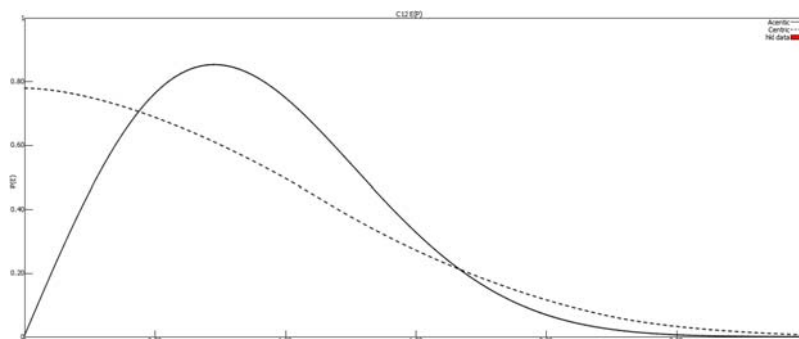


Figure 1. The probability density functions for the C60 compound in space group P1 (solid) and P-1 (dashed).

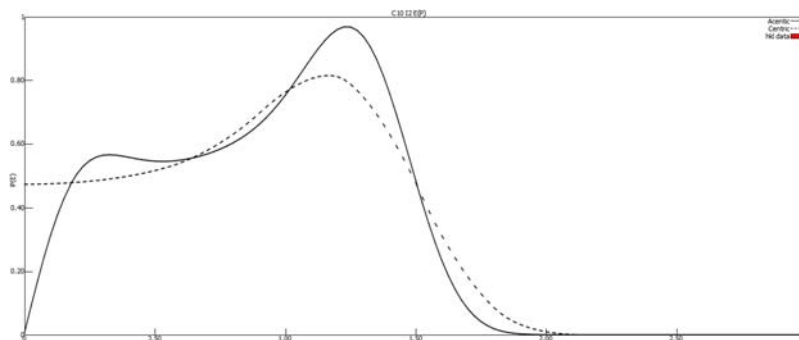


Figure 2. The probability density functions for the C10 I2 compound in space group P1 (solid) and P-1 (dashed). Graphs generated by CentroMK program.

R-24

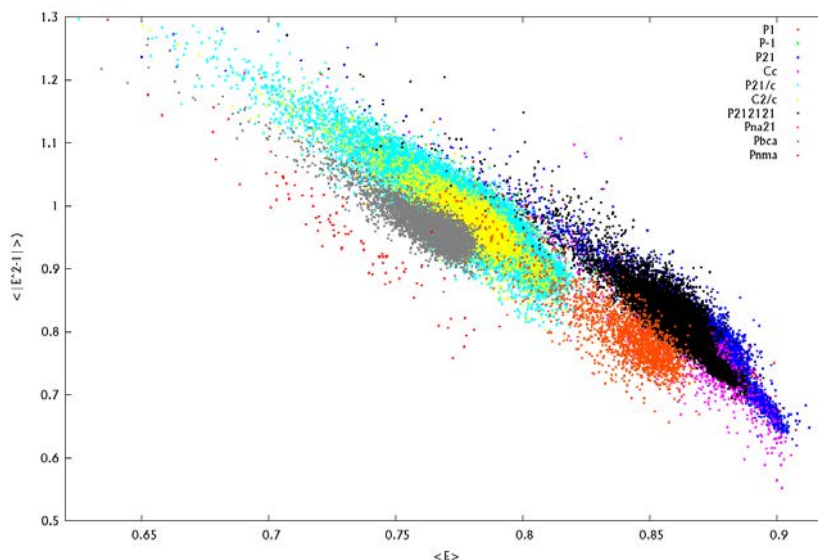


Figure 3. Scatter point graph of normalized structure factor estimators for most popular space groups. $\langle |E| \rangle$ on x axis and $\langle |E^2-1| \rangle$ on y axis.

The new program (CentroMK) was created to deal with the problem. It uses general representations of the p.d.f.'s of $|E|$ by Fourier series derived by S. Rabinovich, U. Shmueli, Z. Stein, R. Shashua, G. H. Weiss [1-7]. The functions depend not only on the space group symmetry but also on the atom content of a unit cell.

The method was evaluated on 30643 crystal structures published in *Acta Crystallographica E*. Standard estimators ($\langle |E| \rangle$, $\langle |E^2-1| \rangle$, $\%E > 2$) as well as function fit parameters R, and χ and new estimator $\%E < 0.25$ were compared. As expected, the use of the exact p.d.f. gives significantly better prediction accuracy for compounds with a heavy atom.

The estimators R and χ are defined as:

$$R = \frac{\sum_i (n_i - m_i)^2}{\sum_i n_i^2} \quad \chi = \sum_i (n_i - m_i)^2 / m_i$$

where n_i is actual and m_i is expected number of observations in the interval $[x_{i-1}, x_i]$.

$$n_i = \int_{x_{i-1}}^{x_i} p_1(x) dx \quad m_i = \int_{x_{i-1}}^{x_i} p_2(x) dx$$

Literature

- [1] U. Shmueli, G. H. Weiss, J. E. Kiefer, J. C. Wilson, *Acta Cryst. A.*, **40** (1984) 651.
- [2] U. Shmueli, G. H. Weiss, J. E. Keifer, *Acta Cryst. A.*, **41** (1985) 55.
- [3] U. Shmueli, G. H. Weiss, *Acta Cryst. A.*, **43** (1987) 93.
- [4] U. Shmueli, G. H. Weiss, *Acta Cryst. A.*, **44** (1988) 413.
- [5] U. Shmueli, S. Rabinovich, G. H. Weiss, *Acta Cryst. A.* **46** (1990) 241.
- [6] S. Rabinovich, U. Shmueli, Z. Stein, R. Shashua, G. H. Weiss, *Acta Cryst. A.*, **47** (1991) 328.
- [7] S. Rabinovich, U. Shmueli, Z. Stein, R. Shashua, G. H. Weiss, *Acta Cryst. A.*, **47** (1991) 336.

PLAKATY – SESJA A
POSTERS – SESSION A

A-1

STRUCTURAL INVESTIGATION OF METHYLTHIOADENOSINE PHOSPHORYLASE INTERACTIONS WITH RHODAMINE B

Anna Bujacz¹, Hubert Cieśliński², Paulina Bartasun²

¹*Institute of Technical Biochemistry, Lodz University of Technology,
Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź*

²*Department of Microbiology, Gdansk University of Technology,
Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

We are presenting two crystal structures of methylthioadenosine phosphorylase (MTA); in an *apo* form and in complex with rhodamine B (RB). The protein comes from an Antarctic soil metagenomic library, which was screened for lipolytic active clones. One of the clones obtained lacked lipolytic activity, but it surprisingly showed a pink fluorescent phenotype in the presence of rhodamine B [1]. The gene responsible for this phenotype was named *rsfp* (*rhodamine specific fluorescent protein*). The *rsfp* gene encodes the putative MTA (EC2.4.2.28) - the key enzyme of the methionine salvage pathway in most eukaryotes, Archaea and some bacteria. Next, the *rsfp* gene was cloned and expressed in an LMG194 *E. coli* strain using an arabinose promoter. The obtained RSFP protein was purified in a two step procedure using FPLC system.

Rhodamine B is a fluorescent dye used in a variety of biological procedures, as a marker and tracer in animal and insect studies, as a probe for measurement and monitoring of mitochondrial membrane potential, as a marker in multi-drug resistant protein activity determination, as an extremely specific stain for cornification and as a fluorescent dye in complex with fatty acids in a plate assay for bacterial lipases.

In order to obtain a complex of RSFP with RB the native crystals were soaked in a drop containing buffer enriched with 10mM rhodamine B. Diffraction data for native RSFP and for complex with RB were collected at a resolution level between 1.9-1.96 Å using synchrotron radiation at BESSY Berlin.

The molecular replacement method was applied to solve the crystal structure of the enzyme in *Phaser* program using 5'-Deoxy-5'-methylthioadenosine phosphorylase from *Sulfolobus tokodaii* (PDB ID: 1V4N) as a model, which has 49% sequence identity to the investigated protein. The structure was refined using *REFMAC* and *PHENIX* programs. The crystal structure of RSFP/ RB complex was solved by the rigid body method of the *apo* structure against complex diffraction data.

The monomer of RSFP has a mixed $\alpha - \beta$ architecture. The active form of this enzyme is a trimer, which is reflected in the crystal symmetry. The trimer assembly is built on crystallographic 6₃-fold axis. The crystal structure of the RSFP/RB complex revealed one binding site of rhodamine B, located in the vicinity of the highly flexible D222-D236 loop.

In summary, the presented results of the crystallographic studies of RSFP revealed the presence of two RB molecules placed in a deep binding pocket, located in the cleft between neighboring monomers creating a trimer. Although the interactions with RB are not very specific, the location of the binding pocket has been confirmed by mutagenesis. The double mutant D222A and D224A design on the base of the crystal structure RSFP/RB complex does not bind rhodamine B.

Literature

[1] H. Cieslinski, A. Długołęcka, J. Kur & M. Turkiewicz. (2009) FEMS Microbiol Lett. **299**, 232–240

STRUCTURAL STUDIES OF THE BINDING ABILITIES OF BOVINE AND LEPORINE SERUM ALBUMINS

Kamil Zieliński, Anna Bujacz

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

Serum albumin is a highly soluble protein naturally present in plasma. Due to their unique properties, high ability to bind various ligands mammalian serum albumins are used in drug affinity tests and other laboratory procedures. Albumin is known as a versatile transport protein that carries physiological ligands such as: fatty acids, hormones, bilirubin and others. Ligand binding by albumin is important in drug delivery process to its targets or toxic substances to their places of secretion. Most of the serum albumin binding sites have affinity to more than one group of ligands, therefore determination of the protein-ligand interactions are essential for understanding the complex character of this protein transporter.

We present the structural studies of two serum albumins: bovine (BSA) and leporine (LSA) in complexes with various ligands. Albumin is a heart-shaped molecule composed of three helical domains consisting of two subdomains each, showing a different binding specificity. Until now, the topology of binding pockets has been characterized crystallographically only for human serum albumin (HSA).

Protein crystallization is the most difficult and the least predictable step in crystallographic studies of macromolecules. There is a number of factors affecting the nucleation process such as: temperature, precipitant concentration or the ligand to protein ratio. The formation of complexes of serum albumins with ligands were conducted using distinct protocols for different molecules. Although albumins show high ability to bind many ligands, it is difficult to find proper conditions for obtaining their complexes *in vitro*. Their creation requires long incubation in specific conditions and sometimes in a high temperature and extreme pH. Not all ligands are well soluble in water that is why choosing an appropriate solvent, which does not cause protein denaturation is also necessary. On the basis of previous experiments carried out in our laboratory with equine serum albumin (ESA), we know that serum albumin complexes crystallize in different conditions than native proteins. Therefore obtaining crystals of complexes with various ligands required a lot of tuning of crystallization conditions.

Comparison of the investigated complexes will allow to determine the differences in ligand binding properties, which result from different sequence and spatial specificity of individual albumins. The crystal structures of BSA and LSA complexes will show in which pharmacological tests and in the laboratory procedures these proteins can be used effectively as HSA substitutes.

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

Literatura

- [1] S. Sugio, A. Kashima, S. Mochizuki, M. Noda, K. Kobayashi. *Protein Eng.*, **12** (1999) 439.
- [2] I. Petitpas, T. Grüne, A. A. Bhattacharya, S. Curry, *J Mol Biol.*, **314** (2001) 955.

A-3

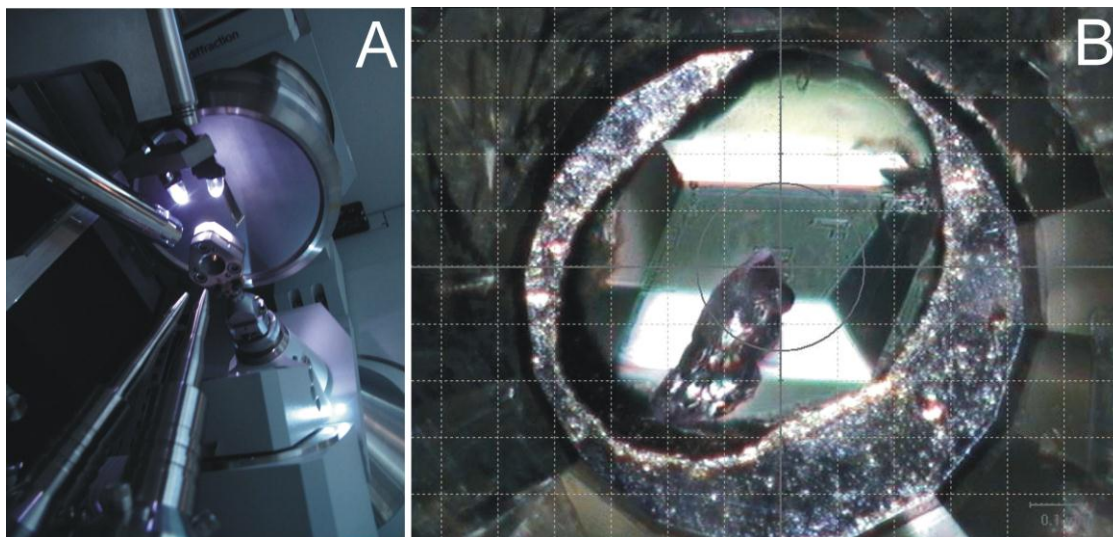
STRUKTURA β -LAKTOGLOBULINY WYZNACZONA POD CIŚNIENIEM 0.46 GPa

Katarzyna Kurpiewska, Klaudia Garbacz, Joanna Loch i Krzysztof Lewiński

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

Badania alergennych właściwości produktów mlecznych ujawniły, iż głównym składnikiem mleka odpowiedzialnym za wywołanie reakcji immunologicznej jest białko β -laktoglobulina (β -LGB) [1]. Łańcuch polipeptydowy β -laktoglobuliny zawiera trzy fragmenty odpowiedzialne za zwiększoną odpowiedź immunologiczną organizmu, określane mianem epitopów. Wysokociśnieniowe badania β -LGB w roztworze ujawniły, iż poddana działaniu wysokiego ciśnienia β -laktoglobulina wykazuje znaczne obniżenie swoich własności alergennych [2]. Wykonanie strukturalnych wysokociśnieniowych badań β -laktoglobuliny miało na celu określenie wpływu wysokiego ciśnienia na konformację cząsteczki, a w szczególności na fragmenty zidentyfikowane w cząsteczce β -LGB jako epitopy.

W celu wyznaczenia wysokociśnieniowej struktury białka krysztaly β -LGB krystalizujące w układzie trygonalnym ($P3_221$) umieszczono w komorze ciśnieniowej (Rys. 1). Pomiary dyfraktometryczne, referencyjny (w ciśnieniu atmosferycznym) i wysokociśnieniowy (0.46 GPa), wykonano na dyfraktometrze SuperNova (Agilent Technologies) przy użyciu promieniowania $MoK\alpha$ ($\lambda=0.71073$ Å, 50 kV, 1 mA). Struktury rozwiązano metodą podstawienia molekularnego i udokładniono przy użyciu oprogramowania z pakietu CCP4 i programu COOT.



Rys. 1. Wysokociśnieniowy pomiar dyfraktometryczny: (A) komora ciśnieniowa typu DAC zamontowana na goniometrze, (B) kryształ β -laktoglobuliny umieszczony w komorze z widocznym rubinem.

Wyznaczono dwie struktury wołowej β -laktoglobuliny ze związanym w miejscu wiążącym kwasem mirystynowym. Obydwie struktury: referencyjną wyznaczoną

A-3

w ciśnieniu atmosferycznym (AP β -LGB) oraz wysokociśnieniową (HP β -LGB) wyznaczono z rozdzielczością 3.2 Å. Zmiany wywołane wpływem wysokiego ciśnienia wyznaczono w oparciu o porównanie obu struktur β -LGB. Zaobserwowano zmniejszenie objętości komórki elementarnej o 3.9%, przesunięcie pętli CD i EF o odpowiednio, 1.6 i 2.0 Å, a także zmniejszenie powierzchni dostępnej dla rozpuszczalnika o 2.4%, wzrost upakowania cząsteczki białka i liczby kontaktów z 1940 na 2022. Wysokie ciśnienie wywołało również zmianę położenia liganda wewnątrz β -baryłki oraz zmianę konformacji aminokwasów otaczających ligand, w tym głównie Lys69.

W wyznaczonej strukturze HP β -LGB nie udało się zaobserwować zmian w konformacji fragmentów określanych jako epitopy w strukturze β -LGB, które pozwoliłyby na wyjaśnienie ujawnionego w badaniach w roztworze obniżenia alergenności β -laktoglobuliny poddanego działaniu wysokiego ciśnienia.

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

Literatura

- [1] J. M. Wal, *Ann. Allergy Asthma Immunol.*, **93** (2004) 2.
- [2] J. Zhong, C. Liu, W. Liu, X. Cai, Z. Tu, J.W. Liu, *Eur. Food Res. Technol.*, **233** (2011) 95.

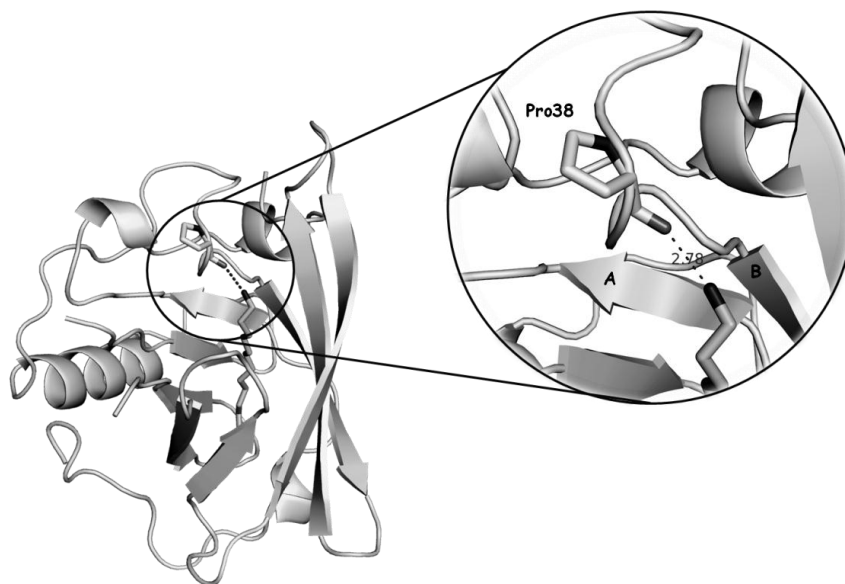
BADANIA STRUKTURALNE ODDZIAŁYWAŃ WOŁOWEJ β -LAKTOGLOBULINY Z 12-WĘGLOWYMI LIGANDAMI ALIFATYCZNYMI O ZRÓŻNICOWANYCH GRUPACH FUNKCYJNYCH

Sylwia Świątek, Joanna Loch, Krzysztof Lewiński

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

Wołowa β -lakoglobulina (LGB) jest globularnym białkiem należącym do grupy lipokalin i stanowi ok. 50% białek serwatkowych mleka. Funkcja fizjologiczna LGB nie została jednoznacznie poznana, jednak przypuszcza się, iż LGB jest transporterem hydrofobowych substancji, takich jak retinol, witamina D₃ oraz kwasy tłuszczowe [1]. LGB posiada właściwości, które pozwalają na jej potencjalne zastosowanie jako nośnika biomolekuł [2]: zdolność wiązania hydrofobowych cząsteczek, brak toksyczności, stabilność w niskim pH, dobrą rozpuszczalność w wodzie oraz pH zależny mechanizm wiązania ligandów. Wysoka stabilność termiczna, mały rozmiar oraz łatwość adaptacji struktury do zmian w sekwencji umożliwiają produkcję zmodyfikowanych wariantów LGB na dużą skalę w systemach bakteryjnych [3].

Wyznaczono serię struktur krystalicznych (2.1 – 2.3 Å) kompleksów LGB z 12-węglowymi ligandami alifatycznymi: chlorkiem dodecylotrimetyloamoniowym (CAT), chlorkiem dodekanoilu (DD7), 1-dodekanolem (1DO), dodecyloaminą (DD5). Zbadanie wpływu grupy funkcyjnej 12-węglowych związków alifatycznych na lokalizację liganda w miejscu wiążącym laktoglobuliny umożliwiło identyfikację reszt aminokwasowych odpowiedzialnych za oddziaływanie z tymi grupami. Pozwoli to w przyszłości na zaprojektowanie wariantów LGB, które z wysoką specyficznością i selektywnością będą wiązały związki bioaktywne zawierające podobne grupy w strukturze.



Rys. 1. Struktura kompleksu LGB-dodecyloamnia, oddziaływanie grupy aminowej dodecyloaminy z atomem tlenu Pro38.

A-4

Zoptymalizowano warunki krystalizacji i otrzymano kryształy (P3₂21) kompleksów LGB z 12-węglowymi ligandami alifatycznymi. Niskotemperaturowe pomiary dyfraktometryczne (110 K) wykonywano na dyfraktometrze *SuperNova* (*Agilent Technologies*) z użyciem promieniowania CuK α (1.54 Å, parametry pracy lampy 50 kV i 0.8 mA). Dane pomiarowe przetwarzano z użyciem oprogramowania *CrysAlis^{Pro}* oraz z wykorzystaniem programu *Scala* z pakietu *CCP4*. Struktury rozwiązywano metodą podstawienia molekularnego (*MolRep*, *CCP4*), jako modelu użyto struktury β -laktoglobuliny z bazy PDB o ID: 1BSY. Struktury udokładniano z użyciem programu *Refmac5* (*CCP4*). Jakość struktur weryfikowano za pomocą programu *Procheck*.

Analiza otrzymanych struktur ujawniła, że o lokalizacji liganda w miejscu wiążącym decyduje wyłącznie długość łańcucha alifatycznego. Wyznaczone struktury kompleksów LGB z CAT dla różnych izoform białka nie wykazują znacznych różnic w wiązaniu testowanych ligandów, jednak obserwuje się inną orientację grupy funkcyjnej w obu izoformach. Analiza oddziaływań grup funkcyjnych testowanych ligandów z reszami białka ujawniła, że nie tworzą one specyficznych oddziaływań z polarnymi aminokwasami z rejonu pętli CD. Po raz pierwszy zaobserwowano oddziaływanie atomu tlenu Pro38 z grupą funkcyjną liganda (Rys. 1).

Przeprowadzona analiza wyników wskazuje, że aby zwiększyć powinowactwo LGB do ligandów zawierających polarne grupy funkcyjne, należy wprowadzić mutacje w rejonie Lys60, Lys69, Pro38.

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

Literatura

- [1] G. Kontopidis, C. Holt, L. Sawyer, *J. Dairy Sci.*, **87** (2004) 785 – 796.
- [2] A. Barbiroli, T. Beringhelli, F. Bonomi, D. Donghi, P. Ferranti, M. Galliano, S. Iametti., D. Maggioni, P. Rasmussen, S. Scanu, M.C. Vilardo, *Biol Chem.*, **391** (2010) 21 – 32.
- [3] A. Skerra, *FEBS J.*, **275** (2008) 2677 – 2683.

A-5

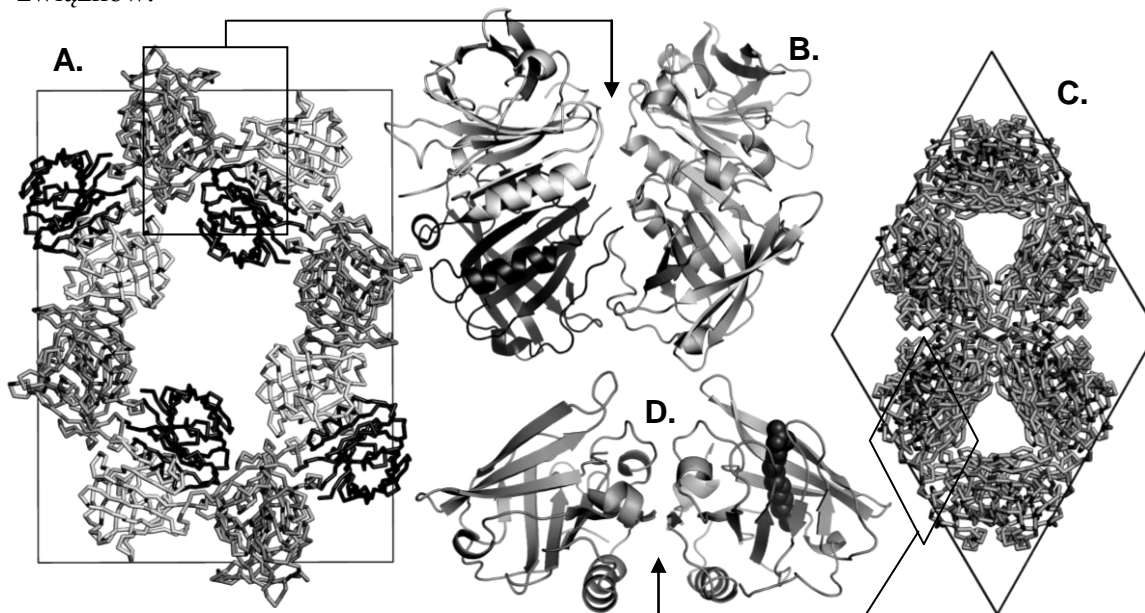
ASYMETRYCZNE DIMERY W NOWYCH FORMACH KRYSTALICZNYCH REKOMBINOWANEJ BETA-LAKTOGLOBULINY

**Joanna Loch¹, Magdalena Tworzydło², Piotr Bonarek², Andrzej Górecki²,
Agnieszka Polit², Marta Dziedzicka-Wasylewska² i Krzysztof Lewiński¹**

¹ Zespół Krystalochemii Białek, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki,
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
² Zakład Biochemii Fizycznej, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii,
Uniwersytet Jagielloński ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

Beta-laktoglobulina (BlgB) jest niewielkim białkiem (18.3 kDa) należącym do rodziny lipokalin, obecnym w mleku krowim [1]. Znanych jest kilkanaście form krystalicznych naturalnej laktoglobuliny [2]. Białko to tworzy przeważnie kryształy o symetrii rombowej ($C222_1$), natomiast kompleksy z ligandami mają zwykle symetrię trygonalną ($P3_221$). Struktury te zawierają monomer w jednostce asymetrycznej, druga podjednostka dimeru odtwarzana jest przez działanie krystalograficznej osi 2-krotnej.

BlgB wykazuje wysokie powinowactwo do wielu hydrofobowych ligandów, dlatego może znaleźć potencjalne zastosowanie jako makromolekularny transporter związków bioaktywnych [3]. Praktyczne zastosowanie BlgB wymaga opracowania wydajnego i prostego systemu ekspresji, który będzie umożliwiał produkcję zmodyfikowanych form laktoglobuliny o zwiększonym powinowactwie do wybranych związków.



Rysunek 1. Nowe formy krystaliczne BlgB: schemat upakowania cząsteczek w komórce formy rombowej (A) i heksagonalnej (C). Jednostka asymetryczna formy rombowej (B) oraz heksagonalnej (D).

W oparciu o dostępne dane literaturowe [4] został zaprojektowany system otrzymywania laktoglobuliny w komórkach *E. coli*. Do produkcji rekombinowanej BlgB wykorzystano szczep *Origami* zawierający mutacje w obrębie genów *trxB/gor*

A-5

odpowiedzialnych za utrzymywanie redukującego charakteru cytoplazmy, dzięki czemu w nowosyntetyzowanym białku mogło dojść do powstania wiązań S-S. Prawdopodobieństwo utworzenia mostków disiarczkowych pomiędzy właściwymi resztami Cys zwiększono poprzez ko-ekspresję BlgB z bakteryjną izomerazą DsbC. Otrzymane w ten sposób białko izolowano i oczyszczano z hodowli komórkowych za pomocą zmodyfikowanego [4] protokołu izolacji, obejmującego m.in. chromatografię jonowymienną (*FPLC Akta Explorer*), dializę i dwa etapy wysalania (7% i 30% NaCl) w różnych warunkach pH (2.6 oraz 6.5).

Po raz pierwszy udało się otrzymać kryształy BlgB produkowanej w prokariotycznym systemie ekspresji. Białko krystalizowano techniką wiszącej kropli, w zakresie pH 7.5–7.8 przy użyciu siarczanu amonu (2.0–3.0 M) jako precypitanta. Pomiary dyfraktometryczne (CuK α , 1.54 Å, 110 K, 50 kV, 0.8 mA) wykonywano na dyfraktometrze *SuperNova* (*Agilent Technologies*). Wszystkie kryształy BlgB użyte do badań dyfrakcyjnych bardzo słabo rozpraszały promieniowanie rentgenowskie (4.0– 3.0 Å) jednak w kilku przypadkach, zabrane dane pozwoliły na wyznaczenie struktury krystalicznej białka.

Struktury rozwiązywano metodą podstawienia molekularnego. Wyznaczone struktury (Rysunek 1) cechowały się nieobserwowanymi dotychczas dla laktoglobuliny parametrami sieciowymi i symetrią (P2₂1₂: a=55.80 Å, b=107.08 Å, c=142.66 Å oraz P6₅22: a=b=105.57 Å, c=127.89 Å). W strukturze o symetrii rombowej w jednostce asymetrycznej znajdują się dwa dimery, natomiast w strukturze heksagonalnej pojedynczy dimer BlgB. Zaskakującym wynikiem jest zaobserwowanie w obu strukturach asymetrycznych dimerów, różniących się konformacją pętli EF oraz GH w obu podjednostkach. Podobny dimer, jednak o odmiennej konformacji pętli EF, był obserwowany wcześniej tylko raz [5]. Otrzymane struktury wskazują po raz pierwszy, że podjednostki dimeru BlgB nie są równocenne i nie zawsze mogą być uśredniane przez symetrię. Wstępne wyniki badań sugerują, że podjednostki mogą różnić się nie tylko konformacją pojedynczych pętli, ale także obecnością liganda, który w strukturze heksagonalnej (P6₅22) został znaleziony tylko w jednej podjednostce.

Wstępna analiza struktur ujawniła, że pewną rolę w upakowaniu cząsteczek BlgB w kryształach odgrywa oddziaływanie pomiędzy N-końcowymi fragmentami łańcuchów białkowych. Odpowiada ono prawdopodobnie za nietypowe i nieobserwowane dotychczas ułożenie cząsteczek BlgB w kryształach. Analiza otrzymanych map Fouriera oraz wyniki badań przy użyciu spektrometrii masowej, wskazują na istnienie modyfikacji łańcucha BlgB w okolicy N-końca. Spowodowana jest ona prawdopodobnie występowaniem nieodciętej reszty metioniny. W komórkach *E. coli* usuwanie Met startowej podczas obróbki potranslacyjnej zachodzi z ograniczoną wydajnością jeśli kolejną resztą w łańcuchu jest, tak jak w cząsteczce BlgB, leucyna [6].

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

Literatura

- [1] L. Sawyer, G. Kontopidis, *Biochim Biophys Acta*. **1482** (2000) 136-148.
- [2] L. Sawyer, G. Kontopidis, S.-Y. Wu, *Int. J. Food Sci. Technol.* **34** (1999) 409-418.
- [3] A. Barbiroli, T. Beringhelli, F. Bonomi, D. Donghi, P. Ferranti, M. Galliano, S. Iametti, D. Maggioni, P. Rasmussen, S. Scanu, M.C.Vilardo, *Biol Chem.* **391** (2010) 21-32.
- [4] K. Ponniah, T.S. Loo, P.J. Edwards, S.M. Pascal, G.B. Jameson, G.E. Norris D, *Protein Expr Purif.* **70** (2010) 283-289.
- [5] L. Vijayalakshmi, R. Krishna, R. Sankaranarayanan, M. Vijayan, *Proteins* **71** (2008) 241-249.
- [6] F. Frotin, A. Martinez, P. Peynot, S. Mitra, R.C. Holz, C. Giglione, T. Meinel, *Mol Cell Proteomics.* **5** (2006) 2336-234.

A-6

STRUCTURAL ANALYSIS OF THE HIGH-RESOLUTION STRUCTURE OF THE HUMAN HISTIDINE TRIAD NUCLEOTIDE-BINDING PROTEIN 1 (hHINT1) - AMP COMPLEX

Rafał Dolot, Artur Włodarczyk, Agnieszka Krakowiak i Barbara Nawrot

*Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
Zakład Chemii Bioorganicznej, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź*

Histidine triad nucleotide-binding protein 1 (HINT1) belongs to a histidine triad (HIT) proteins superfamily that has a characteristic C-terminal active site motif HXHXHXX, where X is a hydrophobic residue [1]. HINT proteins are described as the most conserved members of the HIT superfamily with nucleotide hydrolase activity. HINT homologues are present in a wide variety of organisms including metazoan, plant, fungus, and bacterial kingdom [2,3,4,5,6]. Despite wide sequence conservation across kingdoms, the biological functions of HINT1 are largely unknown.

Here, we report the structure of the human HINT1/AMP complex at 1.38 Å resolution, obtained from a new, monoclinic crystal form. Crystals of the hHINT1/AMP complex were obtained by the vapour diffusion method in hanging drop variant at ambient temperature using 10 mg ml⁻¹ protein solution, and a precipitant solution containing 100 μM sodium cacodylate buffer pH 5.5-6.5, 15-25% w/v PEG 8000, both with or without addition of 100 μM sodium acetate. Crystals of typical dimensions 0.8×0.4×0.1 mm and shape of plates appeared after 48-72 hours.

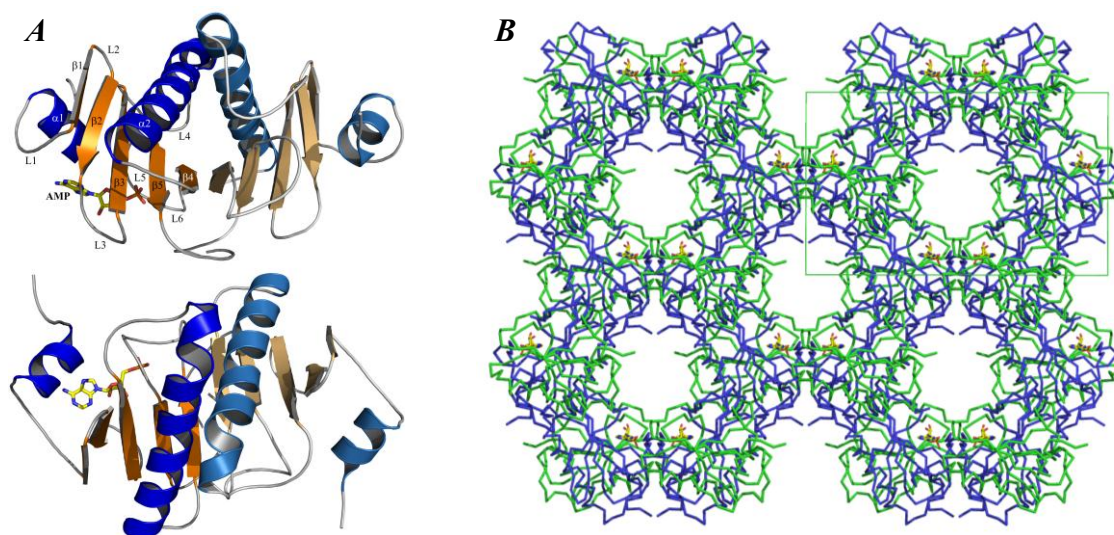


Figure 1. (A) Overall structure of hHINT1 dimer. (B) Crystal-packing diagram of hHINT1 crystallized in C2 space group with a dimer per AU (based on PDB entry 3tw2).

The diffraction data were collected using synchrotron radiation at 100 K, on beamline X13 at the EMBL, DESY, Hamburg, Germany. The diffraction data were processed, and integrated using *MOSFLM*, and scaled with *SCALA* from the *CCP4* suite [7]. The structure was solved by molecular replacement using *MOLREP* [8] using the

A-6

protein model of hHINT1 crystal structure (1kpf) as the search model [9]. Refinement was carried out with *REFMAC5* [10]. The final structure has the $R_{cryst} = 12.07\%$ ($R_{free} = 16.15\%$) and the model exhibits good stereochemical quality. The detailed analysis of the high resolution data allowed for the update of the protein structure details in comparison to previously published data.

This work is financially assisted by Polish Ministry of Science and Higher Education NN204516139 (to R.D.) for years 2010-2013.

References

- [1] Brenner, C. (2002). *Biochemistry* **41**, 9003-9014.
- [2] Bieganowski, P., Garrison, P.N., Hodawadekar, S.C., Faye, G., Barnes, L.D., and Brenner, C. (2002). *J. Biol. Chem.* **277**, 10852-10860.
- [3] Korsisaari, N., Rossi, D.J., Luukko, K., Huebner, K., Henkemeyer, M., and Mäkelä, T.P. (2003). *Mol. Cell. Biol.* **23**, 3929-3935.
- [4] Parks, K.P., Seidle, H., Wright, N., Sperry, J.B., Bieganowski, P., Howitz, K., Wright, D.L., and Brenner, C. (2004). *Physiol. Genomics* **20**, 12-14.
- [5] Chou, T.-F., Bieganowski, P., Shilinski, K., Cheng, J., Brenner, C., and Wagner, C.R. (2005). *J. Biol. Chem.* **280**, 15356-15361.
- [6] Wu, L., Wu, X., Deng, H., and Huang, Y. (2010). *Developmental and Comparative Immunology* **34**, 76-83.
- [7] Winn, M.D., Ballard, C.C., Cowtan, K.D., Dodson, E.J., Emsley, P., Evans, P.R., Keegan, R.M., Krissinel, E.B., Leslie, A.G., McCoy, A., McNicholas, S.J., Murshudov, G.N., Pannu, N.S., Potterton, E.A., Powell, H.R., Read, R.J., Vagin, A., and Wilson, K.S. (2011). *Acta Crystallogr.* **D67**, 235-242.
- [8] Vagin, A., and Teplyakov, A. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 1022-1025.
- [9] Lima, C.D., Klein, M.G., and Hendrickson, W.A. (1997). *Science* **278**, 286-290.
- [10] Murshudov, G.N., Vagin, A.A., and Dodson, E.J. (1997). *Acta Crystallogr.* **D53**, 240-255.

A-7

BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSU AWIDYNY Z RUTENOWĄ POCHODNĄ BIOTYNY

Paweł Strzelczyk, Izabela Redzyna, Grzegorz Bujacz

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

Awidyna stanowi obiekt różnorodnych badań biochemicznych ze względu na jej silne oddziaływanie z biotyną (witaminą H). Homotetramer awidyny wiąże niekowalencyjnie cztery cząsteczki biotyny z bardzo wysoką stałą powinowactwa $K_d \approx 10^{-14}$ M. Oddziaływanie biotyny z awidyną jest uznawane za jedno z najsilniejszych w przyrodzie i jest ono kilkakrotnie mocniejsze aniżeli w kompleksie antygen – przeciwciało [1-2]. Poszukiwane są różne pochodne biotyny, które mogą być potencjalnie wykorzystywane w formie kompleksów z awidyną w badaniach spektroskopowych, immunologicznych oraz jako nośniki do wprowadzania leków.

Prezentowane badania dotyczą struktury krystalicznej kompleksu awidyny z biotynylorutenoceniem. Do krystalizacji wykorzystana została naturalnie glikozylowana awidyna wyizolowana z białka jaja kurzego. Ligand uzyskany został w reakcji acylowania metodą Friedla-Craftsa aromatycznego pierścienia rutenocenu za pomocą biotyny [3].

Kompleks awidyna - biotynylorutenocen krystalizuje w tetragonalnej grupie przestrzennej $P4_22_12$. Dane dyfrakcyjne zostały zebrane do rozdzielczości 2,5 Å. Struktura krystaliczna tego kompleksu została rozwiązana poprzez podstawienie cząsteczkowe monomerem awidyny (PDB ID: 1VYO). Część niezależną komórki elementarnej stanowi pojedyncza cząsteczka awidyny, a tetramer tworzony jest przez sąsiednie cząsteczki powiązane krystalograficznymi operacjami symetrii.

Monomer awidyny tworzy antyrównoległą ośmiołańcuchową β -beczkę, której pętle wystają poza jej obręb. Miejsce wiążące ligand ulokowane jest w głębokiej kieszeni zlokalizowanej w centralnej części β -beczki. Kilka polarnych oraz hydrofobowych reszt aminokwasowych ma istotne znaczenie w tworzeniu kompleksu awidyna - biotynylorutenocen. Dodatkowo ligand jest stabilizowany poprzez oddziaływanie π -elektronowe występujące pomiędzy pięciowęglowymi pierścieniami rutenocenu, a resztami aminokwasowymi łańcucha polipeptydowego.

Pochodne biotyny mają inne powinowactwo do awidyny niż biotyna, dzięki temu możliwe będzie potencjalne zastosowanie nowych kompleksów do wykrywania białek, kwasów nukleinowych oraz izolacji białek. Specyficzne oddziaływania pomiędzy awidyną a biotyną są wykorzystywane w testach Western-blot, ELISA, ELISPOT, a rozpoczęte badania strukturalne nad nowymi kompleksami awidyny z pochodnymi biotyny mogą znaleźć nowe zastosowania aplikacyjne w diagnostyce medycznej oraz w badaniach z przeciwciałami.

Literatura

- [1] N. M. Green, *Adv. Prot Chem.*, **29** (1975) 85-133.
- [2] N. M. Green, *Methods in Enzymol.*, **18A** (1970) 418-424.
- [3] D. Plazuk, J. Zakrzewski, M. Salmain, *Org. Biomol. Chem.*, **9** (2011) 408-417.

ROZWIĄZANIE AB INITIO STRUKTURY N-TERMINALNEJ DOMENY BIAŁKA PRIB THERMOANAEROBACTER TENGCONGENSIS

**Marcin Olszewski¹, Dorothee Liebschner², Marta Nowak¹, Krzysztof Brzezinski^{2,3},
Mirosława Dauter⁴, Zbigniew Dauter²**

¹*Katedra Mikrobiologii, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

²*Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute, Argonne
National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA*

³*Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ul. Hurtowa 1, 15-399 Białystok,*

⁴*SAIC-Frederick Inc., Basic Research Program, Argonne National Laboratory,
Argonne, IL 60439, USA*

PriB jest jednym z kluczowych białek wchodzących w skład primosomu bakteryjnego, który stanowi kompleks białkowy odgrywający ważną rolę w replikacji DNA. Białko PriB bierze udział w tym procesie na nici opóźnionej widełek replikacyjnych [1].

Jak dotąd zdeponowano dziesięć struktur białek PriB w banku PDB, przyjmujących formę homodimeryczną, przy czym najlepiej poznano strukturę z *E. coli* [2]. Każda monomeryczna cząsteczka PriB posiada domenę wiążącą jednoniciowe DNA (oligonucleotide/oligosaccharide binding (OB) domain), która dopiero w parze z drugą cząsteczką jest funkcjonalna. Wyjątek stanowi, będące w kręgu naszych zainteresowań, białko PriB z *Thermoanaerobacter tengcongensis* (*TtePriB*), o unikalnej budowie, bo posiadające w monomerycznej formie dwie domeny OB, przez co zdolność wiązania ssDNA ma pojedyncza cząsteczka białka. Wielokrotnie próbowaliśmy wykrystalizować białko *TtePriB*, lecz bezskutecznie. Dopiero zmutowana forma tego białka zawierająca N-terminalną domenę OB, dała dobre rezultaty – otrzymaliśmy wysokiej jakości kryształy, które pozwoliły na rozwiązanie struktury *TtePriB* z atomową rozdzielczością. Na szczególną uwagę zasługuje fakt, iż powyższa struktura została rozwiązana *ab initio*, co jest niezmiernie rzadkie w przypadku białek.

Literatura

- [1] Cox, M. M., Goodman, M. F., Kreuzer, K. N., Sherratt, D. J., Sandler, S. J. & Marians, K. J. (2000). *Nature* **404**, 37-41.
- [2] Lopper, M., Holton, J. M. & Keck, J. L. (2004). *Structure* **12**, 1967-1975.

BADANIA STRUKTURALNE BIAŁKA HOPQ1 Z *PSEUDOMONAS SYRINGAE* W ROZTWORZE

Michał Taube¹, Fabian Giska², Magdalena Krzymowska², Jacek Hennig²,
Maciej Kozak¹

¹Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adam Mickiewicza
w Poznaniu, ul. Umultowska 85 61-614 Poznań.

²Pracownia Patogenezy Roślin, Instytut Biofizyki i Biochemii Polskiej Akademii Nauk,
ul. Pawińskiego 5a 02-106 Warszawa.

Roślinne patogeny bakteryjne używają systemu sekrecyjnego typu III (TTSS) do wstrzykiwania białek do apoplastu lub komórki roślinnej w celu osłabienia odpowiedzi odpornościowej oraz ułatwienia kolonizacji. Wiele z tych białek jest rozpoznawanych przez układ odpornościowy rośliny, który inicjuje programowalną śmierć komórki w miejscu infekcji by zatrzymać dalszy jej rozwój.

Białko HopQ1 jest efektem białkowym wstrzykiwanym przez TTSS przez bakterię *Pseudomonas syringae*. Szczepy bakterii, które posiadają gen kodujący białko HopQ1 są w stanie kolonizować rośliny fasoli ale są rozpoznawane przez układ odpornościowy roślin tytoniu (*Nicotiana* spp.) [1]. HopQ1 posiada C-kończącą domenę homologiczną do bakteryjnych hydrolaz nukleozydów oraz N-kończącą, specyficzną dla białek z rodziny HopQ1. Domena ta charakteryzuje się motywem wiążącym białka z rodziny 14-3-3. Eksperymenty typu *pull-down* wykazały wiązanie się białek HopQ1 z białkami 14-3-3 z *N. benthamiana* oraz fosforylację seryny 51(S51) w motywie rozpoznawanym przez białka 14-3-3. Fosforylacja ta jest niezbędna do wiązania się białek 14-3-3. Mutacja Ser51Ala wpływa na lokalizację wewnątrzkomórkową białka HopQ1 wskazując na rolę białek 14-3-3 w eksporcie z jądra komórkowego lub osłabianiu importu do jądra. Prawdopodobny jest również udział białek 14-3-3 w wiązaniu się białka HopQ1 z innymi białkami roślinnymi.

W roztworze dzika forma białka HopQ1 występuje jako monomer w przeciwieństwie do hydrolaz nukleozydów z bakterii *Leishmania major* i *Escherichia coli* które formują tetramery. Mutant S51A w buforze niezawierającym DTT tworzy dimery. Za pomocą serwera I-TASSER wygenerowany został model białka HopQ1. W modelu tym domena N-terminalna jest niepofałdowana. Krzywa rozpraszania SAXS obliczona dla modelu bardzo dobrze pasuje do danych eksperymentalnych. W celu potwierdzenia dynamicznego charakteru domeny N-końcowej wykonano modelowanie za pomocą program EOM (Ensemble Optimization Method). Z obliczeń EOM wynika, że mutant S51A występuje w równowadze pomiędzy formą niepofałdowaną i pofałdowaną. Za pomocą program DAMMIN wygenerowane zostały niskorozdzielcze modele dla dimeru oraz monomeru białka HopQ1 [2]. Dimer HopQ1 posiada pałeczkowaty kształt charakteryzujący się maksymalną długością cząsteczki 10.3 nm. Struktura niskorozdzielcza bardzo podobna jest to krystalograficznego dimeru hydrolazy yeiK z *E. coli*.

Literatura

- [1] P.Ferrante, C.R.Clarke, K.A.Cavanaugh, R.W.Michelmores, R.Buonaurio, B.A.Vinatzer, *Molecular Plant Pathology* **10** (2009), 837–842.
- [2] D.I.Svergun, *Biophys. J.* **76** (1999), 2879–2886.

STRUKTURA KRystaliczna ORAZ MOLEKULARNA SELENIANU TRIAZOLOWEGO

Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Adam Rachocki, Adam Pietraszko

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-162 Poznań

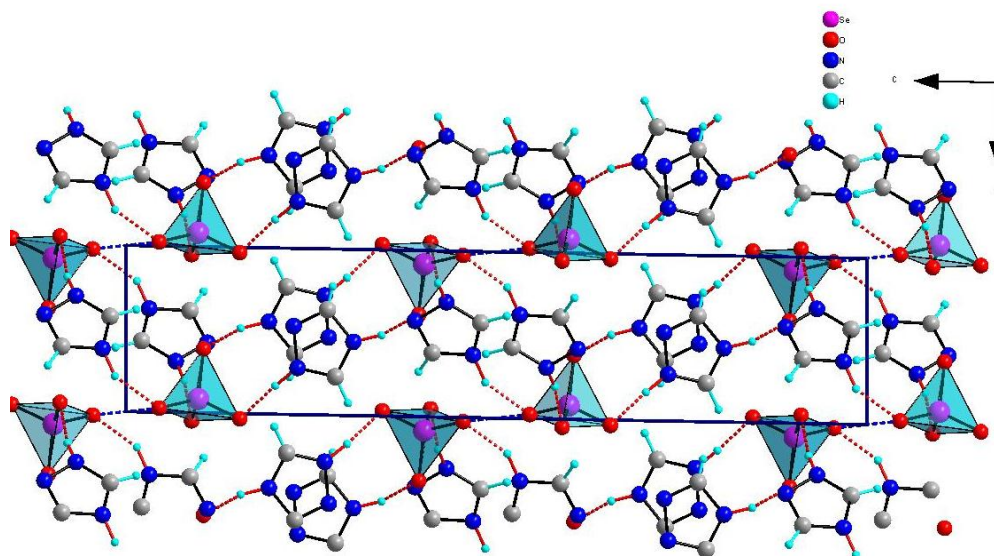
²*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,*

ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

W niniejszej pracy zaprezentowane zostały wyniki syntezy, krystalizacji oraz badania strukturalne *selenianu triazolowego* – nowego przewodnika protonowego. Wybór otrzymania takiego związku podyktowany został tym, iż zarówno ogólna budowa molekularna jak i właściwości fizykochemiczne kwasów selenowego oraz siarkowego są zbliżone; ten ostatni z wymienionych kwasów jest powszechnie stosowany w syntezie przewodników protonowych. Kwas selenowy, podobnie jak kwas siarkowy, tworzy w strukturze związku krystalicznego elektroujemny tetraedr zbudowany z atomu centralnego otoczonego czterema atomami tlenu. Ze względu na obecność atomów wodoru kwas selenowy może ulegać dysocjacji i oddawać swoje protony do akceptora, jakim jest molekula triazolu.

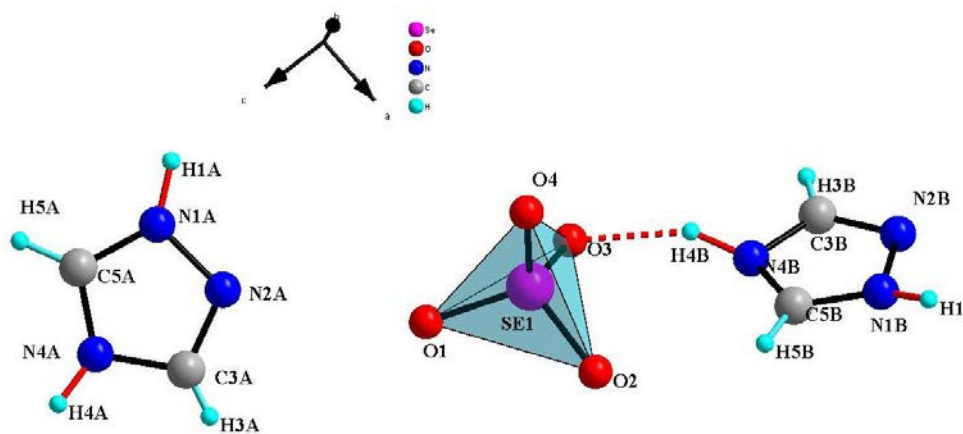
Otrzymany związek krystalizuje w układzie jednoskośnym z grupą przestrzenną $P2(1)/c$. Posiada strukturę warstwową (rys.1,2), w której występują wiązania wodorowe typu N-H-O i C-H-O. Analiza przestrzennej aranżacji molekuł wskazuje na występowanie ścieżki przewodnictwa tylko w obrębie pojedynczych warstw. Potwierdzeniem tej hipotezy będzie wykonanie badań dynamiki molekularnej metodami jądrowego rezonansu magnetycznego.

Selenian triazolowy ze względu na atrakcyjne przewodnictwo protonowe oraz ciekawą budowę krystaliczną ma szansę znaleźć potencjalne zastosowanie w ogniwach paliwowych jako materiał do produkcji bezwodnych membran protonowo wymiennych.



Rys. 1. Ułożenie warstw w sieci krystalicznej w selenianie triazolowym

A-10



Rys. 2. Część niezależna komórki elementarnej selenianu triazolowego

Praca naukowa częściowo finansowana z grantu Nr N N202 203738.

Literatura

- [1] H.C.Freeman, F.Huq, J.M. Rosalky, et al, *Acta Cryst.* B31, 2833, (1975)
- [2] K.D.Kreuer, A.Fuchs, M.Ise, et al, *Electrochimica Acta* 43, Nos.10-11, (1998)

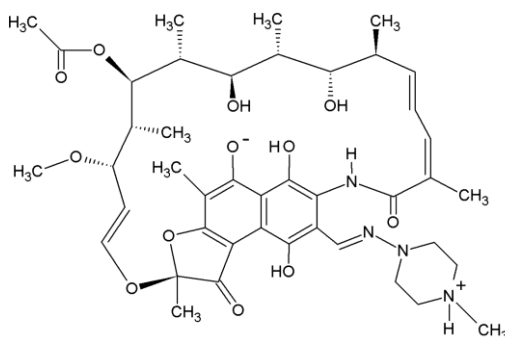
A-11

WODNO/ALKOHOLOWE SOLWATY RIFAMPICYNY

Barbara Wicher i Maria Gdaniec

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

Rifampicyna należy do grupy naftalenowych ansamycyn i jest antybiotykiem używanym w terapii przeciwko gruźlicy. Badania spektroskopowe i dyfrakcyjne [1] pokazały, że lek ten wykazuje silną tendencję do tworzenia kryształów solwatowanych. Do niedawna informacja strukturalna o budowie tych solwatów ograniczona była do struktury formy pięciowodnej rifampicyny [2], która, jak wykazały nasze badania [3], zawierała rifampicynę w postaci jonu obojnego (Rys. 1), a nie jak wcześniej sądzono w postaci obojętnych cząsteczek.



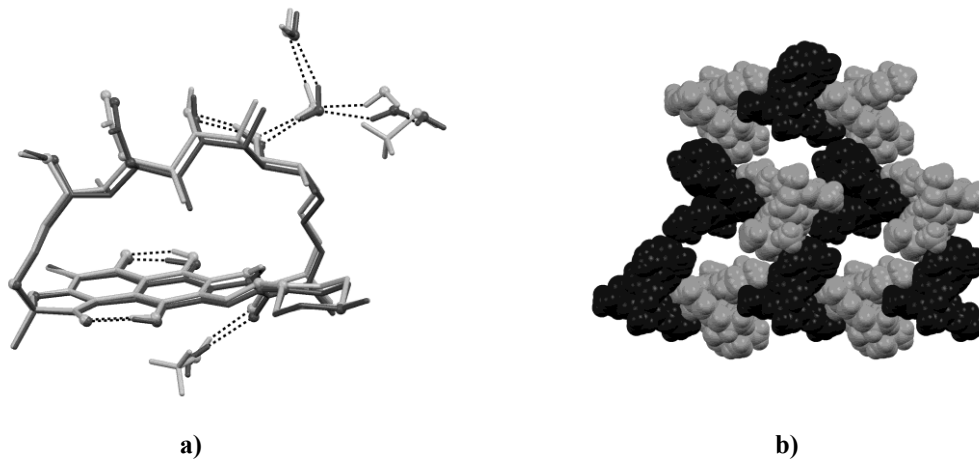
Rys. 1. Schemat cząsteczki rifampicyny w formie jonu obojnego

Rekrystalizacja rifampicyny z układu alkohol/chlorek metylenu doprowadziła do otrzymania przez nas serii solwatowanych kryształów zawierających w swoim składzie wodę i alkohol. Badania rentgenograficzne tych solwatów pokazały, że można je podzielić na dwie izostrukturne grupy. Solwaty zawierające w swoim składzie wodę i metanol oraz wodę i etanol krystalizują w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ z jedną cząsteczką rifampicyny w asymetrycznej części komórki elementarnej i są izostrukturne z pentahydratem rifampicyny [2,3]. W formie pięciowodnej cztery cząsteczki wody połączone ze sobą wiązaniami wodorowymi tworzą helisę, która spina również cząsteczki rifampicyny. Piąta cząsteczka wody przez jedno wiązanie wodorowe przyłącza się do cząsteczki leku, a w solwatach wodno/alkoholowych zawsze zastępowana jest cząsteczką alkoholu (metanol, etanol). Również cząsteczki wody w helisie zostają częściowo zastąpione przez cząsteczki alkoholu: w solwacie z metanolem zastąpiona zostaje jedna cząsteczka wody przez jedną cząsteczkę alkoholu (Rys. 2), a w solwacie z etanolem alkohol zajmuje położenia dwóch cząsteczek wody.

Wydłużenie łańcucha alkilowego w alkoholu, a w efekcie zwiększenie objętości cząsteczki rozpuszczalnika, prowadzi do przebudowy strukturalnej i przejście do drugiej grupy izostrukturnej. Solwaty tworzone z 1-propanolem, 2-propanolem, 1-butanolem oraz 2-butanolem krystalizują w grupie przestrzennej $P2_1$ z dwiema cząsteczkami rifampicyny w asymetrycznej części komórki elementarnej. Stałym elementem tych solwatów są warstwy rifampicyny utworzone przez wiązania wodorowe $O-H\cdots O$ i $N-H\cdots O$. Między tymi warstwami tworzą się luki wypełnione cząsteczkami rozpuszczalnika (Rys. 2), których objętość, w zależności od składu solwatu, zmienia się

A-11

od 375 do 417 Å³. Luki te zawierają zawsze cząsteczkę wody związaną z rifampicyną oraz parę połączonych wiązaniem O-H...O cząsteczek alkoholu, również przyłączonych do cząsteczki leku.



Rys. 2. a) Nałożenie cząsteczek rifampicyny z formy pięciowodnej oraz wodno/metanolowej;
b) warstwa cząsteczek rifampicyny z widocznymi lukami

Literatura

- [1] S.Q. Henwood, W. Liebenberg, L.R. Tiedt, A.P. Lötter & M.M. de Villiers, *Drug Develop. Ind. Pharm.*, **27** (2001) 1017.
- [2] M. Gadret, M. Goursolle, J.M. Leger, J.C. Colleter, *Acta Cryst.*, **B31** (1975) 1454.
- [3] B. Wicher, K. Pyta, P. Przybylski, E. Tykarska i M. Gdaniec, *Acta Cryst.*, **C68** (2012) 209.

SYNTHESIS, CRYSTAL, MOLECULAR AND ELECTRONIC STRUCTURES OF HYDRIDE CARBONYL RUTHENIUM(II) COMPLEXES WITH PSEUDOHALIDE LIGANDS

Jan Grzegorz Malecki, Anna Maroń

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

Hydride carbonyl ruthenium(II) complexes containing triphenylphosphine ligand are in growing interest for their potential applications. [1–5] The hydride ligand, a powerful σ -donor, is found to be very efficient to compensate electron deficiency at the metal central ion in complexes. The “trans effect” of the H⁻ ligand and the interaction between CO and N-donor ligands in *trans* positions to one another are stabilizing factors which explain the stability of the complexes. [6]

Hence, the synthesis and spectral characterization of new hydridecarbonyl ruthenium(II) complexes derived from based complex [RuHCl(CO)(PPh₃)₃] are very interesting. But so far, most attention has been paid on its chloride analogues in contrast to pseudohalide derivatives that forms the basis to interested in this field. The introduction of thiocyanate, cyanate or azide ligands to the ruthenium central ions gives possibilities to modification electronic structures of complexes and for tuning spectroscopic and redox properties of them. It is well known that the pseudohalide ligands tune the spectral and redox properties of ruthenium(II) complexes by destabilizing the metal t_{2g} orbital. Thus, understanding of the differences in crystal, molecular and electronic structures have great importance.

Three pseudohalide hydridecarbonyl ruthenium(II) complexes with formulas: [RuH(NCS)CO(PPh₃)₃] (1), [RuH(NCO)CO(PPh₃)₃] (2) and [RuH(N₃)CO(PPh₃)₃] (3) were synthesized. The molecular structures of the compounds are determined by X-ray and the spectroscopic properties as infrared, ¹H, ³¹P NMR spectra were studied. Based on the crystal structures, the computational researches were made in order to determine the electronic structures of the studied compounds by analysis of their optimized molecular geometries and their electronic populations using the natural bond orbitals scheme. The latter was used to identify the nature of the interactions between the ligands and the central ion. The calculated density of states showed the interactions and influences of the orbital composition on the frontier electronic structure. The time dependent density functional theory (TD-DFT) was finally used to calculate the electronic absorption spectra. Based on a molecular orbital scheme, these results allowed the interpretation of the UV–Vis spectra obtained at the experimental level.

Literature

- [1] S. Kannan, M. Sivagamasundari, R. Ramesh, Yu Liu, *J. Organomet. Chem.* **693** (2008) 2251.
- [2] M. Sivagamasundari, R. Ramesh, *Spectrochim. Acta, Part A* **67** (2007) 256.
- [3] M. Sivagamasundari, R. Ramesh, *Spectrochim. Acta, Part A* **66** (2007) 427.
- [4] M.V. Kaveri, R. Prabhakaran, R. Karvembu, K. Natarajan, *Spectrochim. Acta, Part A* **61** (2005) 2915.
- [5] M. Ulaganatha Raja, N. Gowri, R. Ramesh, *Polyhedron* **29** (2010) 1175.
- [6] B.J. Coe, S.J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **203** (2000) 5.

KOMPLEKSY MOLEKULARNE FENAZYNY Z IZOMERAMI AMINOFENOLU ORAZ DIAMINOBENZENU

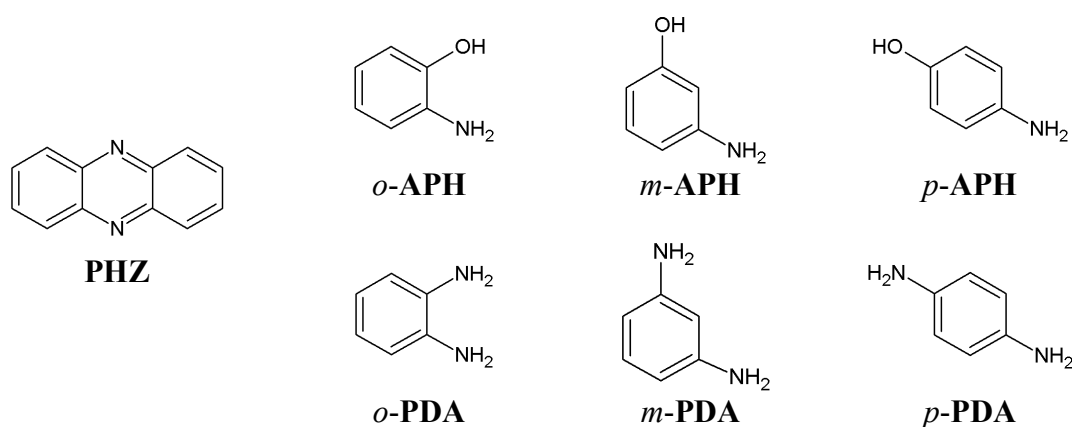
Agnieszka Czapik^a, Maria Gdaniec^a, Tadeusz Poloński^b

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

^b Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk

Zasady diazaheterocykliczne, takie jak fenazyna czy chinoksalina, współkrystalizują z polifenolami, a także aminami aromatycznymi. W kompleksach tych wzajemne ułożenie cząsteczek kontrolowane jest przez wiązania wodorowe oraz oddziaływania układów π -elektronowych. W ich strukturze wyróżnić można dwa typy podjednostek strukturalnych. Pierwszy typ budowany jest w oparciu o oddziaływania układów aromatycznych typu *face-to-face* oraz *edge-to-face*, drugi natomiast stabilizowany jest przez wiązania wodorowe oraz oddziaływania typu *face-to-face* [1,2].

Obok tradycyjnych metod otrzymywania kompleksów molekularnych na drodze współkrystalizacji składników z roztworu, dużym zainteresowaniem cieszą się ostatnio metody mechanochemiczne. Procesy te polegają na ucieraniu mieszaniny składników bez udziału rozpuszczalnika lub też z nieznaczną jego ilością i prowadzą często do tych samych produktów co krystalizacja z roztworu. Znane są jednak również przypadki otrzymania całkiem nowych połączeń na tej drodze.



Celem prezentowanych badań było otrzymanie serii kompleksów molekularnych fenazyiny z trzema izomerami aminofenolu oraz trzema izomerami diaminobenzenu, zarówno na drodze współkrystalizacji substratów jak i reakcji mechanochemicznych. Eksperyment doprowadził do uzyskania krystalicznych kompleksów molekularnych we wszystkich sześciu układach. Z wyjątkiem kompleksu fenazyiny z *m*-diaminobenzenu, w którym stosunek składników wynosi 3:2, substraty współkrystalizowały w stosunku molowym 2:1. Zmiana w rozmieszczeniu podstawników pochodnej benzenowej, jak i zmiana chemicznego charakteru grup funkcyjnych nie spowodowały w większości przypadków znaczącej zmiany w typie struktury supramolekularnej. W kompleksach cząsteczki fenazyiny układają się w stosy do których za pośrednictwem wiązań wodorowych typu O-H \cdots N oraz N-H \cdots N przyłączają się cząsteczki pochodnej

A-13

benzenowej. Jedynie struktura kompleksu $\text{PHZ}_3 \cdot m\text{-PDA}_2$ nie jest budowana na bazie typowych podjednostek strukturalnych.

Reakcje mechanochemiczne przeprowadzone zostały dla substratów zmieszanych w stosunku molowym wynikającym ze stechiometrii kompleksów molekularnych otrzymanych z roztworu. Ucieranie przygotowanych mieszanin doprowadziło do otrzymania tej samej formy kompleksu molekularnego, z wyjątkiem reakcji w układzie fenazyne/*p*-diaminobenzen, gdzie mimo modyfikacji warunków prowadzenia reakcji nie zaobserwowano tworzenia kompleksu molekularnego.

Literatura

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

**STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDY OF
TRANS-DIAZIDOBIS(ETHYLENEDIAMINE)COBALT(III)
PERCHLORATE COMPLEX**

Danuta Dobrzyńska^a, Jan Janczak^b, Agnieszka Wojciechowska^a

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

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

The study of transition metal complexes with chelating amino ligands is of continuous interest [1]. Many of these compounds can be recognized as models for reaction centres in metalloenzymes [2]. The cobalt(III) complexes with chelating ligands such as ethylenediamine and its analogues are noteworthy because they allow to study the spectroscopic and redox properties and kinetics of ligand exchange reactions [3].

In this work we present the X-ray structure and spectroscopic characterization of the novel complex of formula *trans*-[Co(en)₂(N₃)₂] \cdot ClO₄ (**1**) where en = ethylenediamine. It crystallises in centrosymmetric space group C2/c of monoclinic system. The crystal of **1** is built up of [Co(en)₂(N₃)₂]⁺ cations and non-coordinated ClO₄⁻ anions. The complex exists as a monomer and the nearest cobalt(III) ions are distanced of 7.157 Å. The almost ideal octahedral geometry of cobalt atom is created by six nitrogen atoms of two ethylenediamine molecules and two azide ions, which formed the *trans*-[CoN₄N₂'] chromophore. Both azido nitrogen atoms N1 occupy the vertices of octahedron and the bond length Co-N1 equal 1.956(2) Å. The crystal structure is stabilized by system of weak hydrogen-bonds. All hydrogen contacts involve NH₂ groups as the donors. The each [Co(en)₂(N₃)₂]⁺ cation is connected with two perchlorate ions by hydrogen bonds N4—H41 \cdots O2ⁱ (3.018(3) Å) and N5—H51 \cdots O2ⁱⁱ (3.326(3) Å), what forms 1D-structure parallel to the *a* crystallographic axis (Fig. 2). The N4—H41 \cdots O2ⁱ contact with D \cdots A 3.018(3) Å and D—H \cdots A angle of 161° is the strongest among all hydrogen contacts observed in this crystal structure. The O1 atoms from ClO₄⁻ ions as acceptors form weak hydrogen bonds together with the N4—H42 and N5—H52 groups of four neighbouring *trans*-[Co(en)₂(N₃)₂]⁺ cations. These interactions generate the 3D-structure.

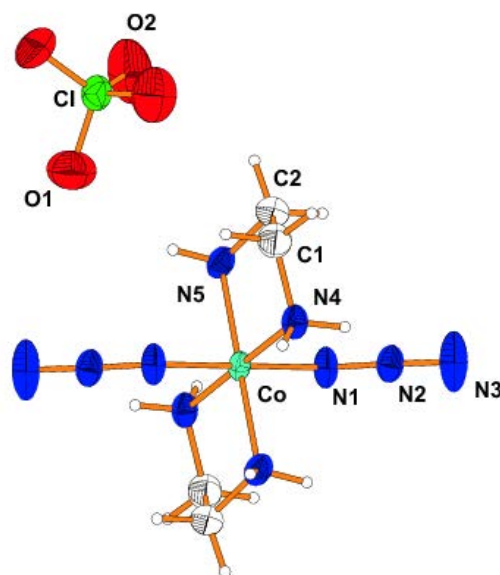


Fig. 1. The molecular structure of *trans*-bisazidobis(ethylenediamine)cobalt(III) perchlorate (**1**) with the atom numbering scheme, plotted with 50% probability of displacement ellipsoids.

A-14

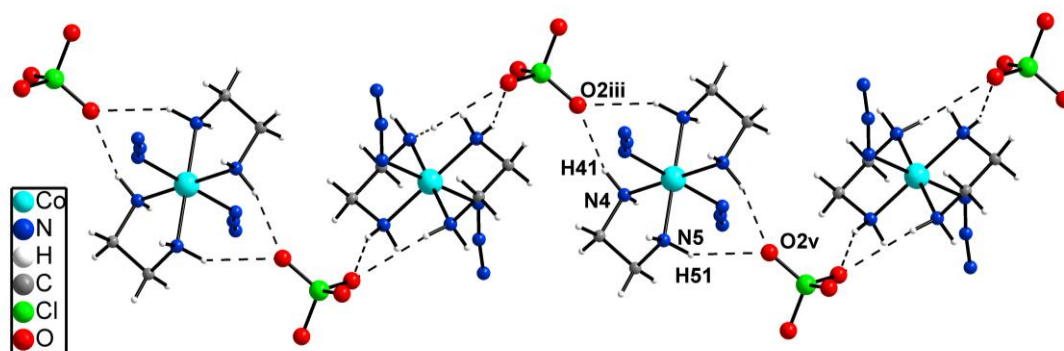


Fig. 2. The chain formed along the *c* axis between and NH₂ groups and O2 atoms of ClO₄⁻ anions.

The coordinated atoms create the *trans*-[CoN₄N₂] chromophore of strong crystal field and complex shows a typical low-spin character. In the 8500-30000 cm⁻¹ spectral range the electronic spectrum of **1** exhibits two minor bands with maxima at *ca.* 18030 cm⁻¹ and 24120 cm⁻¹, which are directly descendent from *d-d* transitions of Co³⁺ ion. The filter process reproduced the splitting of band at 18030 cm⁻¹ into two components centered at 15300 cm⁻¹ and 18100 cm⁻¹. Those components are arised by ¹A_{1g}→¹E_g and ¹A_{1g}→¹A_{2g} transitions [4]. The well seen asymmetric band with maximum at 24120 cm⁻¹ is assigned to the succeeding spin-allowed transition ¹A_{1g}→¹T_{2g} (in O_h symmetry).

References

- [1] (a) Yu. E. Alexeeva, B. I. Kharisovb, T. C. Hernandez Garciab, A. D. Garnovskia, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 794. (b) V. Lozana, C. Looseb, J. Kortusb, B. Kerstinga, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 1353. (c) R. Mukherjee, *Coord. Chem. Rev.* 203 (2000) 151.
- [2] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*, John Wiley&Sons Ltd Chichester, England 1994
- [3] M. Amirasr, R. Vafazadeh, A. H. Mahmoudkhani, *Can. J. Chem.* 80 (2002) 1196.
- [4] R. Boca, M, Hvastijova, J. Kozisek, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1995) 1921.

STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF COMPLEXES WITH 2-AMINO-3-(4-HYDROXYPHENYL)-PROPANOIC ACID

Agnieszka Wojciechowska^a, Anna Gaĝor^b

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

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

The 2-amino-3-(4-hydroxyphenyl)-propanoic acid called L-tyrosine (L-tyr) is one of the twenty amino acids. This amino acid is essential because of its crucial importance in synthesis of thyroxine – a thyroid hormone, which is one of the most important hormones that control metabolism [1]. D- and L-tyrosine are also used as components of the anticancer drugs applied in the chemotherapy of breast cancer [2]. Additionally, L-tyrosine complexes of di- and trivalent metal ions exhibit, aside from their interesting structural, spectroscopic, magnetic and thermodynamic properties, curious antibacterial and antifungal activity [3]. Copper(II) complexes containing of L-tyr entity and one of the diimines: 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline have been extensively used to understand the nature of their DNA binding by viscosity measurements and oxidative DNA cleavage [4].

Herein, as a continuation of our earlier research on the L-tyrosinato interaction with metals ion, the structural and spectroscopic characterization of $[\text{Zn}(\text{bpy})(\text{L-tyr})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**1**) and $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{L-tyr})_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) complexes are presented.

The crystal structures of these complexes are isomorphic. The asymmetric unit contains one independent $[\text{M}(\text{L-tyr})_2(\text{bpy})]_2$ complex and molecules of solvents (water and methanol). L-tyrosine anions chelate Zn^{2+} or Ni^{2+} ions via N and one of carboxylate group O atoms. The atoms coordinating metal centers form six-coordinated *cis*- $\text{N}_2\text{N}_2'\text{O}_2$ chromophore described as distorted octahedron with C_1 symmetry (Fig. 1). The geometries around the Zn(II) and Ni(II) centers are a severely distorted octahedra with two shorter M-O distances and four longer M-N bonds. In 2,2'-bpy the pyridine rings are twisted along C19-C24 bond with C20-C19-C24-N4 torsion angles equal to $170.5(4)^\circ$ and $172.7(7)^\circ$ for **1** and **2**, respectively.

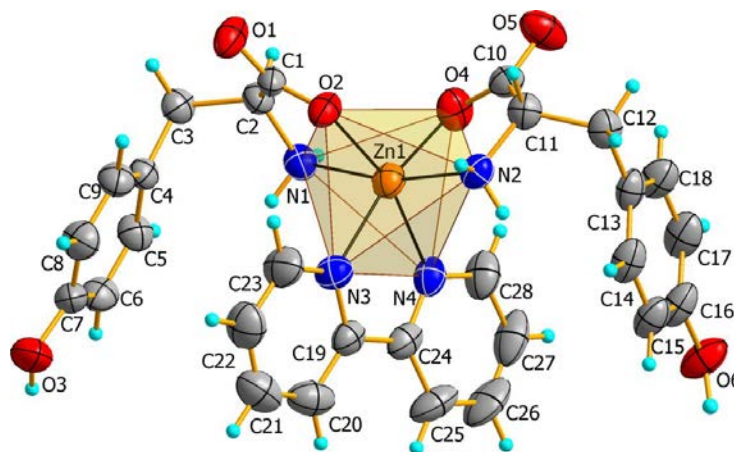


Fig. 1. The distorted octahedral environment around nickel(II) centre in structure of **1**.

The complexes exist as a monomers but neighboring $[\text{M}(\text{bpy})(\text{L-tyr})_2]$ units are joined together via hydrogen bonds between the coordinated carboxylate oxygen atom and amine group forming helical polymeric chain propagating along $[0\ 0\ 1]$ direction (Fig. 2).

Strong hydrogen bonds are formed also between the amino acids and solvent water molecules. Especially the $\text{H}_2\text{O}_{\text{W1}}$ water may act as a multi hydrogen bonded donor and acceptor. It forms a strong $\text{OW1}-\text{H11}\cdots\text{O5}$ hydrogen bond with L-tyr(B) and acts as an acceptor in $\text{O6}-\text{H61}\cdots\text{OW1}^{\text{iii}}$ bond. The disordered water and methanol molecules do not participate in 3D supramolecular structure of the crystals although they may interact with amino acids. The $\text{H}_2\text{O}_{\text{W2}}$ is in a bonding distance to the hydroxyl oxygen from L-tyr(A) ($\text{Ow2}\cdots\text{O3}$) whereas the oxygen atom from methanol may act as a donor in a weak interaction with coordinated and uncoordinated carboxylate oxygen of L-tyr(B) entities.

The electronic spectrum of **2** shows two clearly marked bands centred at 10470 cm^{-1} and 17350 cm^{-1} . The third $d-d$ band is observed only as a shoulder at *ca.* 25300 cm^{-1} . The noticeable asymmetry of the $d-d$ bands indicates that those bands are probably split under the lower than O_h crystal field symmetry. The three obtained components of *I-st* $d-d$ band at 9460 cm^{-1} , 10650 cm^{-1} and 11210 cm^{-1} are assigned to the ${}^3\text{B}_{1g}\rightarrow{}^3\text{B}_{3g}$, ${}^3\text{B}_{1g}\rightarrow{}^3\text{B}_{1g}$ and ${}^3\text{B}_{1g}\rightarrow{}^3\text{B}_{2g}$ transitions (centrosymmetric point group D_{2h}), respectively. A sharp profile is clearly seen at 12800 cm^{-1} but without showing evidence of a splitting. This band should be correlated with the combined spin- and symmetry forbidden ${}^3\text{B}_1\rightarrow{}^1\text{A}_1 + {}^1\text{B}_1$ transitions. The second $d-d$ band includes three separate components at 16060 cm^{-1} , 17100 cm^{-1} and 18600 cm^{-1} , which arise from ${}^3\text{B}_{1g}\rightarrow{}^3\text{B}_{2g}$, ${}^3\text{B}_{1g}\rightarrow{}^3\text{B}_{1g}$ and ${}^3\text{B}_{1g}\rightarrow{}^3\text{B}_{3g}$ transitions [5].

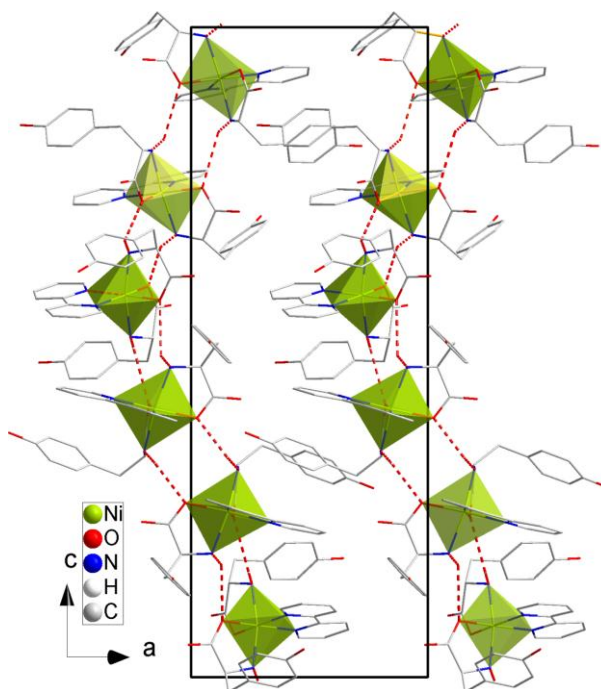


Fig. 2. The hydrogen bonds between $[\text{Ni}(\text{bpy})(\text{L-tyr})_2]$ centers forming polymeric 1D-structure in **2**.

References

- [1] Chalmers, J. R.; Dickson, G. T.; Elks, J.; Hems, B. A.; *J. Chem. Soc.* (1949) 3424.
- [2] C. Descoteaux, V. Leblanc, K. Brasseur, A. Gupta, E. Asselin, G. Berube, *Bioorg. Med. Chem.* 20 (2010) 7388.
- [3] (a) Apfelbaum-Tibika, F., Bino, A. *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2902. (b) Wang, R.; Zheng, Z.; Jin, T.; Staples, R. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 1813. (c) Wojciechowska, A.; Daszkiewicz, M.; Bienko, A. *Polyhedron* 28 (2009) 1481. (d) Molchanov, A. S.; Ledenkov, S. F. *Russian J. Phys. Chem. A* 28 (2009) 2028. (e) Refat, M. S.; El-Korashy, S. A.; Ahmed, A. S. *J. Mol. Struct.* 881 (2008) 28.
- [4] (a) S. Ramakrishna, V. Rajendiran, M. Palaniandavar, V. S. Periasamy, B. S. Srinag, H. Krishnamurthy, M. A. Akbarsha, *Inorg. Chem.* 48 (2009) 1309. (b) Z. Yang, Y. Wang, G. Yang, *Biomaterials* 24 (2011) 737.
- [5] Lever, A. B. P.; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier: New York, 1984.

A-16

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF TWO MODIFICATIONS OF BIS(4-METHYLPYRIDINE) PHTHALOCYANINATO(2-) IRON(II) COMPLEX

Ryszard Kubiak, Jan Janczak

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

Two crystalline modifications, orthorhombic (**II**) and triclinic (**III**), of bis(4-methylpyridine) iron(II) phthalocyanine complex are obtained (Fig. 1). The orthorhombic (**II**) crystals are formed from the solvated crystals of $\text{FePc}(4\text{-Mepy})_2 \cdot 2(4\text{-Mepy})$ (**I**) after storing at room temperature in ambient air. The crystals **I** releasing the solvated 4-Mepy molecules transform into crystals **II** without destruction of the crystalline network. Releasing of the solvated 4-Mepy molecules from the crystal **I** and the formations of the crystal **II** leads to the co-operative translation of the neighbouring zig-zag ribbons of $\text{FePc}(4\text{-Mepy})_2$ molecules and the contraction of the lattice parameters. The triclinic crystals of $\text{FePc}(4\text{-Mepy})_2$ (**III**) are formed at higher temperature than the orthorhombic, but solvated crystals of $\text{FePc}(4\text{-Mepy})_2 \cdot 2(4\text{-Mepy})$ (**I**).

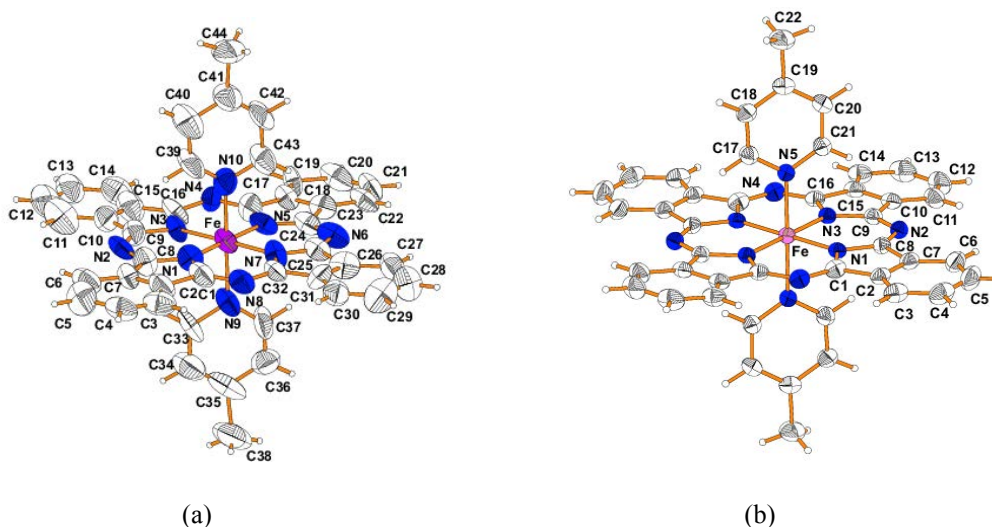


Figure 1. Thermograms of the solid-state samples of orthorhombic and triclinic phases of $\text{FePc}(4\text{-Mepy})_2$.

EPR and magnetic susceptibility measurements clearly show that ligation of the iron(II) phthalocyanine by 4-Mepy molecules leads to the change of the ground state from $S=1$ (for FePc , $e_g^3 b_{2g}^2 a_{1g}^1$) to $S=0$ ($\text{FePc}(4\text{-Mepy})_2$, $e_g^4 b_{2g}^2$). Thus the $\text{FePc}(4\text{-Mepy})_2$ complex is a low-spin complex. The $\text{FePc}(4\text{-Mepy})_2$ complex was also characterised by TG and UV-Vis spectroscopy.

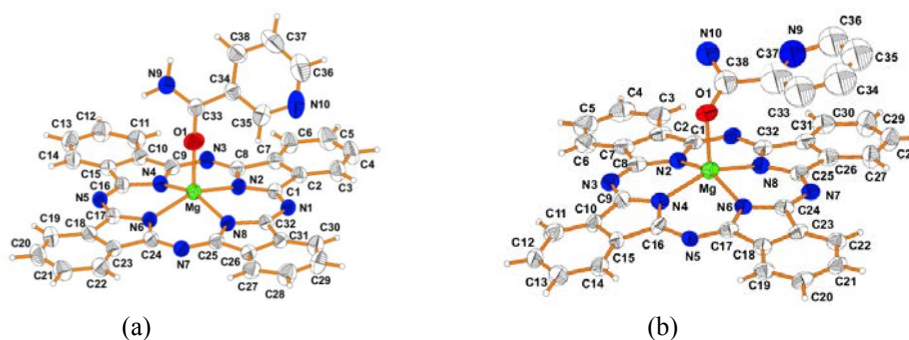
CATALYTIC TRANSFORMATION MECHANISM OF CYANOPYRIDINE ISOMERS INTO PYRIDINECARBOXAMIDE ISOMERS BY MAGNESIUM PHTHALOCYANINE

Jan Janczak

*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
Okólna 2 str. P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland;
email: j.janczak@int.pan.wroc.pl*

Magnesium phthalocyanine MgPc among M(II)Pc complexes (M=divalent metal, $\text{Pc}=\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$) is exceptional and unusual [1]. Although, MgPc is thermally stable, chemically is active, what was proved by the fact that in the ambient atmosphere it gives complexes with the compositions of $(\text{MgPc})_2\text{O}_2$ and $(\text{MgPc})_2\text{N}_2$ [2]. The instability of the β -MgPc and its unusual behaviour in relation to the other β -M(II)Pc complexes such as MnPc, FePc, NiPc, CuPc and ZnPc is related with differences between their crystal structures. Although, MgPc crystallises, similar to other M(II)Pc complexes, in the monoclinic system, the MgPc molecule, in contrast to other M(II)Pc molecules, is not planar. The electropositive Mg center of MgPc is significantly displaced from the N_4 -plane of Pc ring ($\sim 0.5 \text{ \AA}$) [3], although the *ab-initio* molecular orbital calculations predict its planarity. In the crystal, the electropositive Mg center of MgPc interacts with the N-azamethine atom of the neighbour leading to the displacement of Mg from the N_4 -plane. Thus, in the crystal the Mg center of MgPc accommodates the 4+1 coordination. The difference in the crystal structure of MgPc relative to other M(II)Pc complexes is useful in the activation and catalytic transformation of organic compounds, especially the cyanocompounds [4-7].

Three intermediate magnesium phthalocyanine complexes with 2-, 3- and 4-pyridinecarboxamide, MgPc(2-pyridinecarboxamide), MgPc(3-pyridinecarboxamide) and $(\text{MgPc})_2(4\text{-pyridinecarboxamide})$ (Fig. 1), were obtained during the catalytic transformation of the respective cyanopyridine isomers in presence of magnesium phthalocyanine. These complexes were obtained in the crystalline form and their structures were determined by the X-ray single crystal analysis. In MgPc(2-pyridinecarboxamide) and MgPc(3-pyridinecarboxamide) the Mg center of MgPc is 4+1 coordinated by the oxygen atom of amide groups of axially coordinated 2- or 3-cyanopyridine isomers.



A-17

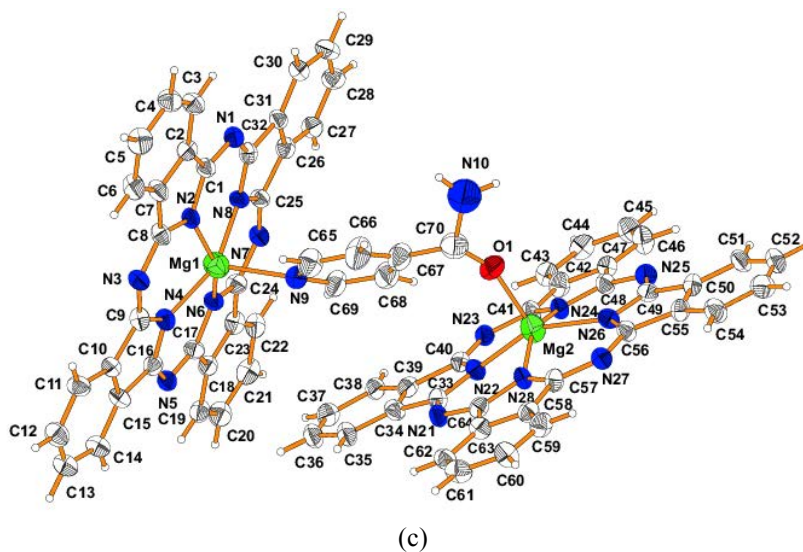


Figure 1. Molecular structure of MgPc(2-pyridinecarboxamide) (a), MgPc(3-pyridinecarboxamide) (b) and (MgPc)₂(4-pyridinecarboxamide) (c).

In the third complex the 4-pyridinecarboxamide acts as an *O,N*-bridging ligand forming 4+1 *O*- and *N*-coordinated (MgPc)₂(4-pyridinecarboxamide) supramolecular complex. Owing to the Mg—O interaction of the electropositive Mg-center of MgPc molecule with oxygen atom of amide group of 2- and 3-pyridinecarboxamide axial ligands, the Mg atom is significantly displaced (~0.5 Å) from the plane defined by the four isoindole N atoms of Pc(2-) macrocycle. In the (MgPc)₂(4-pyridinecarboxamide) complex the *O,N*-ligand bridges two MgPc units, therefore the interaction of Mg center from both MgPc units causes the deviation of the Mg atoms by 0.472(2) and 0.413(2) Å from the N₄-plane, respectively for Mg—O-coordinated and Mg—N-coordinated. The interactions of Mg with the axial ligand (Mg—O and Mg—N) lead a distortion of a planar Pc(2-) macrocycle to the saucer-shape form. Some remarks on the transformation mechanism of the C≡N group of cyanopyridine isomers into amide group of respective pyridinecarboxamide isomers have been made. The calculated three-dimensional molecular electrostatic potential maps are helpful for understanding the transformation mechanism as well as for better understanding the organisation and the arrangement of the molecules in solid-state (crystal).

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

References

- [1] A. T. Davidson, *J. Chem. Phys.* **245** (1982) 168.
- [2] R. Kubiak, J. Janczak, K. Ejsmont, *Chem. Phys. Lett.* **245** (1995) 249.
- [3] J. Janczak, R. Kubiak, *Polyhedron*, **20** (2001) 2901.
- [4] J. Janczak, R. Kubiak, *Acta Chem. Scand.* **53** (1999) 602.
- [5] J. Janczak, M. Śledź, R. Kubiak, *J. Mol. Struct.* **659** (2003) 71.
- [6] J. Janczak, R. Kubiak, *Acta Cryst. C* **59** (2003) o506.
- [7] J. Janczak, R. Kubiak, *J. Mol. Struct.* **644** (2003) 13.

THE IMPACT OF MOLECULAR INTERACTIONS ON THE FORMATION OF THE TETRA-IODIDE ANIONS

Anita M. Owczarzak^{a,b}, Maciej Kubicki^a, Sotiris K. Hadjikakou^b

^a*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University,
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland,*

^b*Section of Inorganic and Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of
Ioannina, 45110 Ioannina, Greece
Email: aniw@amu.edu.pl*

Among halogens, iodine exhibits the highest tendency for catenation giving rise to a variety of poly-iodide anionic species of the general formulae: I_{2n+1}^- ($n=1-4$), I_{2n+2}^{2-} ($n=1-8$), I_{2n+3}^{3-} ($n=2-13$), and I_{2n+4}^{4-} ($n=3-11$) [1-3], which have very different structural and physical properties. One of the most interesting - from intermolecular interaction point of view - is isolated, linear tetra-iodide anion, which theoretically, have been found to be unstable [4].

In the course of our studies of polyiodides we have determined two structures containing isolated I_4^{2-} ; $[2\{(tHPMT)_2^{2+}\} \cdot 2(I)(I_4^{2-})]$ (**1**) (tHPMT=2-mercapto-3,4,5,6-tetrahydro-pyrimidine) and $[2\{(PMT H_2)^+\} \cdot I_4^{2-}]$ (**2**) (PMT H= 2-mercaptopyrimidine) [5]. Tetra-iodide in the structure of **1** is symmetrical, with $I3-I2=3.355(1)$ Å and $I3-I3'=2.831(1)$ Å. The elongation of the covalent iodine-iodine bond proves the secondary bond character of $I2 \cdots I3$ contact. Moreover, the deviation from the linearity for this di-anion [$I2-I3-I2=171.01(4)^\circ$] is greater than in any such molecule described so far. The reasons of this are most probably a) electrostatic attraction and b) interaction between π electrons and tetra-iodide terminal atom.

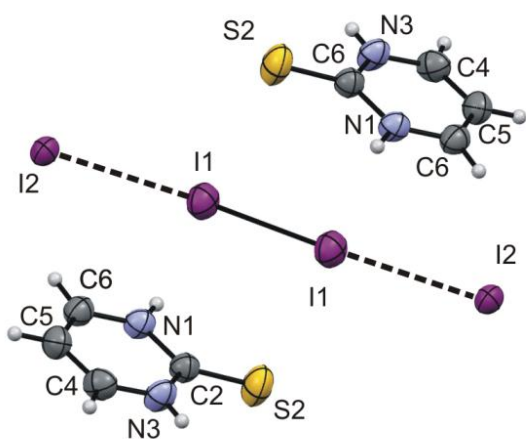


Fig 1. ORTEP diagram of **2** together with the atomic numbering scheme. Thermal ellipsoids drawn at the 50% probability level.

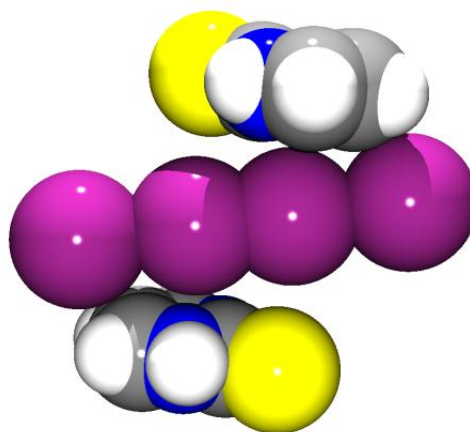


Fig 2. The view of tetraiodide situated between two $PMT H_2^+$ molecules in **2**.

The intermolecular interactions of the same terminal iodine atom of tetra-iodide in **2** are also relevant. Most likely they are responsible for creating I_4^{2-} in this structure, which manifests itself in a relatively small elongation of central iodine-iodine

A-18

bond(2.762(1) Å) despite the close I2 and I1 contact (3.346(1) Å). The impact of molecular interactions on the formation of the tetra-iodide (based on the examples of tetra-iodide anions with organic counterparts available in the CSD database) will be discussed.

References

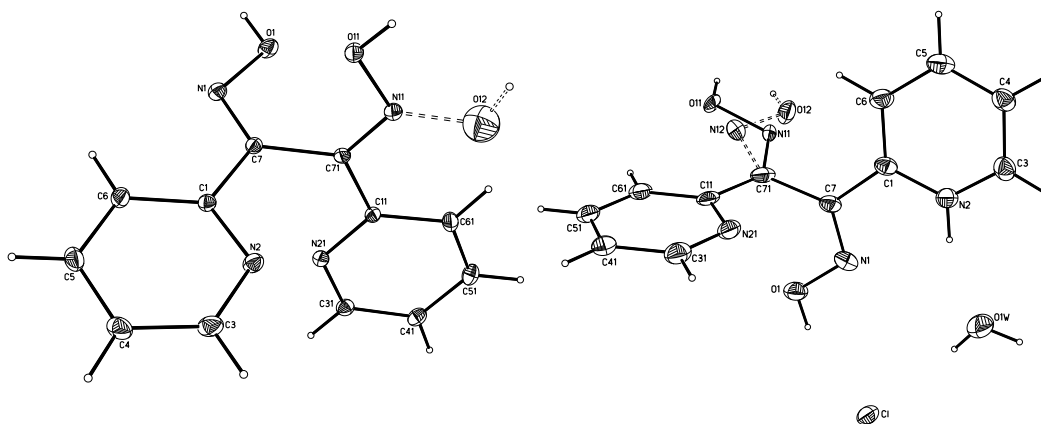
- [1] P.H. Svensson, L. Kloo, *Chem Rev.*, 2003, 103, 1649-1684
- [2] P.D. Boyle, S.M. Godfrey, *Coord. Chem. Rev.*, 2001, 223, 265–299
- [3] P. Deplano, J.R. Ferraro, M.L. Mercuri, E.F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, 188, 71–95.
- [4] Lief J. Sæthre, Odd Gropen, Jorunn Sletten, *Acta Chem. Scan.* 1988: 16-26.
- [5] A.M. Owczarzak, M. Kubicki, N. Kourkoumelis, S.K. Hadjikakou, *RSC Adv.* 2012, DOI: 10.1039/C2RA00013J

STRUKTURY KRystaliczne DIOKSYMÓW PIRYDYLOWYCH

Marta Otręba, Miłosz Siczek, Tadeusz Lis

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

W reakcji 1,2-di(pirydyn-2-yl)etano-1,2-dionu z chlorowodorkiem hydroksyloaminy [1] uzyskano następujące formy krystaliczne dioksymów: roztwór stały izomerów *Z,Z* i *Z,E* (**1**) oraz roztwór stały chlorowodoru izomerów *Z,E* i *Z,Z* (**2**).



Struktura (1)

Struktura (2)

Występujący w obu strukturach nieporządek objawia się współistnieniem w kryształach dwóch izomerów geometrycznych. W strukturze (**1**) nieuporządkowany jest atom O12 co powoduje, że w 94% występuje izomer *Z,Z*, a w 6% izomer *Z,E*. W (**2**) nieuporządkowane są atomy N12 i O12 w jednej z grup oksymowych: w 61% występuje izomer *Z,E*, a w 39% izomer *Z,Z*.

Związki (**1**) i (**2**) krystalizują w układzie jednoskośnym, w typie grup przestrzennych $P2_1/n$. Struktura krystaliczna obu dioksymów jest stabilizowana przez międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu O–H···N (**1**) lub N–H···O, O–H···Cl i C–H···N (**2**). Wiązania wodorowe łączą cząsteczki (**1**) lub kationy (**2**) dioksymu w nieskończone łańcuchy biegnące wzdłuż kierunku *c*. Pomiedzy łańcuchami występują oddziaływania stakingowe typu "offset" [2], w których bierze udział tylko jeden z pierścieni każdej cząsteczki lub kationu dioksymu.

Literatura

- [1] Vogel A.I., *Preparatyka organiczna*, Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa (2006).
 [2] Janiak C., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (2000), 3885.

CRYSTAL STRUCTURE OF NEW TRINUCLEAR RHENIUM(III) COMPLEXES

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

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

The crystal structures of trinuclear rhenium(III) complexes of the formulae: $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6(\text{py})_3]\cdot\text{py}$ (**1**), $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6(\text{pyz})_3]$ (**2**) (Fig. 1), $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6(\text{Opy})_3]\cdot 0.5\text{Me}_2\text{CO}\cdot 0.5\text{Opy}$ (**3**) (Opy = pyridine-N-oxide) were determined. In syntheses the ReCl_3 were used as a starting material [1,2]. In each complex three Re atoms are placed in the vertices of equilateral triangle and are bridged by Cl atoms. Additionally, each Re atom is coordinated by two terminal Cl atoms and one molecule of pyridine in **1**, pyrazine in **2** and pyridine-N-oxide in **3**. The N atoms (in **1** and **2**) are placed in the plane of $\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3$ unit, while the O atoms (in **3**) are slightly deviated from this plane. The remaining six terminal Cl atoms are located in the vertices of triangular prism. The $\text{Cl}_{\text{terminal}}\text{-Re-Cl}_{\text{terminal}}$ angles are about 160° . The overall geometry of complexes in **1** and **2** is comparable; in both compounds the corresponding two rings have very similar spatial arrangement. In **3** the aromatic rings are placed out of the plane of $\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3$ unit. The Re-O-N angles are in the range $121 - 126^\circ$.

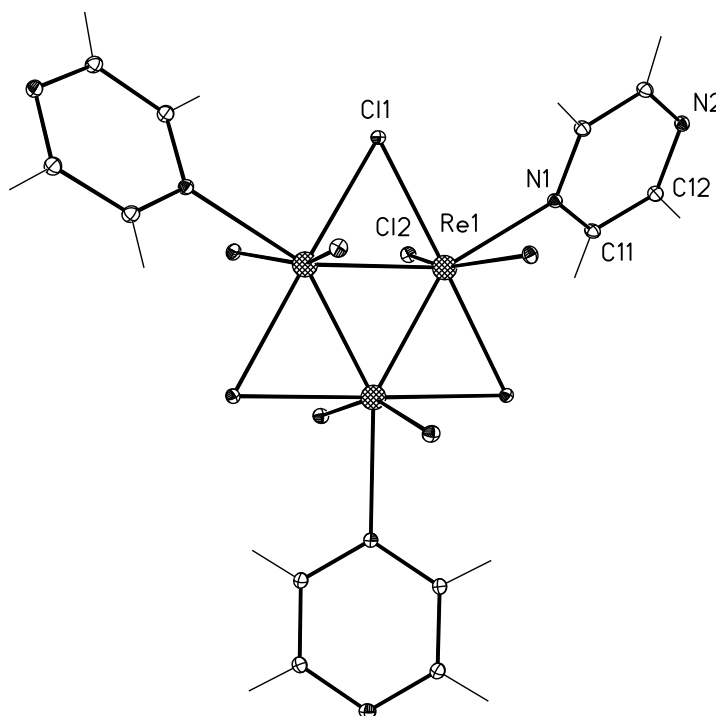


Fig. 1. The molecular structure of $[\text{Re}_3(\mu\text{-Cl})_3\text{Cl}_6(\text{py})_3]$ (**2**) with point symmetry 32.

Literature

- [1] D. G. Tisley, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **12** (1973) 373.
 [2] R. Walton, *J. Chust. Sci.* **15** (2004) 559.

CRYSTAL STRUCTURE OF NEW HEXANUCLEAR RHENIUM OXIDOCOMPLEXES

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

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

In the literature there are known hexanuclear rhenium clusters (denoted as Re_6) with the unit of the general formula $[\text{Re}_6(\mu_3\text{-Q}_n\text{X}_m)_8]^{2-m}$, where $\text{Q} = \text{S, Se, Te}$ or $\text{Q} = \text{S/Se/Te}$, X ($\text{X} = \text{Cl, Br}$); $n = \{5, 6, 7, 8\}$, $m = \{1, 2, 3\}$. There are also known analogical compounds with one or two $\mu_3\text{-O}$ atoms in the structure. The oxidation state of rhenium centres in these clusters is predominantly +3.

The new hexanuclear rhenium complexes with bridging *oxido* ligands of the general formula $[\text{Re}_6(\mu\text{-O})_{12}\text{L}_6]^+$, $\text{L} = \text{py}$ and its derivatives, were synthesized, which are a new class of rhenium clusters. The Re_6 clusters containing only the O atoms as bridging ligands are unknown in the literature. In complexes presented here the novel bridging mode of Re atoms *via* O atoms resulting in formation of the $\text{Re}_6(\mu\text{-O})_{12}$ entity (Fig. 1) is observed. The six Re atoms are arranged octahedrally, and twelve O atoms are located over the bridges of Re_6 octahedron as μ ligands. The stoichiometry $\text{M}_6(\mu\text{-L})_{12}$, ($\text{L} = \text{Cl, Br, I, O, OMe, OEt}$) is known for such metals as Ta, Nb, Mo, W, Zr and such coordination polyhedron is described as a cubeoctahedron of 12 μ -edge-bridging ligands [1].

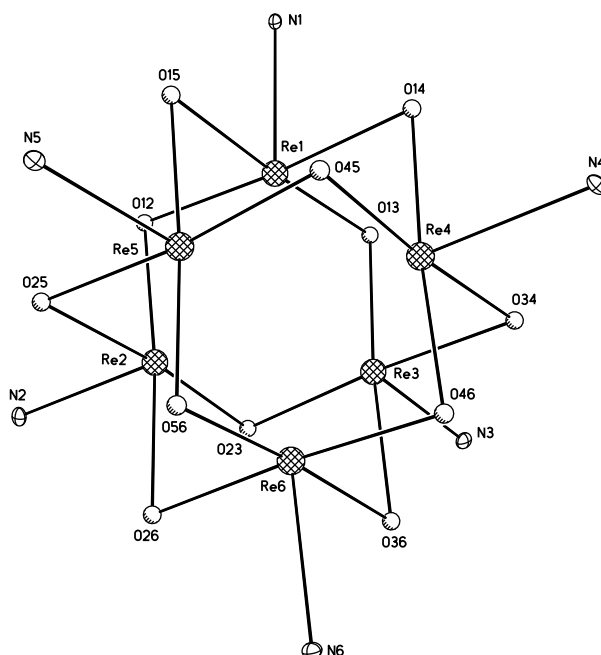


Fig. 1. Structure of $[\text{Re}_6(\mu\text{-O})_{12}(3\text{-Mepy})_6]^+$ complex cation. The aromatic rings are omitted for clarity.

Literature

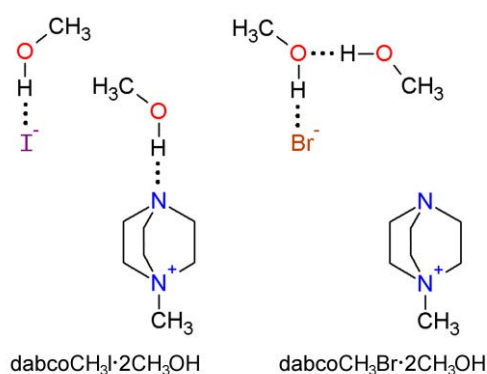
[1] T. G. Gray, *Coordination Chemistry Reviews*, **243** (2003) 213.

REMOTE HALOGEN SWITCH OF AMINE HYDROPHILICITY

Michał Andrzejewski, Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak

Zakład Chemii Materiałów, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Bromide and iodide anions switch over the hydrogen-bonding patterns in otherwise isostructural dimethanol solvates N-methyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide (dabcoCH₃Br·2CH₃OH) and analogous iodide (dabcoCH₃I·2CH₃OH), both synthesized in the high-pressure version of Menshutkin reaction at 1.2 GPa and 2.4 GPa, respectively.



Chemical properties of halogens bromide and iodide anions are either similar or drastically different. In radical reactions Br⁻ and I⁻ act differently too, as described by the Kharasch effect [1]. Furthermore, crystalline HBr is a ferroelectric, and HI is not [2]. It was shown recently that in dabcoHBr hydrogen bonds NH⁺...N and NH⁺...Br can be interconverted by applying temperature and pressure [3], while in all ten polymorphs of dabcoHI only NH⁺...N bonds are present [4]. Phase III of dabcoHBr and phase V of dabcoHI are isostructural and they both exhibit giant dielectric response, coveted for electronic applications [5].

The crystals of dabcoCH₃Br·2CH₃OH and dabcoCH₃I·2CH₃OH are less isostructural than would appear from their formula, identical except exchanged homovalent halogen anions, the same space-group symmetry, similar unit-cell dimensions and similarly located dabcoCH₃⁺ and Br⁻/I⁻ ions. However, despite of the same solvent accessible volume the hydrogen-bonding patterns and positions of methanol molecules are distinctly different. The most striking difference is that that in dabcoCH₃I·2CH₃OH one methanol is OH...N hydrogen bonded to tertiary amine N(4) of dabcoCH₃⁺, while this amine in dabcoCH₃Br·2CH₃OH does not form any hydrogen bonds.

The study was supported by the Foundation for Polish Science, TEAM project 2009-4/6.

Literature

- [1] M. S. Kharasch and F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* 1933, **55**, 2468-2496.
- [2] S. W. Ciecchanowski and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* 1973, **59**, 2420-2426.
- [3] A. Budzianowski and A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. B* 2006, **110**, 9755-9758.
- [4] A. Olejniczak, A. Katrusiak and M. Szafranski, *Cryst. Growth Des.* 2010, **10**, 3537-3546.
- [5] M. Szafranski and A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. B.* 2008, **112**, 6779-6785.

STRUKTURA KRystaliczna
 μ -OKSYDOBIS(PENTACHLORIDORENIANU)(3-)
TRIS(TETRAMETYLOAMONIOWEGO)

Milosz Siczek i Tadeusz Lis

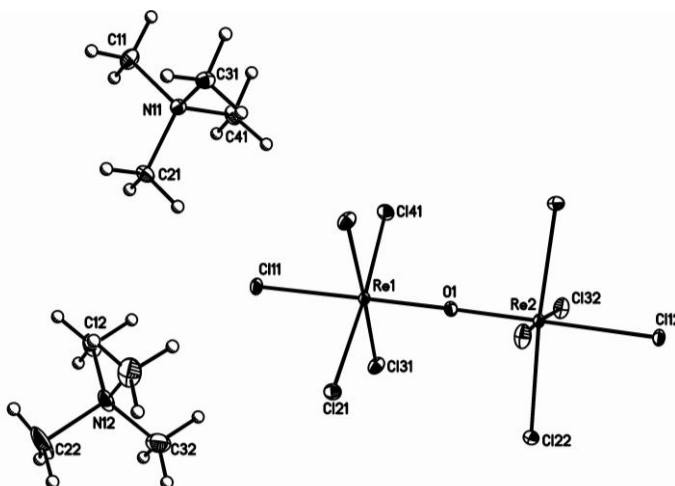
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

W trakcie wcześniej prowadzonych badań wykazano [1], że anion μ -oksydobis(pentachloridorenianu)(3-) w ciele stałym może występować w postaci dwóch konformerów, różniących się wartością kąta pseudotorsyjnego Cl–Re–Re–Cl (τ). Z konformacją naprzeciwległą mamy do czynienia, gdy wartość kąta τ jest równa lub bliska 0° , a konformacją naprzemianległą dla kąta τ bliskiego 45° . Wstępne badania wykazały zależność przebiegu podatności magnetycznej od wartości kąta τ .

Kryształy prezentowanego związku otrzymano przez odparowanie roztworu $(\text{NH}_4)_3[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]$ z dodatkiem chlorowodoru tetrametyloamoniowego.

Anion zbudowany jest z dwóch oktaedrycznie otoczonych (przez pięć ligandów chlorkowych oraz mostkowy ligand *oksydo*) atomów renu. W przedstawionej strukturze anion przymują konformację naprzemianległą z kątem τ bliskim 45° .

Odległości Re–Cl i Re–O są zbliżone do wartości literaturowych [2], przy czym z powodu efektu *trans* wartości odległości Re–Cl_{trans} są większe od odległości Re–Cl_{cis}. W porównaniu do anionu $[\text{Re}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ długość wiązania Re–O ulega skróceniu z wartości 1.865(2) do 1.836(2) i 1.819(2) Å [3,4]. Ze względu na brak typowych atomów donorowych, stabilizacja struktury krystalicznej odbywa się poprzez sieć słabych wiązań wodorowych typu C–H \cdots Cl, z których najkrótsze wynosi 3.489(2) Å. Akceptorem największej liczby wiązań wodorowych jest atom Cl11 leżący w pozycji *trans* względem mostkującego atomu tlenu.



Literatura

- [1] M. Siczek, T. Lis, *54 Zjazd PTChem* (2011) Materiały zjazdowe - S07_W5, Lublin
- [2] T. Lis, B. Jeżowska-Trzebiatowska, *Acta Cryst.* (1975). B31, 1594-1597
- [3] T. Lis, T. Głowiak, B. Jeżowska-Trzebiatowska, *Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim.* (1975) 23,739
- [4] T. Lis, B. Jeżowska-Trzebiatowska, *Acta Cryst.* (1976) B32, 867-869

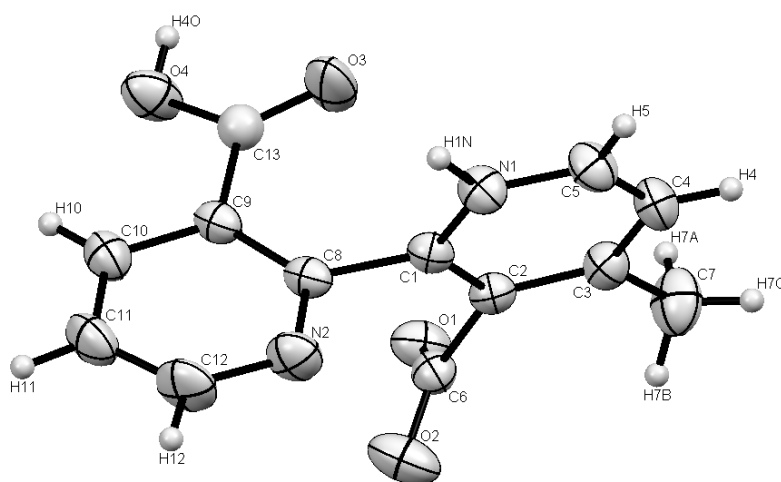
A-24

STRUKTURA KRYSTALICZA $C_{13}H_{10}N_2O_4 \cdot H_2O$

Andrzej Kochel

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

Otrzymano nowy ligand jako monohydrat 4-metylo-2,2'-bipirydyna-3,3'-dikarboksylowego kwasu. Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie punktowej $P2_1/c$. W strukturze obserwuje się liczne wiązania wodorowe typu $N-H \cdots O$, $O-H \cdots O$, oraz oddziaływania typu staking.

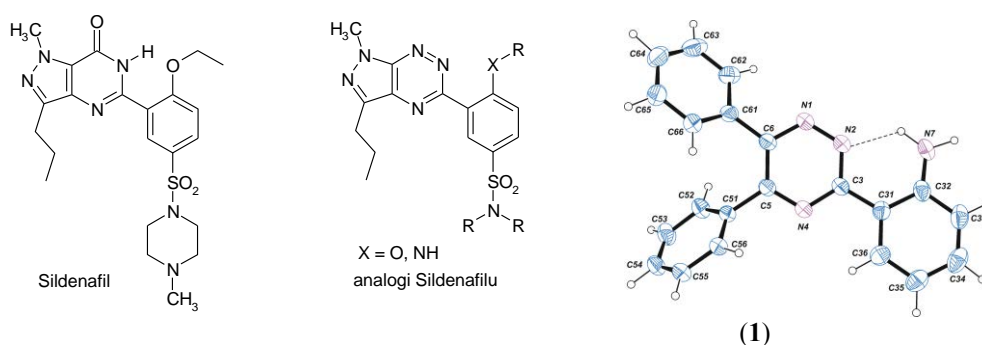


Rys 1. Jedna z dwóch niezależnych cząsteczek $C_{13}H_{10}N_2O_4 \cdot H_2O$.

3-(2-AMINOFENYLO)-5,6-DIFENYLO-1,2,4-TRIAZYNA

Zbigniew Karczmarzyk, Mariusz MojzychInstytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny,
ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

Pierwszym skutecznym inhibitorem fosfodiesterazy typu 5 (PDE5) stosowanym w lecznictwie jest sildenafil. Istnieje łatwo zauważalna analogia w budowie pomiędzy sildenafiliem, a układem pirazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazyny. Zasadnicza różnica w strukturze polega na zastąpieniu grupy C=O obecnej w sildenafilu pierścieniowym atomem azotu triazyny. Badania w zakresie poszukiwania selektywnych inhibitorów fosfodiesterazy typu 5 (PDE5) wykazały, że wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pomiędzy wolną parą elektronową tlenu grupy alkoksylowej a ugrupowaniem NH pirymidyny odgrywa istotną rolę w aktywności biologicznej sildenafilu i jego analogów poprzez utrzymywanie współpłaszczyznowego ułożenia pierścienia fenyloвого i fragmentu purynowego [1]. Zastąpienie pirymidynonu pierścieniem 1,2,4-triazyny wyklucza występowanie wiązań wodorowych pomiędzy układem heterocyklicznym, a grupą alkoksylową, natomiast zastąpienie grupy etoksylowej w pierścieniu fenylowym grupą etyloaminową lub aminową umożliwia oddziaływania wodorowe pomiędzy pierścieniowym atomem azotu w triazynie, a grupą aminową w pozycji 2' pierścienia fenylowego.



W celu określenia możliwości i miejsca tworzenia wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego w nowych analogach sildenafilu zawierających szkielet pirazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazyny, zsyntetyzowano modelową 3-(2-aminofenylo)-5,6-difenylo-1,2,4-triazynę (**1**), która teoretycznie może tworzyć wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe z pierścieniem 1,2,4-triazyny w pozycji N-2 lub N-4. Dla modelowego związku (**1**) określono strukturę krystaliczną i molekularną metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz przeprowadzono analizę konformacyjną metodami obliczeniowymi chemii kwantowej na poziomie *ab initio* DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

Dane krystalograficzne (**1**): $C_{21}H_{16}N_4$, $M_r = 324.38$, układ jednoskośny, $P2_1/c$, $a = 11.8797(3)$, $b = 6.0788(1)$, $c = 23.8710(5)$ Å, $\beta = 101.489(1)^\circ$, $V = 1689.29(6)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.275$ gcm⁻³, $\mu = 0.613$ mm⁻¹, $CuK\alpha$, $\lambda = 1.54178$ Å, $T = 293$ K, $R = 0.043$ dla 2673 refleksów.

Literatura

[1] D. -K. Kim, Ju Y. Lee, H. -Ju Park, K. M. Tai, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **14**, 2099 (2004).

SPIROCYKLICZNE SOLE TIAZOŁOWE POCHODNE D-(+)-KAMFORY

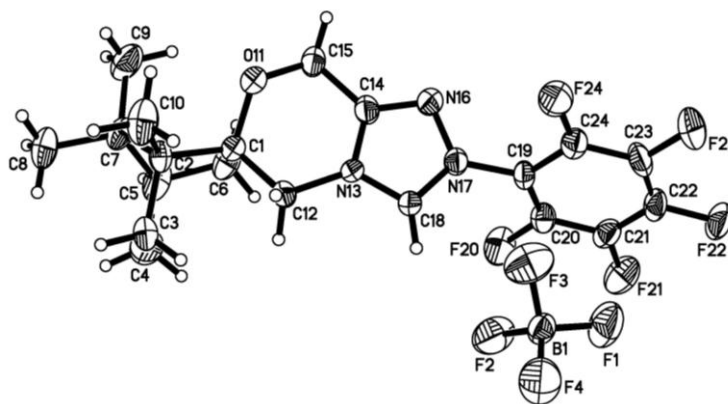
Anna Kozakiewicz^a, Zbigniew Rafiński^b

^a *Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii*

^b *Katedra Chemii Organicznej*

Wydział Chemii UMK Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Enancjoselektywne reakcje katalityczne są głównym kierunkiem współczesnej asymetrycznej syntezy organicznej. W ostatnich latach chiralne triazolowe prekatalizatory (NHC) pokazały ogromny potencjał do katalizowania reakcji bez udziału metali z grup przejściowych. Szereg zastosowań karbenowych prekursorów NHC w roli organokatalizatorów, w szczególności wykorzystujący motyw 1,2,4-triazolu, wykazały wysoką stereoselektywność w wielu reakcjach, co sprawia, że poszukiwanie nowych oraz wykorzystujących naturalne źródła chiralności karbenowych katalizatorów jest w pełni zasadne. Ogromne możliwości wynikające ze znaczącej stereoselekcji z ich udziałem oraz szerokie spektrum zastosowań w nowych typach reakcji sprawia, że poszukiwanie nowych *N*-heterocyklicznych karbenowych organokatalizatorów opartych o tanie i łatwo dostępne źródła chiralności należy do współczesnych kierunków badań [1-4].



Otrzymane nowe sole triazolowe będą badane jako katalizatory i organokatalizatory reakcji enancjoselektywnych, tj. kondensacji benzoinowej oraz w reakcji Stettera [4].

W procesie katalitycznym niezbędne jest utworzenie karbenu na atomie C18.

Literatura

- [1] E.M. Phillips, A. Chan, K.A. Scheidt, *Aldrichim. Acta*, 42 (2009), 55.
- [2] J. Read de Alaniz, T. Rovis, *Synlett*, 8 (2009) 1189.
- [3] N. Marion, S. Diez-Gonzales, S.P. Nolan, *Angew. Chem.*, 46 (2007) 2988.
- [4] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 5606.

STRUCTURAL STUDIES OF 5-SULFOISOPHTHALIC ACID COMPLEX WITH MELAMINE

A. M. Nowak¹, J. Janczak², V. Videnova-Adrabińska¹

¹*Department of Chemistry, Wrocław University of Technology,
27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland*

²*Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of
Science, 2 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland*

A new complex of 5-sulfoisophthalic acid (5-SIP) has been obtained and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. The determination of the crystal structure shows that it crystallizes in the monoclinic $P2_1/n$ space group (crystallographic data are shown in table 1). The asymmetric unit contains 5-SIP dianion, two monoprotonated melamine cations and a water molecule. Two motifs are generated: $R_2^2(8)$ and $R_2^2(14)$ (Figure 1).

The first motif is formed between carboxylic group, amine group and nitrogen atom (one of the melamine moieties). It is repeated to form helical ribbon along b -axis (Figure 2). The second (bigger) one involves carboxylic and sulfonate groups from the acid moiety and two amine groups from the second melamine cation. With some additional hydrogen bonds, via water molecule and between the two melamine cations, it is connecting neighboring ribbons into 3D supramolecular network.

Tab. 1. Crystallographic data.

Empirical formula	$C_{14}H_{20}N_{12}O_8S$
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/n$
a, b, c [Å]	7.6180
	17.9897
	15.0278
α, β, γ (°)	90.000
	96.623
	90.000
V (Å ³)	2045.8

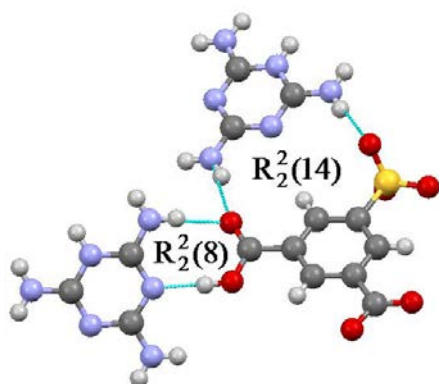


Figure 1. The main motifs for 5-SIP complex with melamine.

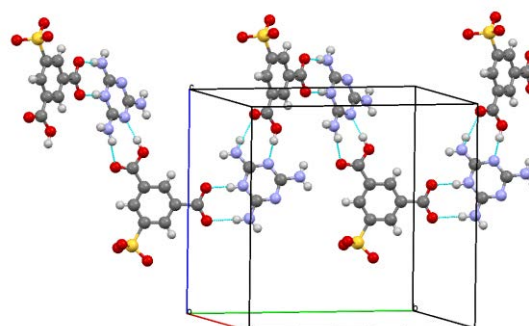


Figure 2. The helical ribbon along b -axis.

SUPRAMOLECULAR NETWORKS IN HYDROGEN-BONDED COMPLEXES OF 2-AMINOPYRIMIDINE WITH MALONIC AND GLUTARIC ACID

A. M. Nowak¹, J. Janczak², V. Videnova-Adrabinska¹

¹*Department of Chemistry, Wrocław University of Technology,
27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland*

²*Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of
Science, 2 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland*

Two supramolecular complexes have been formed between 2-aminopyrimidine (2-APY) and malonic and glutaric acid. First one, with malonic acid, crystallizes in $C2/c$ space group, the second one, with glutaric acid, crystallizes in $P\bar{1}$ space group.

In crystal 1 a heteromeric hydrogen-bonded $R_2^2(8)$ motif is formed between the acid moiety and 2-APY in which there is a proton transfer from the carboxylic site toward an N_{py} atom. On the other hand carboxylic-carboxylic interactions established between the acids portions of neighbouring heterodimers lead formation of a dimer of dimers (tetramers) via an unusual hydrogen bonded homomotif $R_2^2(12)$. The tetramers are extended into one-dimensional ribbons along b-axis additional via $N-H\dots O(C)$ bonds (Figure 1).

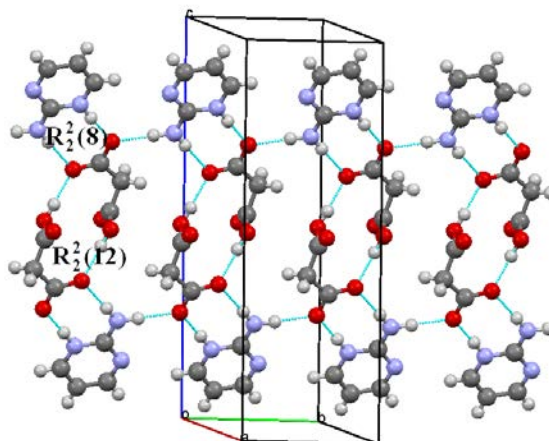


Figure 1. One-dimensional ribbon in crystal 1.

The heterodimers Glu-2APY in crystal 2 are also formed via $R_2^2(8)$ motifs, but there is no proton transfer between the acid and the amino portions. This leads to formation of quite different ribbons using another hydrogen-bonded motif $R_4^2(8)$ (Figure 2).

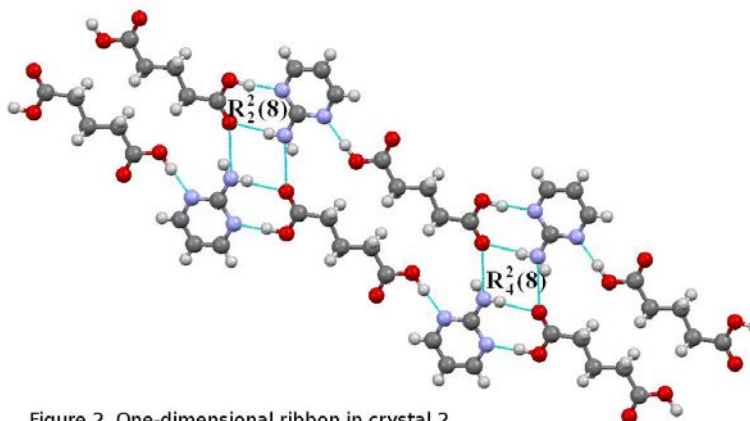


Figure 2. One-dimensional ribbon in crystal 2.

SYNTHESIS, X-RAY STUDIES AND MAGNETIC PROPERTIES OF NOVEL THREE-DIMENSIONAL THIOCYANATO-BRIDGED MANGANESE(II)–MERCURY(II) COORDINATION POLYMERS

J. Palion*, **B. Machura***, **J. Mroziński**, **B. Kalińska****, **R. Kruszyński****

* *Department of Crystallography, University of Silesia, 9 Szkolna St., Katowice*

** *Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Łódź University of Technology, 116 Żeromskiego St., Łódź*

The crystal engineering of new coordination polymers is currently one of the most active fields in coordination chemistry, supramolecular and materials chemistry. These compounds attract significant attention not only for their interesting architectures and topologies, but also due to the diverse practical applications in fields, ranging from molecular magnetism, adsorption science and gas storage to photoluminescence and catalysis[1,2].

In recent years, considerable effort has been devoted to the investigation of thiocyanatometallates as building block for construction of multidimensional heterometallic coordination polymers. Thiocyanate is a highly versatile ambidentate ligand with a polarizable π system and two different donor atoms (a hard nitrogen and a soft sulfur donor centre), which can coordinate to metals through either the nitrogen or the sulfur atoms, or both. The various bridging modes of the thiocyanate ligand generate new types of network structures and gives the opportunity for forming heterometallic complexes involving various combinations of metal ion node points. Such combinations could lead to the formation of materials with useful properties deriving from the presence of the heterometallic arrays[3,4].

Here, we present the results of our studies on thiocyanato-bridged manganese(II)–mercury(II) coordination polymers

The compounds $[\text{Mn}(\text{Me-Im})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (**1**, Me-Im = N-methyl-imidazole), $[\text{Mn}(\text{tp})(\text{MeOH})\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (**2**, tp = 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pyrimidine) and $[\text{Mn}(\text{bopy})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4]_n$ (**3**, bopy = 2-benzoylpyridine) were obtained by associating the tetrahedral anion $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ with non-saturated substituted complexes $[\text{Mn}^{\text{II}}\text{L}_x(\text{MeOH})_y]^{x+}$ and characterised by spectroscopic methods, single crystal X-ray diffraction analysis and magnetic measurements.

Compound **1** crystallizes in the monoclinic space group C2/c. Complex presents three-dimensional structure, in which each Mn(II) atom connects with four mercury ions through single thiocyanate bridges, and each Hg(II) ion is bridged with four manganese ions *via* single thiocyanate bridges. All thiocyanate ions exist in $\mu_{1,3}$ -bridging coordination mode. The Mn(II) ion is six-coordinated and takes slightly distorted octahedral environment. The equatorial plane of Mn(II) is defined by four nitrogen atoms of SCN^- ligands, whereas the axial sites are occupied by nitrogen atoms of N-methyl-imidazole.

Compound **2** crystallizes in the orthorhombic space group Pna2₁ and similarly to first complex shows interesting 3D structure, where each Mn(II) atom of **2** is connected with four mercury ions through single 1,3-thiocyanate bridges, and each Hg(II) ion is bridged with four manganese ions *via* four thiocyanate ions in $\mu_{1,3}$ -bridging

coordination mode. Mn(II) centers are in distorted octahedral environments. The equatorial plane of Mn(II) is defined by one oxygen atom of methanol molecule and three nitrogen atoms, two from thiocyanate groups and one from 1,2,4-triazolo-[1,5-a]pyrimidine located in *cis* position with respect to MeOH molecule. The two axial sites are occupied by two other thiocyanate ions.

Similar to the structures described above, the compound **3** forms three-dimensional coordination polymer, in which four thiocyanate ligands are linked to the [Mn(bopy)]²⁺ moiety. The Mn(II) ions are six-coordinated by four SCN⁻ ions and chelating 2-benzoylpyridine molecule.

Furthermore, in all complexes, the Hg atom, adopts a slightly distorted tetrahedral coordination geometry through bonding to four S-donors of the thiocyanate groups.

The values χ_{MT} of all complexes in the temperature range 10-300K are near constant. The slight decrease of the value χ_{MT} at the lowest temperatures (< 10 K) is caused by occurrence of a very weak antiferromagnetic interactions between Mn(II) centers in the crystal lattice mediating through an NCS–Hg–SCN bridges.

Literature

- [1] S.A. Barnett, N. R. Champness, *Coord. Chem. Rev.*, 246 (2003) 145.
- [2] A.Y. Robin, K.M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.*, 250 (2006) 2127.
- [3] F.-F. Jian, H.-L. Xiao, F. Q. Liu, *J. Solid State Chem.*, 179 (2006) 3695.
- [4] D. Bose, S. H. Rahaman, R. Ghosh, G. Mostafa, J. Ribas, Ch.-H. Hung, B. K. Ghosh, *Polyhedron*, 25 (2006) 645.

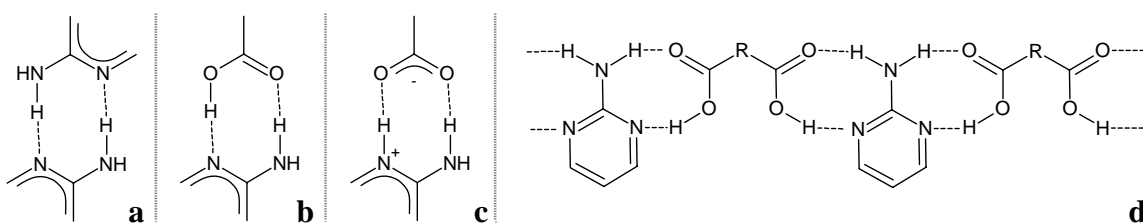
SKTRUKTURY KOKRYSTAŁÓW MOLEKULARNYCH 2-AMINOPIRYMIDYNY Z WYBRANYMI ALDEHYDAMI AROMATYCZNYMI

Anna Kwiecień, Zbigniew Ciunik

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

Proces projektowania kryształów o pożądanym właściwościach w inżynierii krystalicznej w dużej mierze związany jest z prawdopodobieństwem występowania określonych silnych oddziaływań międzycząsteczkowych [1,2]. Obecność takich motywów struktury, zwanych też syntonami supramolekularnymi, bardzo często jest wynikiem utworzenia się silnych wiązań wodorowych.

W przypadku prostych związków heterocyklicznych zawierających w pierścieniu atom azotu w hybrydyzacji sp^2 oraz grupę aminową w pozycji 2, prawdopodobieństwo wystąpienia motywu wiązań wodorowych jak na **Rys.1a** wynosi 26%, z czego aż w 64% powstały dimer jest centrosymetrycznym syntonem $R_2^2(8)[3]$. Tego typu motywy strukturalne są obserwowane w strukturach krystalicznych większości pochodnych 2-aminopirymidyny, między innymi 2-aminopirymidynie[4]. Pod względem możliwości tworzenia wiązań wodorowych ugrupowanie $N=C-NH$ przypomina grupę karboksylową (jeden atom donorowy oraz jeden akceptorowy wiązania wodorowego), stąd też w przypadku ich kokryształów występuje wysokie prawdopodobieństwo utworzenia mieszanych syntonów $R_2^2(8)$ (76% dla kokryształów molekularnych – **Rys.1b**; oraz 82% w przypadku utworzenia soli organicznej – **Rys.1c**)[3]. Zawierająca dwie grupy $N=C-NH$ 2-aminopirymidyna w adduktach z prostymi kwasami dikarboksylowymi[4] może tworzyć nieskończone łańcuchy polimeryczne w kryształach (**Rys.1.d**).



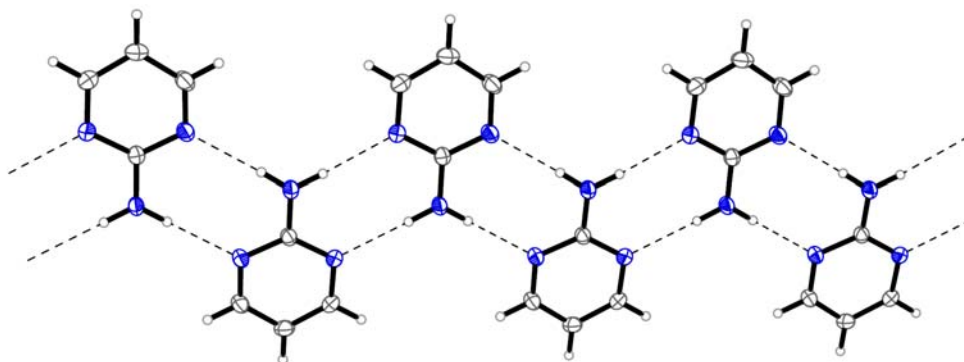
Rys. 1. Charakterystyczne motywy wiązań wodorowych mogące występować w pochodnych 2-aminopirymidyny oraz jej kokryształa z kwasami karboksylowymi.

Kokryształy 2-aminopirymidyny z wybranymi aldehydami aromatycznymi (**I** – 4-nitrobenzoesowym, **II** – 2-chloro-6-nitrobenzoesowym, **III** – 2-metoksy-5-nitrobenzoesowym) zostały otrzymane z acetonitrylowych roztworów zawierających równomolowe ilości aldehydu i aminy. We wszystkich otrzymanych kryształach na jedną cząsteczkę aldehydu przypadają dwie cząsteczki aminy. Związek **I** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w typie grup przestrzennych $P2_1/c$ ($a = 7.177(3) \text{ \AA}$, $b = 7.507(3) \text{ \AA}$, $c = 15.028(5) \text{ \AA}$, $\beta = 100.21(3)^\circ$, $V = 796.9(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T=100(2) \text{ K}$).

A-30

Związek II krystalizuje w układzie jednoskośnym, w typie grup przestrzennych $P\bar{1}$ ($a = 7.120(2) \text{ \AA}$, $b = 32.072(8) \text{ \AA}$, $c = 7.720(3) \text{ \AA}$, $\beta = 100.72(3)^\circ$, $V = 1732.1(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $T=100(2) \text{ K}$). Związek III krystalizuje w układzie trójskośnym, w typie grup przestrzennych $P2_1/n$ ($a = 7.016(3) \text{ \AA}$, $b = 7.732(3) \text{ \AA}$, $c = 17.524(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 78.02(3)^\circ$, $\beta = 80.31(3)^\circ$, $\gamma = 67.38(3)^\circ$, $V = 854.3(6) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $T=110(2) \text{ K}$).

We wszystkich otrzymanych strukturach charakterystycznym motywem struktury jest polimeryczny łańcuch utworzony przez cząsteczki 2-aminopirymidyny połączone za pomocą silnych wiązań wodorowych typu $N-H\cdots N$ (Rys.2). W strukturach krystalicznych otrzymanych adduktów te łańcuchy polimerowe biegną wzdłuż jednej z krótszych osi krystalograficznych.



Rys. 2. Charakterystyczny motyw struktury zdeterminowany przez wiązanie wodorowe $N-H\cdots N$, występujący w kokryształach 2-aminopirymidyny z wybranymi aldehydami

Cząsteczki aldehydów łączą się z łańcuchem polimerycznym amin za pomocą dużo słabszych oddziaływań typu $C-H\cdots O$. Dodatkowo struktury krystaliczne są stabilizowane przez inne słabe oddziaływania międzycząsteczkowe takie jak wiązania halogenowe oraz $\pi - \pi$ staking.

Literatura

- [1] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **22**, (1993), 397-407.
- [2] G. R. Desiraju, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, (1995), 2311-2327.
- [3] F. H. Allen, P. R. Raithby, G. P. Shields, R. Taylor, *Chem. Commun.*, (1998), 1043-1044.
- [4] F. H. Allen, *Acta Cryst.*, **B58**, (2002), 380-388.

KOKRYSZTAŁY FARMACEUTYCZNE WYBRANYCH FLAWONOIDÓW

Michał Sowa^a, Katarzyna Ślepokura^b i Ewa Matczak-Jon^a

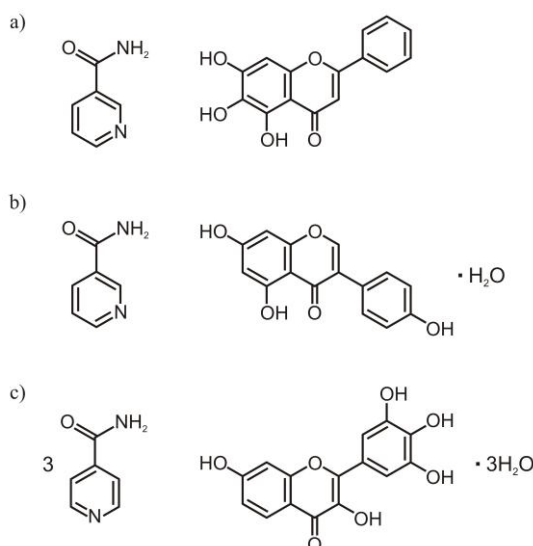
^a*Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

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

Kokryształy to substancje stałe o budowie krystalicznej zawierające dwie lub więcej substancji w formie elektrycznie obojętnej lub jonowej w stosunku stechiometrycznym. Próby zastosowania kokrysztalizacji, jako metody otrzymywania nowych form substancji farmaceutycznie czynnych (ang. API – Active Pharmaceutical Ingredients), rozpoczęto z końcem ubiegłego stulecia, a od kilku lat liczba publikacji poświęconych temu zagadnieniu dynamicznie rośnie [1].

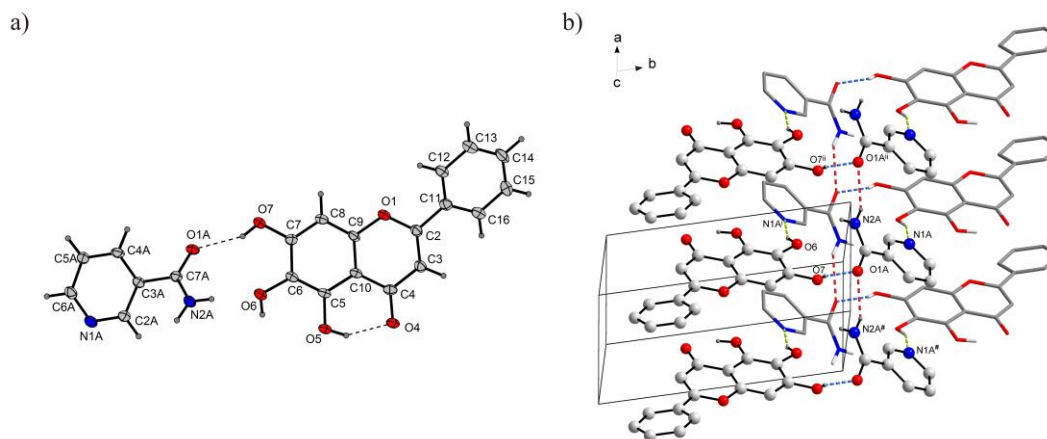
Flawonoidy są związkami pochodzenia roślinnego o szeregu potencjalnych zastosowań m.in. w leczeniu i prewencji chorób nowotworowych. Ich słaba rozpuszczalność w wodzie stwarza konieczność poszukiwania nowych form chemicznych o lepszych parametrach fizykochemicznych i farmakokinetycznych. Do tej pory znanych jest tylko kilka kokryształów farmaceutycznych flawonoidów, głównie z kwercetyną [2].

Celem prezentacji jest przedstawienie wyników badań dotyczących kokryształów farmaceutycznych trzech flawonoidów - bajkaleiny, genisteiny i mirycetyny. Bazując na metodzie odmiennej od opisywanej dotychczas w literaturze otrzymano trzy nowe kokryształy – bajkaleina : nikotynamid [3] 1:1 (schemat 1a, Rys.1), genisteina : nikotynamid 1:1 (schemat 1b) oraz mirycetyna : izonikotynamid 1:3 (schemat 1c).



Schemat 1. Wzory otrzymanych kokryształów: bajkaleina : nikotynamid 1:1 (a), genisteina : nikotynamid : H₂O 1:1:1 (b), mirycetyna : izonikotynamid : H₂O 1:3:3 (c).

A-31



Rysunek 1. Część niezależna komórki elementarnej kokryształu bajkaleina : nikotynamid (a) oraz supramolekularny motyw kolumny obecny w strukturze krystalicznej (b) [3].

Analiza struktur krystalicznych wykazuje obecność niespotykanych dotychczas w kokryształach flawonoidów pierścieniowych motywów $R^2_2(9)$ oraz wiązań $O-H\cdots N_{arom}$, których duża siła i konkurencyjność wykorzystywana jest do kokryształizacji kwasów karboksylowych [4]. Porównanie otrzymanych kokryształów pozwala na określenie zależności struktury supramolekularnej od ilości i rozmieszczenia podstawników hydroksylowych w strukturach flawonoidów. Otrzymane struktury stanowią ważny krok w kierunku zrozumienia preferencji nutraceutyków polifenolowych w tworzeniu syntonów heteromolekularnych.

Literatura

- [1] N. Qiao, M. Li, W. Schlindwein, N. Malek, A. Davies, G. Trappitt, *Int. J. Pharm.* **419** (2011) 1.
- [2] A. J. Smith, P. Kavuru, L. Wojtas, M. J. Zaworotko, R. D. Shylte, *Mol. Pharm.* **8** (2011) 1867.
- [3] M. Sowa, K. Ślepokura, E. Matczak-Jon, *Acta Cryst. C*, (2012), ISSN 0108-2701.
- [4] J. A. Bis, P. Vishweshwar, D. Weyna, M. J. Zaworotko, *Mol. Pharm.* **4** (2007) 401.

SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION, X-RAY STUDIES AND MAGNETIC PROPERTIES OF N- AND S- BONDED THIOCYANATE COPPER(II) COMPLEXES

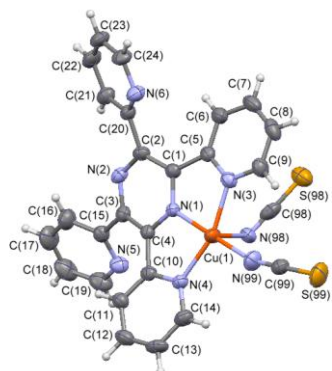
A. Świtlicka*, B. Machura*, R. Kruszyński**

* *Department of Crystallography, University of Silesia, 9 Szkolna St., Katowice*

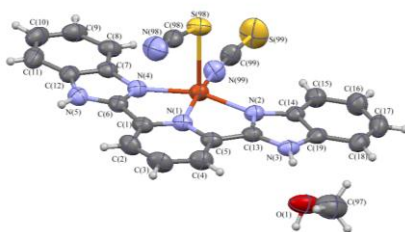
** *Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Łódź University of Technology, 116 Żeromski St., Łódź*

In recent years thiocyanate transition metal complexes have received considerable interest due to their diverse structures and wide variety of magnetic properties. Attractiveness of copper ions in these compounds results mainly from the magnetic properties of Cu^{2+} ion, mixed-valance oxidation-state pairs $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, photoluminescence, structural features and biological relevance involving the binuclear site in cytochrome oxidases and related model compounds [1]. Having two different donor atoms, thiocyanate ions can coordinate to metals through either the nitrogen or the sulfur atom, or both, giving rise to linkage isomers, dimers or polynuclear species with different dimensionality and nuclearity. According to the HSAB (hard soft acid base) theory, SCN^- ion coordinates to hard acids (Mn^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+}) through nitrogen atom, and the uncoordinated sulfur atom is involved in hydrogen bonds and sometimes involved in $\text{S}\cdots\text{S}$ interactions. If the transition metal center is soft acid (Cd^{2+} , Cu^+ and Hg^{2+}) SCN^- ligand binds to central ion through sulfur atom. Cu^{2+} ion behaves as an intermediate Lewis acid and it is expected to bind the two sides of the SCN^- ligand, but with higher tendency to coordinate to the nitrogen [2]. A search in the CSD (The Cambridge Structural Database, Version 5.33) reveals ~270 mononuclear copper(II) complexes containing N-coordinated thiocyanate groups and only 10 compounds with SCN^- bound to Cu centre via the S end [3].

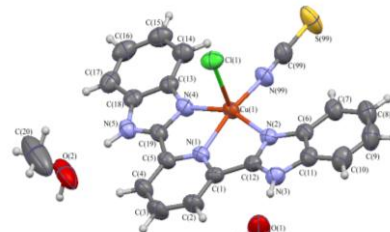
Here, we presents synthesis, spectroscopic characterization and structural studies of three novel thiocyanate Cu(II) complexes: $[\text{Cu}(\text{tppz})(\text{SCN})_2]$, $[\text{Cu}(\text{bbp})(\text{NCS})(\text{SCN})]\cdot\text{MeOH}$ and $[\text{Cu}(\text{bbp})(\text{SCN})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, where *tppz* stands for 2,3,5,6-tetra-(2-pyridyl)pyrazine and *bbp* stands for 2,6-bis-(benzimidazolyl)pyridine.



$[\text{Cu}(\text{tppz})(\text{SCN})_2]$



$[\text{Cu}(\text{bbp})(\text{NCS})(\text{SCN})]\cdot\text{MeOH}$



$[\text{Cu}(\text{bbp})(\text{SCN})\text{Cl}]\cdot\text{MeOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

Literature

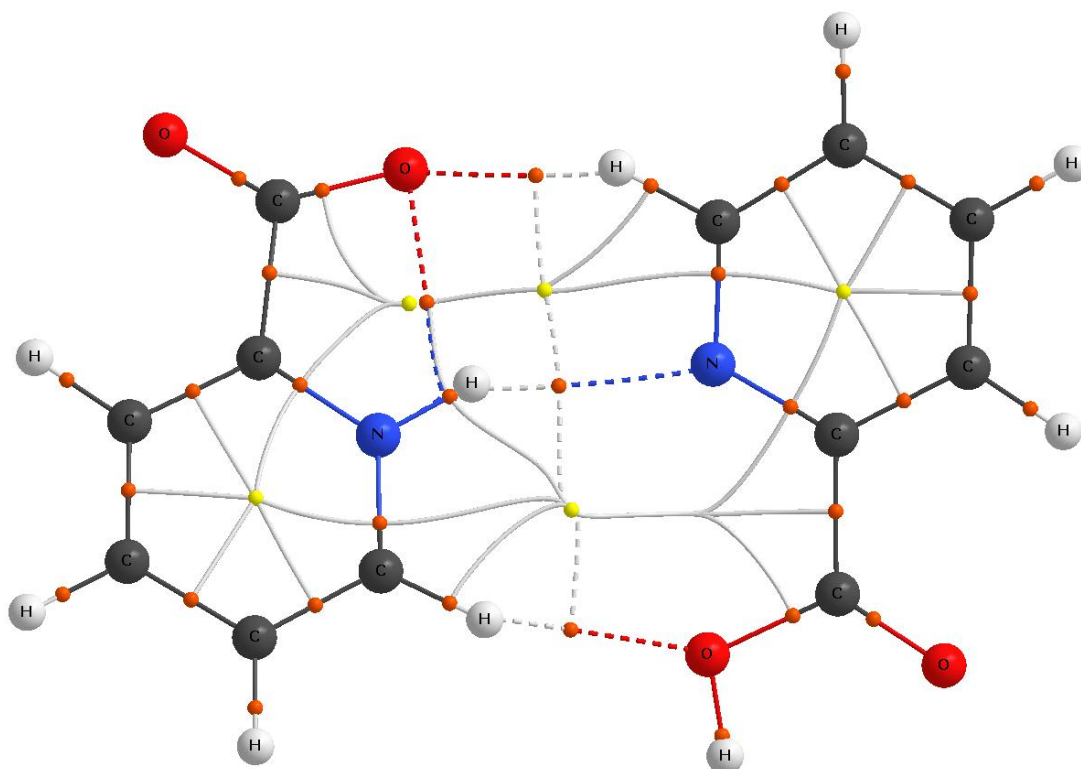
- [1] J. Y. Lu, *Coord. Chem. Rev.*, 246 (2003) 327
- [2] M. Du, Ch.-Peng Li and X.-J. Zhao, *CrystEngComm*, 8 (2006) 552
- [3] F. H. Allen, *Acta Cryst.*, B58 (2002) 380.

KWAS PIKOLINOWY I JEGO ANALOGI. ODDZIAŁYWANIA MIĘDZY CZĄSTECZKAMI W UJĘCIU QTAIM

Sławomir Wojtulewski

Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ul. Hurtowa 1, 15-399 Białystok

Znane są struktury krystaliczne kwasów: pikolinowego[1], nikotynowego[2] oraz izonikotynowego[3]. Dominujący wpływ na ich geometrię mają międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Praca prezentuje rezultaty obliczeń kwantowo-mechanicznych opartych na teorii funkcjonału gęstości (DFT) dla wybranych dimerów tych kwasów. Badania obejmują analizę oddziaływań międzycząsteczkowych tych kwasów przy zastosowaniu Kwantowej Teorii R.F.W. Badera: Atomy W Cząsteczkach (QTAIM).



Rys.1 Dimer kwasu pikolinowego.

Literatura

- [1] Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Commun. (1998), 54, 9800049.
- [2] Acta Crystallogr.,Sect.C:Cryst.Struct.Commun. (1983), 39, 232.
- [3] Acta Crystallogr.,Sect.B:Struct.Crystallogr.Cryst.Chem. (1976), 32, 1925.

ANALIZA STOPNIA AROMATYCZNOŚCI PIERŚCIENI IMIDAZOLIOWYCH WYBRANYCH CZWARTORZĘDOWYCH SOLI AMONIOWYCH

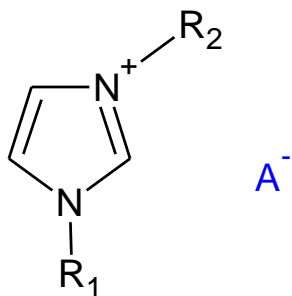
M. Królikowska, S. Chmielewska, J. Garbarczyk

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

Praca jest realizowana w nurcie badań nad wpływem podstawników i wielkości anionów na zmiany w geometrii cząsteczek. W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizę zmian stopnia aromatyczności pierścieni imidazoliowych wybranych soli amoniowych dla wartości indeksu HOMA [1,2]. W porównaniu z wartością indeksu wyznaczonego dla niepodstawionego pierścienia imidazoliowego. Analizę przeprowadzono na danych geometrycznych wcześniej wyznaczonych struktur następujących soli imidazoliowych:

1. tetrafluoroboran 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy [3];
2. azotan 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy [4];
3. chlorek 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy;
4. octan 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy [5];
5. chlorek 1-etylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy;
6. chlorek 1-butylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy [6];
7. chlorek 1-heptylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy;
8. chlorek 1-decylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy.

Schemat wybranych czwartorzędowych soli amoniowych:



gdzie: R^1 : $-C_2H_5$, $-C_4H_9$, $-C_7H_{15}$, $-C_{10}H_{21}$, $-CH_2C_6H_5$; R^2 : $-CH_2OcykloC_{12}H_{23}$; A^- : BF_4^- , NO_3^- , Cl^- , CH_3COO^- .

Indeks HOMA (Harmonic Oscillator Model of Electron) wyznaczono na podstawie formuły [1,2]:

$$HOMA = 1 - \frac{\alpha(CC) \sum [R(CC)_{opt} - R_i]^2 + \alpha(CX) \sum [R(CX)_{opt} - R_i]^2 + \alpha(CY) \sum [R(CY)_{opt} - R_i]^2 + \alpha(XY) \sum [R(XY)_{opt} - R_i]^2}{n}$$

gdzie: α , R - wartości charakterystyczne dla danych typów wiązań; n - liczba wiązań branych pod uwagę.

Wartość indeksu HOMA dla niepodstawionego pierścienia imidazolu 0,903 [2].

A-34

Uzyskane wartości indeksów przedstawiono w poniższych tabelach.

Tabela nr 1. Wartości indeksu HOMA dla związków 1-4.

Związek	HOMA
1	0,895
2	0,918
3	0,830
4	0,801

Tabela nr 2. Wartości indeksu HOMA dla związków 5-8.

Związek	HOMA
5	0,903
6	0,885
7	0,834
8	0,891

Wnioski

Zaobserwowano różnicę wartości indeksu HOMA dla pierścieni imidazoliowych w odniesieniu do pierścienia niepodstawionego. Odchylenia standardowe dla wyznaczonych długości wiązań w pierścieniach wybranych soli amoniowych nie przekraczają wartości 0,005 Å dlatego zostały pominięte w obliczeniach.

Największy spadek aromaticzności zauważono dla octanu 1-benzyl-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego. W azotanie 1-benzyl-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego wartość indeksu HOMA przekracza wartość dla niepodstawionego pierścienia. Prawdopodobnie jest to spowodowane oddziaływaniami atomów tlenu w anionie z częścią kationową. Obecność międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w chlorkach powoduje obniżenie wartości indeksu HOMA.

W celu dalszego wyjaśnienia zmian w geometrii cząsteczek podjęto pracę z zastosowaniem metod dynamiki molekularnej.

Literatura

- [1] Krygowski T., Crystallographic studies of inter- and intramolecular interactions reflected in aromatic character of π -electron systems, *J. Chem. Inf. Sci.* 70-78, 33, 1993.
- [2] Raczyńska E., Hallman M., Kołczyńska K., Stępniewski T., On the harmonic oscillator model of electron (HOMED) index and its application to heteroatomic π -electron systems, *Symmetry*, 1485-1509, 2, 2010.
- [3] Królikowska M., Skrzypczak A., S. Chmielewska, Crystal structure of 1-benzyl-3-cyclododecyloxymethylimidazolium tetrafluoroborate, $[C_{23}H_{35}N_2O][BF_4]$ (w przygotowaniu).
- [4] Królikowska M., Skrzypczak A., Crystal structure of 1-benzyl-3-cyclododecyloxymethylimidazolium nitrate, $[C_{23}H_{35}N_2O][NO_3]$, *Z. Kristallogr. NCS* 224, 85-86, (2009).
- [5] Królikowska M., Skrzypczak A., Synteza i struktura krystaliczna octanu 1-benzyl-3-cyklododecyloksymetylo-2-metyloimidazoliowego., *Przemysł Chemiczny*, 85, 602-604, (2006).
- [6] Królikowska M., Skrzypczak A., Crystal structure of 1-butylo-3-cyclododecyloxymethylimidazolium chloride monohydrate, $(C_{20}H_{37}N_2O)Cl \cdot 2H_2O$, *Z. Kristallogr. NCS* 221, 155-156, (2006).

SYNTEZA I STRUKTURA 8- I 10-TRIFLUOROMETYLO- CHINO[3,2-b]BENZOTIAZYN I ICH BENZYLOWYCH POCHODNYCH

**Małgorzata Jeleń^a, Kinga Suwińska^b, Céline Besnard^c, Krystian Pluta^a,
Beata Morak-Młodawska^a**

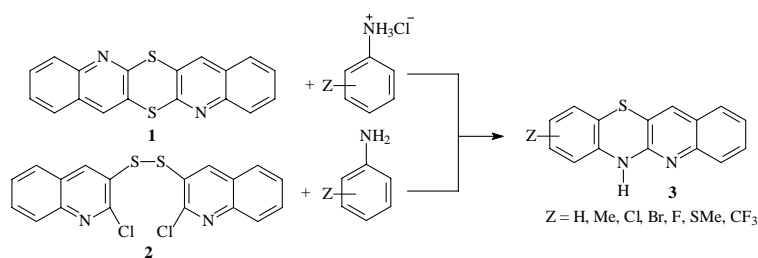
^aKatedra Chemii Organicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny, Jagiellońska 4, Sosnowiec,

^bInstytut Chemii Fizycznej PAN, Kasprzaka, 44/52, Warszawa, Wydział Biologii i Nauk
o Środowisku, Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego, Wóycickiego 1/3,

Warszawa, ^cLaboratoire de Crystallographie, University of Geneva,

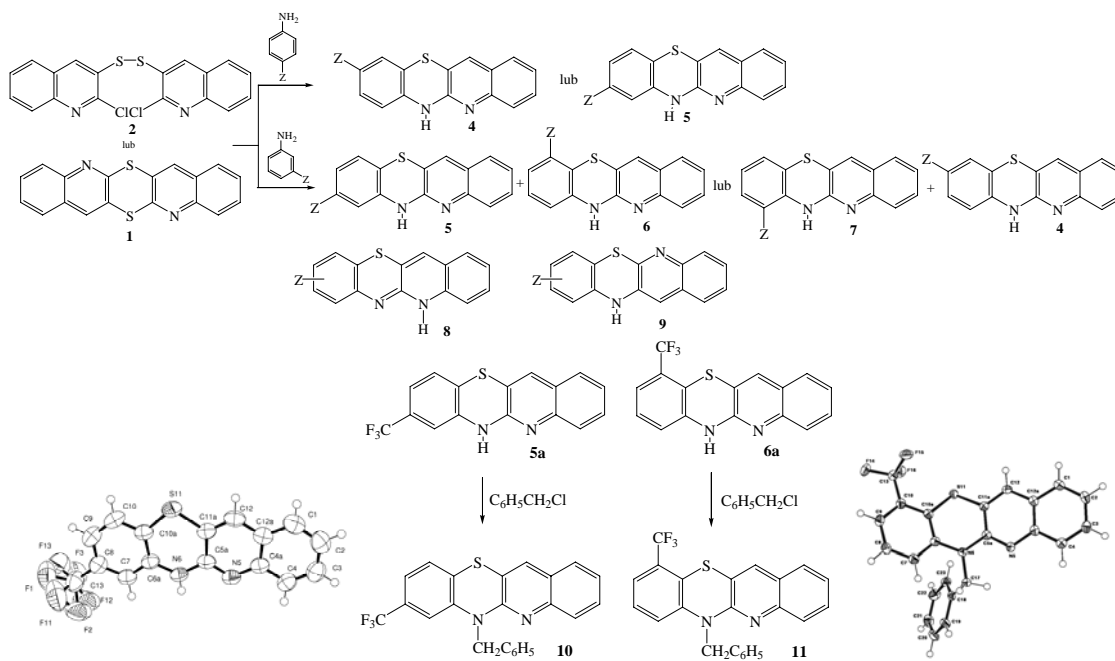
Quai Ernest Ansermet 30, 1211 Geneva 4, Switzerland

Fenotiazyny od dawna znajdują zastosowanie w lecznictwie. Ostatnie doniesienia wykazały cenne właściwości przeciwnowotworowe nowych 10-podstawionych fenotiazyn [1]. W ramach prowadzonych badań opracowaliśmy syntezę nieznaną dotychczas tetracyklicznych azafenotiazyn z grupy 6H-chinobenzo-1,4-tiazyn **3** z ditiinu **1** i disulfidu **2** w reakcjach z podstawionymi anilinami [2].



Reakcje dichinoditiinu **1** i disulfidu **2** z anilinami i ich chlorowodorkami prowadzono jako reakcje stapiania (bez rozpuszczalnika) w temp. 200-205°C lub w monometylowym eterze glikolu dietylenowego. Reakcje te przebiegają z zamknięciem pierścienia tiazynowego, któremu towarzyszyć może przegrupowanie Smilesa typu S→N do chinobenzotiazyn **4** lub **5**, **5** i **6** lub **7** i **4**. Istnieje także możliwość występowania tautomerii 5H-6H prowadząca do produktów alkilowania **8** a także inny przebieg reakcji do chinobenzotiazyn **9**. W reakcji z meta-podstawionymi anilinami powstawały zawsze pary produktów. Wobec takich możliwości zachodzenia różnych procesów istotne było prawidłowe przyporządkowanie produktom reakcji odpowiednich struktur. W tym celu przeprowadzono modelowe reakcje alkilowania na wybranych związkach. W reakcji z m-trifluorometyloaniliną otrzymano dwa produkty, które poddano reakcji benzylowania chlorkiem benzyłu wobec wodoru sodu w DMF. Produkty reakcji zostały zidentyfikowane jako odpowiednie benzyłowe pochodne, którym na podstawie widm ¹H NMR i MS przypisano struktury **10** i **11**. Ostateczne potwierdzenie budowy tych związków uzyskano na drodze analizy rentgenostrukturalnej chinobenzotiazyn **5a** i **11**. Analiza ta wykazała właściwe przyporządkowanie struktury produktom reakcji i wykluczyła udział dodatkowych procesów chemicznych [3].

A-35



Analiza rentgenostrukturalna związków **5a** i **11** wykazała różną przestrzenną budowę tetracyklicznego układu chinobenzotiazynowego.

Literatura

- [1] N. Motohashi, M. Kawase et al., *Curr. Drug Targets*, **7** (2006) 1055.
- [2] M. Jeleń, K. Pluta, *Heterocycles*, **78** (2009) 2325.
- [3] M. Jeleń, K. Suwińska, C. Besnard, K. Pluta, B. Morak-Młodawska, w przygotowaniu.

SYNTEZA I ANALIZA STRUKTURALNA 10-(3`-NITRO-4`-PIRYDYLO)-1,8-DIAZAFENOTIAZYNY

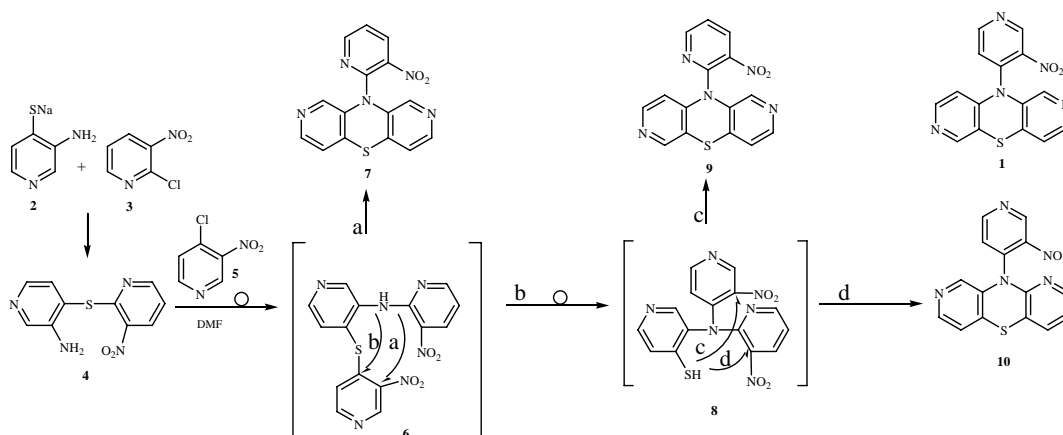
Beata Morak-Młodawska¹, Małgorzata Jeleń¹, Krystian Pluta¹, Kinga Suwińska^{2,3}

¹ *Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej w Sosnowcu,*

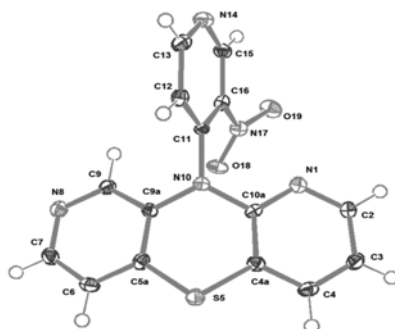
² *Instytut Chemii Fizycznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, Warszawa*

³ *Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Kardynała Wyszyńskiego, ul. Wóycickiego 1/3, Warszawa*

Na przełomie ostatnich lat pojawiły się liczne doniesienia literaturowe dotyczące fenotiazyn jak ich nowych pochodnych wykazujących obiecujące aktywności przeciwnowotworowe, przeciwbakteryjne czy modyfikujące oporność wielolekową [1]. W ramach naszych badań nad modyfikacją układu fenotiazynowego otrzymaliśmy dotychczas nieopisaną w literaturze 10-(3`-nitro-4`-pirydylo)-1,8-diazafenotiazynę. Związek ten powstał w reakcji sulfidu dipirydylowego **4** z 4-chloro-3-nitropirydyną **5** w DMF. Istotnym zagadnieniem była identyfikacja otrzymanego produktu, ponieważ w reakcji tej możliwe było powstanie trzech izomerycznych związków **7**, **9** lub **10**.



Wykorzystując spektroskopię ¹H NMR (COSY, ROESY), spektrometrię mas (EI MS) potwierdzono budowę nowo otrzymanego związku. Natomiast analiza rentgenostrukturalna udowodniła w sposób niepodważalny budowę tej pochodnej.



A-36

Tricykliczny układ diazafenotiazyny nie jest płaski a zgięty wzdłuż osi przechodzącej przez atomy azotu i siarki tworząc charakterystyczną budowę „motyla”. Centralny pierścień tiazynowy jest w konformacji łódkowej, a podstawnik nitropirydylowy zajmuje pozycję ekwatorialną [2].

Otrzymana 10-(3`-nitro-4`-pirydylo)-1,8-diazafenotiazyna **10**, jest produktem reakcji w której zachodziło rzadkie, podwójne przegrupowanie Smilesa typu S-N. Warto zaznaczyć, że z obliczeń *ab initio* przeprowadzonych przez Dunna, Summersa i Nagy-Felsobukiego wynika, że takiemu przegrupowaniu ulegają sulfidy 2,2`, 2,3`, 2,4`-dipirydyłowe [3]. Przedstawione przegrupowanie jest doświadczalnym potwierdzeniem tego typu obliczeń.

Literatura

- [1] K. Pluta, B. Morak-Młodawska, M. Jeleń, *J. Heterocycl. Chem.*, **46** (2009) 355.
- [2] B. Morak-Młodawska, K. Pluta, M. Jeleń, K. Suwińska, *J. Mol. Struct.* (2012) *in press*.
- [3] S. J. Dunne, L. A. Summers, E. I. Nagy-Felsobuki., *J. Heterocycl. Chem.*, **29** (1992) 851.

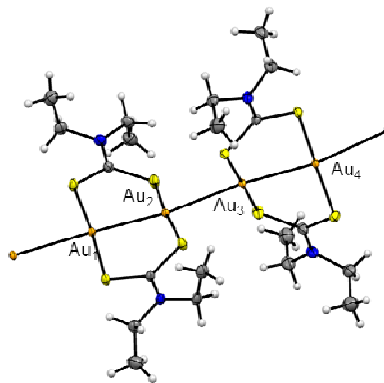
STRUKTURA KRystaliczna DIETYLODITIOKARBAMINIANU ZŁOTA(I) SOLWATOWANEGO METANOLEM

Paulina Wawrzyniak, Damian Paliwoda, Andrzej Katrusiak

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

Z chwilą odkrycia kompleksów sandwichowych odnotowano ogromny postęp w dziedzinie chemii metaloorganicznej i koordynacyjnej. Doniesienia literaturowe dostarczają wielu wiadomości na temat wykorzystania i zastosowania w praktyce związków metaloorganicznych i kompleksowych. Ich przemysłowe zastosowanie zostało dobrze udokumentowane [1].

Kompleksy metali szlachetnych, takich jak platyna czy złoto znalazły zastosowanie w terapii przeciwnowotworowej (*cis*-platyna [2]), jako leki indukujące apoptozę komórek oraz wykazujące działanie przeciwreumatyczne (auranofina [3]). Co więcej, ze względu na swoją strukturę, niektóre kompleksy złota mają zastosowanie jako sensory fotochemiczne [4]. Zauważono, że związki kompleksowe złota(I) stabilizowane ligandem mostkującym, łączącym dwa jony metalu, wykazują tendencję do tworzenia struktur dimerycznych, oligomerycznych, a nawet polimerycznych przez bezpośrednie oddziaływanie jonów złota. Od roku 1989 ten rodzaj oddziaływania określany jest jako aurofilowy.



Rys. 1. Struktura kompleksu $[Au_4(C_4H_{10}NCS_2)_4]_n$.

W wyniku reakcji dietyloditiokarbaminianu sodu z kompleksem PPh_3AuCl otrzymano kompleks dietyloditiokarbaminianu złota(I), w których jony centralne oddziałują ze sobą tworząc struktury łańcuchowe o charakterze aurofilowym. Otrzymany polimer koordynacyjny – $[Au_4(C_4H_{10}NCS_2)_4]_n$ krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *Fddd*. Związek solwatowany jest cząsteczkami rozpuszczalnika – metanolu.



Badania zostały sfinansowane w ramach projektu TEAM 2009-4/6 Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Literatura

- [1] A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.*, **600** (2000) 159.
- [2] B. Rosenberg, L. VanCamp, J. E. Trosko, V. H. Mansour, *Nature*, **222** (5191)385.
- [3] I. Kim, J. Jin, I. Lee, S. Park, *Br. J. Pharmacol.*, **142** (2004) 749.
- [4] L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **11** (1997) 1171.

BADANIA STRUKTURY KRYSZTAŁÓW WYBRANYCH POCHODNYCH 1,3-TIAZOL-4(5H)-ONU O SPODZIEWANYM DZIAŁANIU FARMAKOLOGICZNYM

**Aneta Susel^a, Roman Lesyk^b, Serhiy Holota^b, Ivanna Subtelna^b,
Andrzej K. Gzella^a**

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

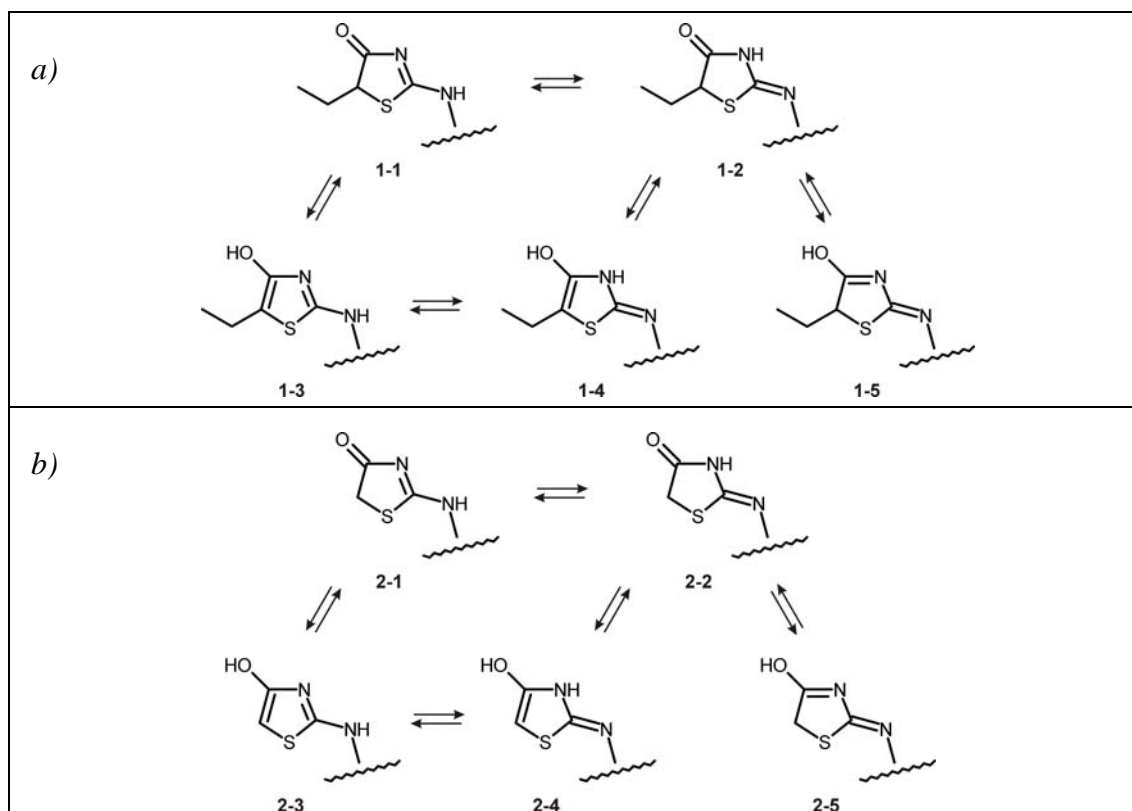
^b *Katedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy
Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina*

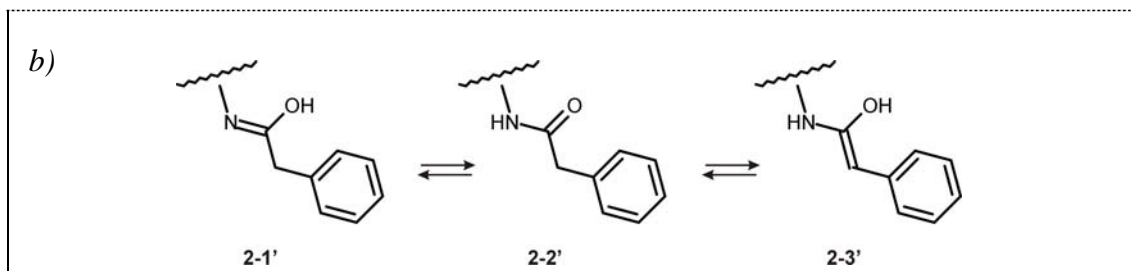
W poszukiwaniu nowych leków z grupy pochodnych tiazolidyny o działaniu przeciwnowotworowym i przeciwdrobnoustrojowym Lesyk i współpracownicy przeprowadzili reakcje, mające na celu przyłączenie do układu tiazolidyny innych układów aromatycznych [1-5]. Metoda ta pozwoliła otrzymać związki charakteryzujące się nowym profilem działania farmakologicznego, wzmocnić ich aktywność i/lub obniżyć toksyczność.

Celem niniejszej pracy było pełne wyjaśnienie struktury dwóch związków pochodnych 1,3-tiazolidyno-4-onu, mogących występować w postaci różnych form tautomerycznych.

Na rycinie 1(a i b) przedstawiono możliwe struktury tautomeryczne związków **1** i **2**.

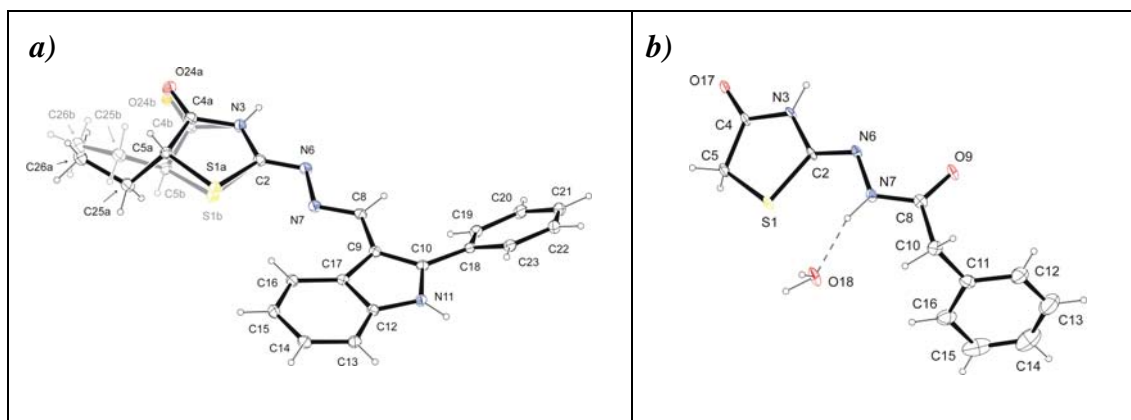
Rycina 1. Możliwe struktury tautomeryczne (a) związku 1, (b) związku 2





Wyniki analiz spektralnych (IR i $^1\text{H-NMR}$), wykonanych dla związków **1** i **2**, nie pozwoliły na dokonanie ostatecznych rozstrzygnięć w odniesieniu do ich struktury. Tym niemniej w przypadku związku **1** pozwoliły wykluczyć struktury tautomeryczne **1-3** do **1-5**, zaś w przypadku związku **2** struktury tautomeryczne **2-3** do **2-5** oraz **2-1'** i **2-3'**, to jest wszystkie te, które posiadają w cząsteczce układ enolowy HO-C=C względnie układ hydroksyiminowy HO-C=N . Wykluczenie wymienionych struktur spowodowało problem określenia budowy cząsteczki związków **1** i **2** do rozstrzygnięcia pomiędzy strukturami tautomerycznymi **1-1** i **1-2** oraz **2-1** i **2-2** (obydwa z układem **2-2'**).

Analiza rentgenograficzna wykazała, iż związek **1** posiada strukturę *N*-(2-fenyl-1*H*-indolo-3-karbaldehydro)-*N'*-(5-etylo-4-okso-1,3-tiazolidyn-2-eno)hydrazonu, zbliżoną do postaci tautomerycznej **1-2** (Rycina 1*a* i 2*a*). Z kolei związek **2** to hydrat *N'*-[(2*Z*)-4-okso-1,3-tiazolidyn-2-ylideno]-2-fenylacetohydrazidu o strukturze zbliżonej do postaci tautomerycznej **2-2** z układem **2-2'**. (Rycina 1*b* i 2*b*).



Rycina 2. Struktura przestrzenna cząsteczki związku **1** (a) oraz zawartość asymetrycznej części komórki elementarnej związku **2** (b)

Literatura

- [1] R. Lesyk, B. Zimenkovsky, *Curr. Org. Chem.*, **8**, 1547 (2004).
- [2] R. Lesyk, B. Zimenkovsky, D. Atamanyuk, F. Jensen, K. Kiec-Kononowicz i A. Gzella, *Bioorg. Med. Chem.*, **14**, 5230 (2006).
- [3] R. Lesyk, O. Vladzimirska, S. Holota, L. Zaprutko i A. Gzella, *Eur. J. Med. Chem.*, **2**, 641 (2007).
- [4] D. Havrylyuk, B. Zimenkovsky, O. Vasylenko, L. Zaprutko, A. Gzella, R. Lesyk, *Eur. J. Med. Chem.*, **4**, 1396 (2009)
- [5] I. Subtelna, D. Atamanyuk, E. Szymańska, R. Kiec-Kononowicz, B. Zimenkovsky, O. Vasylenko, A. Gzella, R. Lesyk, *Bioorg Med Chem.*, **14**, 5090 (2010).

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE SOLI SODOWYCH I POTASOWYCH Z KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI

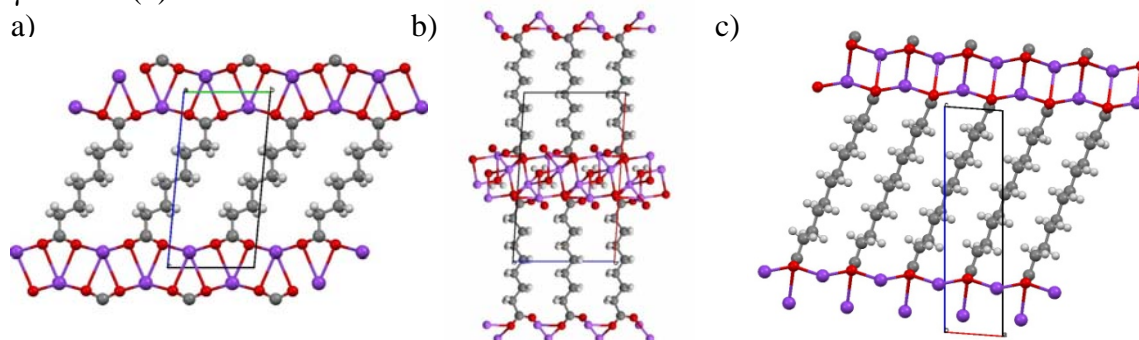
Anna Szymańska¹, Marta Grzesiak¹, Wiesław Łasocha^{1,2}, Wojciech Nitek²

¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

²*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie badaniami dotyczącymi syntezy i charakterystyki nowych, porowatych, krystalicznych struktur zbudowanych z nieorganicznych jednostek połączonych ze sobą za pomocą sztywnych, organicznych łączników (np. kwasów polikarboksylowych). Związki te to polimery koordynacyjne lub MOF-y, które potencjalnie mogą być zastosowane w takich dziedzinach jak: magazynowanie czy separacja gazów, kataliza, dozowanie leków [1]. Co więcej można zaprojektować materiał o pożądanej strukturze i właściwościach dla zastosowań w konkretnych celach badawczych czy praktycznych [2]. Niezależnie, kwasy mono i dikarboksylowe znajdują również szerokie zastosowania, m.in. w farmacji, przemyśle spożywczym. Sole kwasów dikarboksylowych często powstają samorzutnie, gdy produkty żywnościowe, czy farmaceutyczne ulegają degradacji lub gdy znajdują się w kontakcie z materiałami budowlanymi, twardą wodą, zasadami itp.

W wyniku przeprowadzonych badań dyfraktometrycznych (Bruker Nonius κ -CCD) wyznaczono dane strukturalne dla szeregu związków (Rysunek 1), w tym: (a) $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ krystalizuje w układzie trójskośnym, sg: P-1, $a=4.010(2)$, $b=5.739(2)$, $c=11.959(4)\text{\AA}$, $\alpha=95.164(2)$, $\beta=96.233(2)$, $\gamma=90.180(3)^\circ$, (b) $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ układ jednoskośny sg: P $2_1/c$ $a=15.412(5)$, $b=7.955(5)$, $c=9.332(5)\text{\AA}$, $\beta=93.855(5)^\circ$ oraz (c) $\text{K}_2\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$, sg: P1 $a=4.051(2)$, $b=5.702(3)$, $c=16.027(8)\text{\AA}$, $\alpha=96.631(4)$, $\beta=94.044(3)$, $\gamma=90.914(4)^\circ$.



Rysunek 1 Upakowanie molekuł dla a) $\text{K}_2\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, b) $\text{Na}_2\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$, c) $\text{K}_2\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_4$.

Podziękowania: Badania finansowane ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, program Operacyjnego Kapitał Ludzki (POKL.04.0101-00-434/08-00) oraz korzystano z aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08).

Literatura

- [1] C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, T. Loiseau, *Crystal Growth & Design* **Vol. 8** No 2 (2008) 685-689.
- [2] L.-Y. Zhang, J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, X.-M. Chen, *Crystal Growth & Design* **Vol. 6** No 7 (2006) 1684-1689

**NOVEL P-TOLYLIMIDO RHENIUM(V) COMPLEXES
INCORPORATING 2,2-DIPYRIDYLAMINE (DPA) LIGAND -
SYNTHESIS, X-RAY STUDIES, SPECTROSCOPIC
CHARACTERIZATION AND DFT CALCULATIONS**

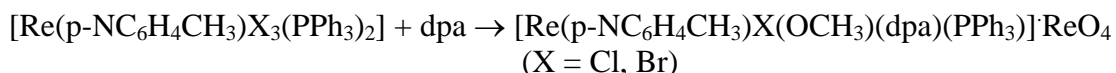
B. Machura, I. Gryca

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

Imido complexes are in the center of scientific interest in context of basic research and employment of them in catalysis. These compounds have been successfully employed in the catalytic hydroamination of alkynes, the synthesis of various nitrogen heterocycles, alkene metathesis, activation of hydrocarbons including methane, and in cycloaddition reactions with unsaturated organic substrates [1,2].

Recently, high-valent imido complexes of Tc and Re have been proposed as potential radiopharmaceuticals as alternatives to oxo compounds. The complexes containing NR^{2-} ligand have this advantage over oxocomplexes that the incorporation of functional groups in the organic moiety R may facilitate the linking of the rhenium(V) imido complex to biologically relevant molecules. In addition, the incorporation of the $\text{Re}=\text{N}-\text{R}$ core would allow the modification of the organic substituent R to manipulate the biodistribution of the radiopharmaceutical [3].

Here we present the structural and spectroscopic properties of the following imido complexes: $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{OCH}_3)(\text{dpa})(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$ (**1**) and $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}(\text{OCH}_3)(\text{dpa})(\text{PPh}_3)]\text{ReO}_4$ (**2**). The complexes **1** and **2** were prepared in good yield by ligand exchange reactions starting from the $[\text{Re}(\text{p-NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_3(\text{PPh}_3)_2]$ complexes and 2,2'-dipyridylamine (dpa), in molar ratio 1:1,5 in benzene under argon.



The examined complexes show octahedral geometry about the central rhenium atom defined by the p-methylphenylimido group, one halide ions, the phosphorus atom of PPh_3 molecule, the oxygen atom of OMe group and the dpa bidentate ligand.

In both compounds the oxygen atom of methoxo group occupies *trans* position to the 4-methylphenylimido ion, and the triphenylphosphine molecule with their π -acidity adopts *cis* position with respect to the almost linear $\text{RN}\equiv\text{Re}-\text{O}$ unit. Consequently, the $\text{RN}\equiv\text{Re}-\text{O}$ core with multiply bonded imido ligand is stabilized to some extent due to accessible π -donation from rhenium to triphenylphosphine molecule.

The $\text{Re}-\text{N}_{\text{imido}}-\text{C}_{\text{imido}}$ bond angles in the structures **1** and **2** agree with the linear coordination mode of the arylimido ligands ($167-176^\circ$). The $\text{Re}-\text{N}_{\text{imido}}$ bond lengths of **1** and **2** fall in the range 1.67-1.74 Å typical of mononuclear complexes of rhenium(V) having $[\text{Re}\equiv\text{NR}]^{3+}$ core, and confirms the presence of a triple bond $\text{Re}\equiv\text{N}$ [4,5]. $\text{Re}-\text{N}$ distances are significantly unequal ($\text{Re}-\text{N}(1) = 2.199(4)\text{Å}$ for **1** and $2.203(9)\text{Å}$ for **2**, $\text{Re}-\text{N}(3) = 2.133(4)\text{Å}$ for **1** and $2.140(9)\text{Å}$ for **2**), a phenomenon that was also observed in $[\text{ReO}(\text{OEt})\text{X}_2(\text{dpa})]$ complexes [6]. The $\text{Re}-\text{O}(1)$ (methoxo) bond ($1.905(3)\text{Å}$ for **1**

A-40

and 1.893(8)Å for **2**) is similar to this bond in the complexes [ReO(OMe)X₂(dpphen)] (dpphen = 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)[7], but is substantially less than 2.04Å, which is considered to be representative of a Re(V)–O single bond. The Re–P, Re–Cl and Re–Br bond distances fall within the normal range in six-coordinate rhenium complexes.

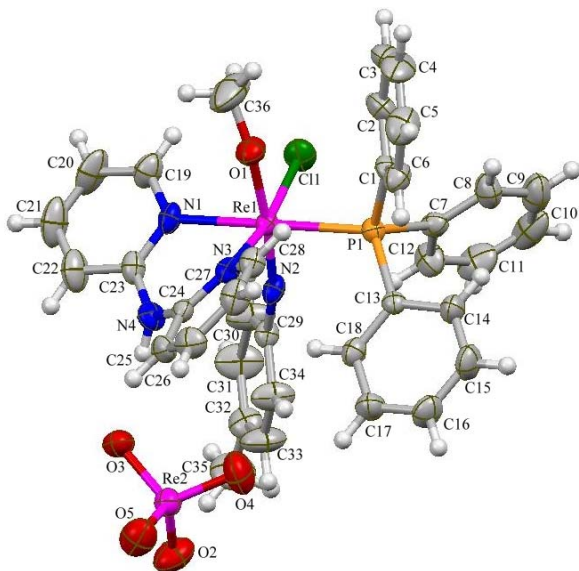


Figure 1. The molecular structure of [Re(p-NC₆H₄CH₃)Cl(OCH₃)(dpa)(PPh₃)]ReO₄. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

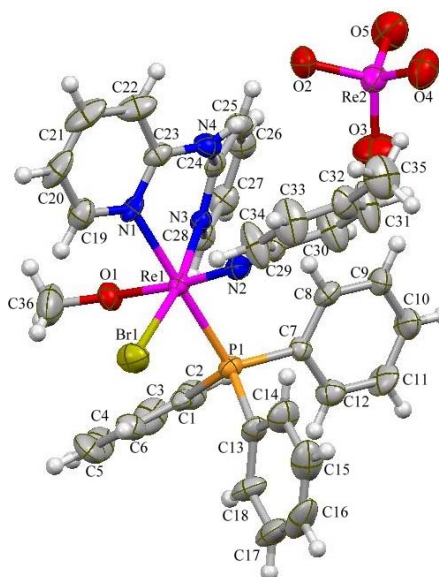


Figure 2. The molecular structure of [Re(p-NC₆H₄CH₃)Br(OCH₃)(dpa)(PPh₃)]ReO₄. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

References

- [1] L.H. Gade, P. Mountford, *Coord. Chem. Rev.* 216-217 (2001) 65
- [2] W.A. Nugent, B.L. Haymore, *Coord. Chem. Rev.* 31 (1980) 123
- [3] B. Coutinho, D. Dawson, J. R. Dilworth, J. R. Miller, M. Rosser, C. M. Archer and J. D. Kelly, *Tchnetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine*, 4, eds. M. Nicolini, G. Bandoli and U. Mazzi, S.G. Editoriali, Padova, 1995, vol. 3.
- [4] I. Booyesen, T. I. A. Gerber, P. Mayer, H. J. Schalekamp, *J. Coord. Chem.* 60, 16 (2007)
- [5] E. Freire, S. Baggio, A. Mombro and R. Baggio, *Aust. J. Chem.* 54, 193 (2001).
- [6] T.I.A. Gerber, A. Abrahams, C. Imrie and P. Mayer, *J. Coord. Chem.*, 57, 15 (2004)
- [7] B. Machura, A. Świtlicka, M. Wolff, J. Kusz, R. Kruszyński, *Polyhedron*, 28, 18 (2009)

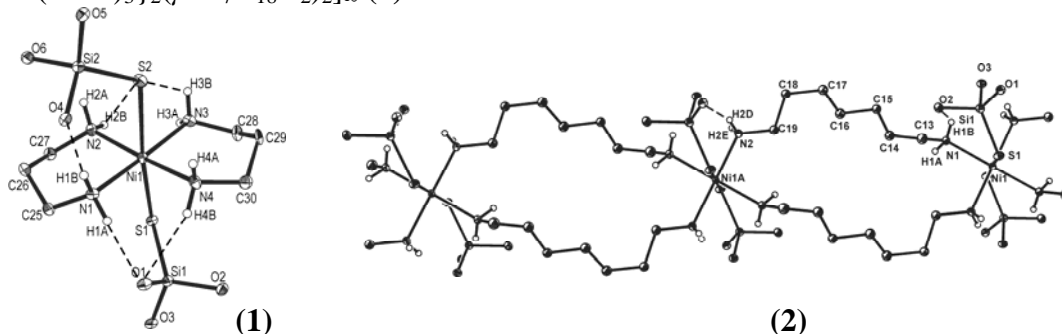
TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLAN NIKLU(II) W REAKCJI Z DIAMINAMI ALIFATYCZNYMI

Agnieszka Pladzyk, Łukasz Ponikiewski

*Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

Polimery koordynacyjne to związki, które w ostatnich latach budzą ogromne zainteresowanie. Wśród nich poszukiwane są zarówno związki o podwyższonej porowatości (MOF) oraz takie, które wykazują właściwości luminescencyjne, magnetyczne czy też katalityczne w procesach wewnątrzcząsteczkowego przenoszenia elektronu. Prowadzone badania ukierunkowane są na syntezę homo- i heteropolimetalicznych kompleksów o tej samej, bądź mieszanej wartościowości, zawierających dwudonorowe ligandy mostkujące [1].

W reakcji tri-*tert*-butoksylanotiolanu nikiel(II) z 1,3-diaminopropan i 1,7-diaminaheptan otrzymano dwa związki o identycznym NiN_4S_2 rdzeniu na atomie nikiel(II): monometaliczny $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2)_2]$ (**1**) oraz polimetaliczny $[\text{Ni}\{\text{SSi}(\text{O}^t\text{Bu})_3\}_2(\mu\text{-C}_7\text{H}_{18}\text{N}_2)_2]_\infty$ (**2**).



Rysunek 1. Struktura cząsteczkowa związków (1) i (2). Elipsoidy drgań 30%. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz wodory grup CH_2 .

Ni(II) w obu kompleksach posiada geometrię oktaedryczną i jest koordynowane przez dwa ligandy silanotiolanowe. Dodatkowo, w związku (**1**) dwie cząsteczki 1,3-diaminopropan koordynują Ni(II) w sposób chelatujący i tworzą wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu $\text{N-H}\cdots\text{S}$ oraz $\text{N-H}\cdots\text{O}$, zaś w związku (**2**) sfera koordynacyjna Ni(II) jest uzupełniana przez cztery cząsteczki 1,7-diaminaheptan, które pełnią rolę liganda mostkującego i tworzą również wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu $\text{N-H}\cdots\text{O}$. Kompleks (**1**) krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P 2_1/n$ ($a = 13.7931(7)$, $b = 12.4749(6)$, $c = 25.3305(12)$ Å, $\beta = 94.231(4)^\circ$, $R_1 = 0.0877$ ($I > 2\sigma(I)$), zaś związek (**2**) krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej $P-1$ ($a = 9.6544(4)$, $b = 10.2058(4)$, $c = 14.2556(5)$ Å, $\alpha = 101.887(3)$, $\beta = 99.904(3)$, $\gamma = 109.865(3)^\circ$, $R_1 = 0.0383$ ($I > 2\sigma(I)$).

Badania wykonane w ramach grantu MNiSzW nr N N204 155940

Literatura

- [1] S. Y. Hoa, E. R. T. Tiekink, *Cryst. Eng. Comm.*, **9** (2007) 368; P. Cioni, A. Pesce, B. Morozzo della Rocca, S. Castelli, M. Falconi, L. Parrilli, M. Bolognesi, G. Strambini, A. Desideri, *J. Mol. Biol.*, **326** (2003) 1351.

HIGH PRESSURE STRUCTURAL STUDIES OF FERROCENE

Damian Paliwoda, Andrzej Katrusiak

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

Since 1951 a lot of attention has been focused on synthesis and structure-property relations of sandwich complexes. The first discovered and prototypic compound of sandwich complexes, in which metal ions are connected with cyclopentadienyl rings, is ferrocene, $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$.

The molecular structure of ferrocene, obtained by Pauson and Kealy as a by-product of the synthesis of dihydrofulvalene, has been considered theoretically and the proper sandwich structure had been suggested basing on spectroscopic data before the x-ray diffraction studies were performed [1]. The crystal structure of $\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ was determined for the first time in 1952 [2]. Since then a few of x-ray experiments has been performed in a wide range of temperature. Till now, three different phases of ferrocene have been reported. The orthorhombic [3] and triclinic [4] phase are stable at low temperature, but at ambient conditions ferrocene forms monoclinic crystals. The ferrocene belongs to the least density packed crystals currently deposited in the Cambridge Structural Database [5].

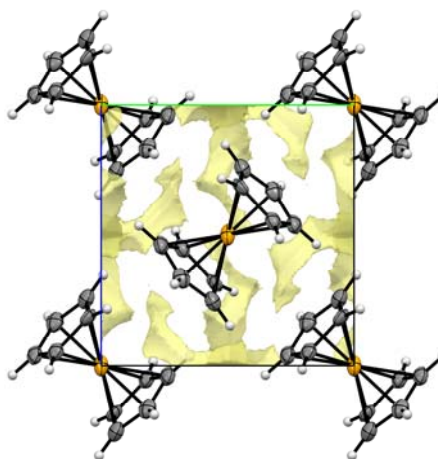


Fig. 1. Voids in the crystal structure of ferrocene viewed along [x]axis at 4.43 GPa.

Here we show the influence of high pressure on the monoclinic phase of ferrocene. Our data illustrate the compression of ferrocene up to 4.43 GPa, in order to investigate a phase transition previously suggested at 1.15 GPa basing on spectroscopic data [6].



INNOVATIVE ECONOMY
NATIONAL COHESION STRATEGY



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

Literatura

- [1] G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.*, **60** (1983) 185.
- [2] P. F. Eilans, *J. Am. Chem. Soc.*, **74** (1952) 4971.
- [3] J.-F. Berar, G. Calvarin, D. Weigel, K. Chhor, C. Pommier, *J. Chem. Phys.*, **73** (1980) 438.
- [4] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Cryst. B.*, **35** (1979) 2020.
- [5] M. Kaźmierczak, A. Katrusiak, submitted for publication.
- [6] D. M. Adams, A. D. Williams, *J. Phys. Chem. Solids*, **41** (1980) 1073.

**STRUKTURY MOLEKULARNE I KRYSTALICZNE KWASU
(IMIDAZO[1,2-a]PIRYDYN-2-YLO)OCTOWEGO
I JEGO KOMPLEKSU Z NIKLEM(II)**

A. Dylong^(a), K. Ślepokura^(b), M. Sowa^(a), W. Goldeman^(a), E. Matczak-Jon^(a)

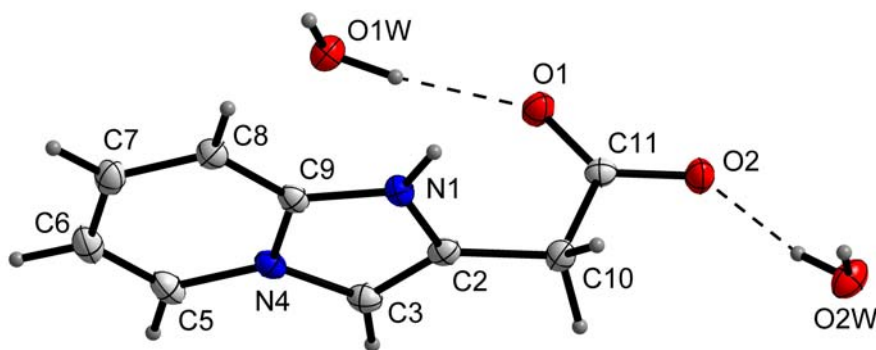
^(a)*Wydział Chemiczny, Politechnika Wroclawska,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,*

^(b)*Wydział Chemii, Uniwersytet Wroclawski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Kwas (imidazo[1,2-a]pirydyn-2-ylo)octowy jest substratem stosowanym w syntezie izominodronianu, związku należącego do klasy bisfosfonianów zawierających atom azotu w grupie bocznej (NBP's). Izominodronian to izomer minodronianu [1], bisfosfonianu 3 generacji, który od 2009 roku stosowany jest w Japonii jako lek na osteoporozę.

Celem prezentacji jest charakterystyka struktur molekularnych i krystalicznych kwasu (imidazo[1,2-a]pirydyn-2-ylo)octowego i jego kompleksu z niklem(II), który otrzymano jako produkt reakcji między $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i kwasem (imidazo[1,2-a]pirydyn-2-ylo)octowym w obecności metyloaminy.

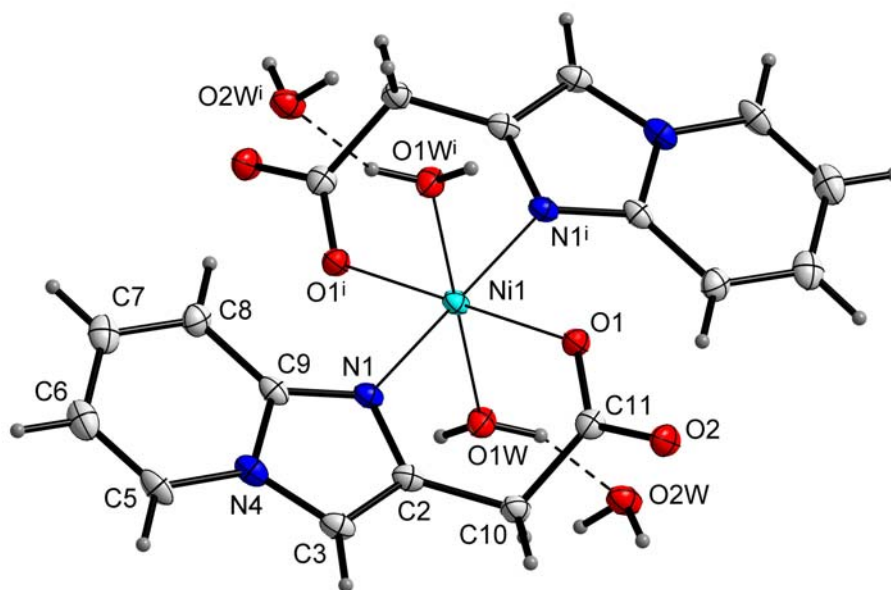
Tytułowy związek (**I**) krystalizuje jako dihydrat (imidazolio[1,2-a]pirydyn-2-ylo)octanu z protonem przeniesionym z grupy karboksylowej na atom azotu w pierścieniu aromatycznym; układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$ ($a = 9.170(3)$, $b = 8.405(3)$, $c = 12.849(4)$ Å, $\beta = 97.76(3)^\circ$; $Z = 4$; $T = 100(2)$ K (rys.1).



Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej w kryształach (**I**) (linie przerywane – wiązania wodorowe).

Związek (**II**) – dihydrat diakwadi(imidazo[1,2-a]pirydyn-2-ylo)octanu(II) (rys. 2) krystalizuje w tym samym układzie krystalograficznym i tej samej grupie przestrzennej. Ponadto, parametry komórki elementarnej są podobne do wyznaczonych dla (**I**) ($a = 9.285(3)$, $b = 8.486(3)$, $c = 13.046(4)$ Å, $\beta = 109.99(3)^\circ$); $Z = 2$; $T = 100(2)$ K. W kompleksie, do atomu Ni(II) leżącego w środku symetrii, dwa monoaniony (imidazo[1,2-a]pirydyn-2-ylo)octanu skoordynowane są chelatowo przez atomy N1 i O1. Pozostałe miejsca w sferze koordynacji Ni(II) zajmują dwie cząsteczki wody. Otoczenie jonu centralnego jest oktaedryczne, długości wiązań Ni–N1, Ni–O1 i Ni–O1W wynoszą odpowiednio 2.049(2), 2.060(2) i 2.118(2) Å.

A-43



Rys. 2. Centrosymetryczny kompleks Ni(II) w kryształ (II) wraz z nieskoordynowanymi cząsteczkami wody związanymi wiązaniami wodorowymi (linie przerywane). Kod symetrii: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Literatura

- [1] M. Takeuchi, S. Sakamoto, K. Kawamuki, H. Kurihara; *Chem. Pharm. Bull.*;1998; 46(11) 1703-1709.

BADANIA STRUKTURALNE ZWIĄZKÓW INKLUZYJNYCH POCHODNEJ ANTRACENO-DIKARBOKSYIMIDU Z ALKOHOLAMI

**Anna E. Koziol^A, Barbara Mirosław^A, Magdalena Pakosińska-Parys^B,
Teodor Zawadowski^B, Marta Struga^B**

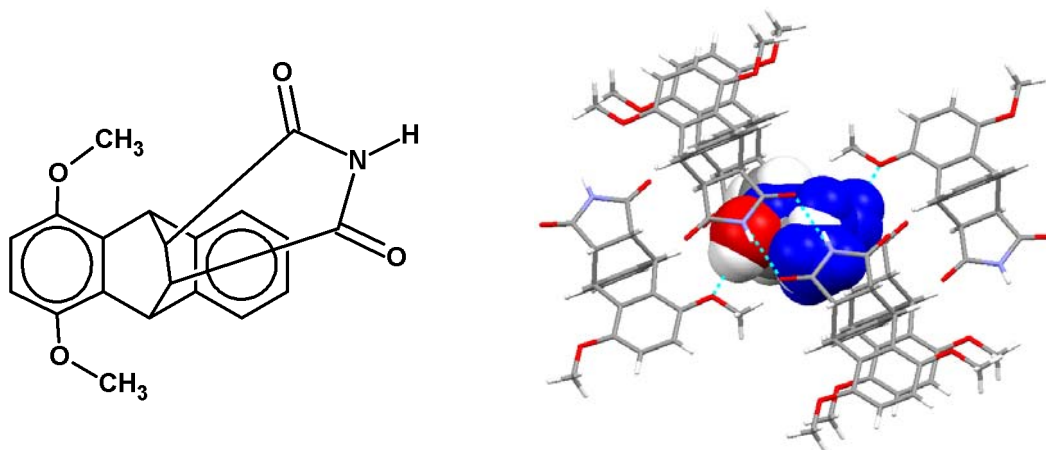
^A*Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20–031 Lublin*

^B*Zakład Chemii Medycznej, Uniwersytet Medyczny, 02–007 Warszawa*

Pochodne policyklicznych związków o sztywnym szkieletcie cząsteczkowym przypominającym „daszek”, takie jak antraceno-11,12-dikarboksyimidy, wykazują dobre własności inkluzyjne [1]. W wyniku reakcji Dielsa-Aldera otrzymano asymetrycznie podstawione dimetoksy pochodne **I** (Rys. 1).

Poprzez rekrytalizację z odpowiednich alkoholi alifatycznych uzyskano cztery nowe solwaty 1,4-dimetoksy-9,10-dihydro-9,10-etanoantraceno-11,12-dikarboksyimidu (**I**). Z jedną cząsteczką gospodarza współkrytalizuje jedna cząsteczka metanolu, natomiast solwaty z etanolem, 1- i 2-propanolem krytalizują w stosunku 2:1. Otrzymane solwaty są izostrukuralne i mają symetrię *P*-1.

Cząsteczki gospodarza w analizowanych kryształach mają orientację *E* ugrupowania imidowego względem podstawionego pierścienia aromatycznego. W sieci gospodarza tworzą się klatki, w których wnętrzu zamknięte są cząsteczki rozpuszczalników. Cząsteczki gospodarza tworzą dimery poprzez wiązanie N–H...O_{imid}, a pomiędzy parami dimerów wbudowane są cząsteczki gości. We wszystkich kryształach cząsteczki gości zajmują pozycję szczególną na centrum symetrii i są nieuporządkowane. Cząsteczki alkoholi biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych O–H...O, których akceptorem jest jeden z eterowych atomów tlenu cząsteczki gospodarza (Rys. 1).



Rys. 1. Schemat budowy cząsteczki gospodarza **I** (z lewej) i upakowanie w kryształicznym solwacie z *n*-propanolem. Nieuporządkowane położenie cząsteczki gościa przedstawiono za pomocą sfer van der Waalsa.

Literatura

- [1] E. Weber, T. Hens, O. Gallardo, I. Csöreg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2 (1996) 737.

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF A NEW METAL
PHOSPHONATE BASED ON
3,3'-BIS(DIHYDROXYPHOSPHORYL)BIPHENYL**

P. Garczarek^a, J. Zoń^{*a}, J. Janczak^b

^a *Department of Medicinal Chemistry and Microbiology, Faculty of Chemistry,
Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław,
Poland; e-mail: jerzy.zon@pwr.wroc.pl; fax: 4871 3284064*

^b *Institute of Low Temperatures and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
2 Okólna St., P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland*

Coordination polymers are a relatively new class of compounds that are composed from metal ions or clusters linked by organic molecules in order to form multidimensional frameworks. Second group metals, transition metals and lanthanides are mostly used. Organic ligands are mostly carboxylic acids and some nitrogen bearing compounds like imidazole derivatives. However, phosphonic acids can also be used. Compounds based on them are referred to as metal phosphonates.

A new metal phosphonate has been synthesized based on a novel phosphonic acid, namely 3,3'-bis(dihydroxyphosphoryl)biphenyl. This compound was obtained in ambient temperature, by mixing water solutions of ligand and cobalt acetate. It crystallizes in Pnma space group of the orthorhombic crystal system. Asymmetric unit consists of one phosphonic acid residue, one cobalt ion and four water molecules. Cobalt ion has octahedral coordination geometry and coordinates to two oxygen atoms from two different ligand molecules and four oxygen atoms from three independent water molecules. Phosphonic acid is doubly deprotonated. Metal ions and ligand molecules form a one dimensional zig-zag coordination chain which runs along b axis. Adjacent chains are connected to each other through a system of hydrogen bonds.

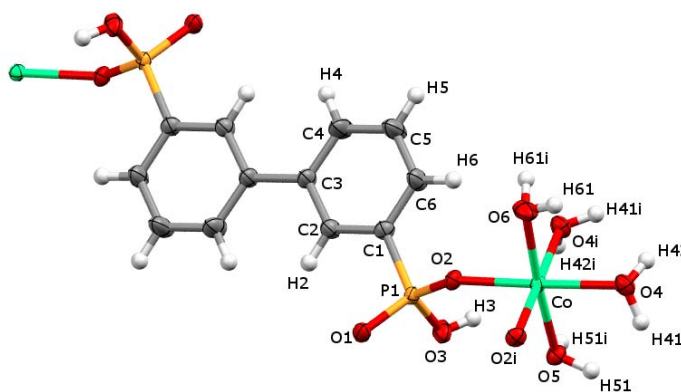


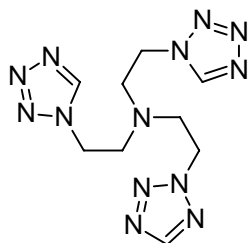
Fig 1. Asymmetric unit of metal phosphonate (ellipse for non-hydrogen atoms in 50% probability, symmetry code – i: x, 1/2-y, z)

**STRUKTURA KRYSTALICZNA
2-(TETRAZOL-2-YLO)ETYLO-BIS-
[2-(TETRAZOL-1-YLO)ETYLO]AMINY**

**Agata Białońska, Monika Biernacka, Robert Bronisz,
Marta Brożyńska i Marek Weselski**

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

W latach 80-tych XX wieku grupa holenderskich badaczy: P.L. Franke, J.G. Haasnoot i A.P. Zurr pracujący nad związkami kompleksowymi Fe(II) zawierającymi monoalkilo pochodne tetrazolu zauważyli, że dla niektórych próbek wraz z obniżaniem temperatury następowała zmiana właściwości magnetycznych, czemu towarzyszyła również zmiana koloru.[1] Obserwowanym zjawiskiem był efekt *spin crossover* (SCO), zjawisko w pełni zrozumiane już w latach 60-tych XX wieku. Od tego czasu obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania ligandami zawierającymi 1- i 2-podstawione tetrazole. W kolejnych dwóch dekadach skupiono się głównie na bidentnych ligandach zawierających donory tetrazolowe. W wyniku tych prac uzyskano kilkanaście polimerów koordynacyjnych wykazujących SCO.[2] W tym samym czasie również w zespole kierowanym przez prof. Mikołaja F. Rudolfa rozpoczęły się systematyczne badania nad zjawiskiem SCO. Obecnie jeden z kierunków badań skupia się nad możliwością zastosowania tridentnych ligandów (homo- i heterodonorowych) jako składników sieci koordynacyjnych wykazujących SCO. [3]



2-(tetrazol-2-ylo)etylo-bis-[2-(tetrazol-1-lo)etylo]-amina
(211tzN)

Jednym z wyników tych badań jest seria czterech tripodalnych ligandów otrzymana w reakcji alkilowania soli sodowej tetrazolu przy pomocy tris(2-chlorometylo)aminy. W roku 2011 na 53 Konwersatorium Krystalograficznym zaprezentowaliśmy strukturę krystaliczną tris[2-(tetrazol-2-ylo)etylo]aminy (222tzN) [4].

Podczas tegorocznego Konwersatorium zostaną zaprezentowane wyniki analizy rentgenostrukturalnej wykonanej dla kolejnego związku otrzymanego w powyższej reakcji: 2-(tetrazol-2-ylo)etylo-bis-[2-(tetrazol-1-lo)etylo]-aminy (211tzN).

Literatura

- [1] P.L.Franke, J. G. Haasnoot, A. P. Zuur, *Inorg. Chim. Acta* **59** (1982) 5-9.
- [2] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, **255** (2011) 485.
- [3] A. Białońska, R. Bronisz, M.F. Rudolf, M. Weselski, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 237.
- [4] Agata Białońska, Monika Biernacka, Robert Bronisz, Marta Brożyńska, Marek Weselski, 53 Konwersatorium Krystalograficzne (2011) 206.

STRUKTURA KRystaliczna
DWUWYMIAROWEGO POLIMERU KOORDYNACYJNEGO
[Fe(111tzN)₂](PF₆)₂
111tzN - TRIS[2-(TETRAZOL-1-YLO)ETYLO]AMINA

Agata Bialońska, Monika Biernacka, Robert Bronisz,
Marta Brożyńska i Marek Weselski

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

Związki kompleksowe jonów metali o symetrii oktaedrycznej oraz konfiguracji elektronowej $3d^4 - 3d^7$ w zależności od siły pola ligandów mogą występować w formie nisko- (LS) bądź wysokospinowej (HS). Istnienie obu form spinowych uzależnione jest od dwóch parametrów: siły pola ligandów (10Dq) oraz średniej energii sparowania elektronów (P). Z diagramu Tanabe-Sugano dla jonu Fe(II) o konfiguracji $3d^6$ wynika, że po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości siły pola ligandów określanej jako $10Dq_{KR}$ stabilizowana będzie forma niskospinowa. Związki kompleksowe, dla których wartość 10Dq jest zbliżona do wartości krytycznej mają bardzo ciekawe właściwości, otóż nieznaczna zmiana parametrów takich jak temperatura czy ciśnienie mogą z łatwością przełączyć jon z jednej formy do drugiej. Ponieważ na wartość rozszczepienia poziomów energetycznych jonu Fe(II) wpływają wszystkie komponenty sieci krystalicznej, to istnieje możliwość dobrania takich składników związku koordynacyjnego, aby wartość tego rozszczepienia była zbliżona do $10Dq_{KR}$. W przypadku żelaza(II) odpowiednimi ligandami mogą być np. 1- i 2-podstawione tetrazole. Biorąc pod uwagę fakt, że cząsteczki znajdujące się w drugiej sferze koordynacyjnej takie jak anion czy rozpuszczalnik także wywierają istotny wpływ na wartość 10Dq to można oczekiwać ich dużego wpływu na stabilizowanie odpowiednich form spinowych. [1]

Opierając się na dotychczas opublikowanej grupie związków Fe(II) z ligandami zawierającymi 1-podstawiony tetrazol można zauważyć, że w większości przypadków anion BF_4^- efektywniej stabilizuje formę niskospinową niż nieznacznie od niego większy anion ClO_4^- . Ze względu na skromny materiał porównawczy wpływ znacznie większych anionów takich jak PF_6^- czy $CF_3SO_3^-$ na parametry przemian spinowych nie jest dokładnie poznany. [2,3]

W komunikacie zostaną przedstawione wyniki badań magnetochemicznych oraz zaprezentujemy strukturę krystaliczną dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego [Fe(111tzN)₂](PF₆)₂ (111tzN – tris[2-(tetrazol-1-ylo)etylo]amina)

Literatura

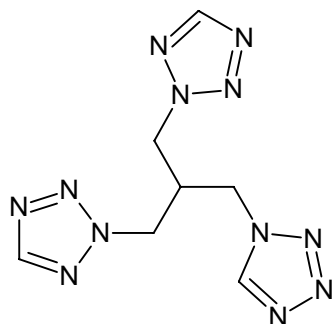
- [1] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **33** (1994), 2024.
 [2] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, **255** (2011) 485.
 [3] M. A. Halcrow, *Polyhedron*, **26** (2007) 3523.

**NOWE SIECI KOORDYNACYJNE [Cu(221tz)₂](A)₂·xsolv
Z RÓŻNYMI PARAMI ANION/ROZPUSZCZALNIK
CF₃SO₃⁻/0.5H₂O oraz ClO₄⁻/CH₃OH**

**Monika Biernacka, Robert Bronisz, Marta Brożyńska,
Miłosz Siczek i Marek Weselski**

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

Bidentne ligandy typu 1,ω-di(terazol)alkany zawierające w swojej cząsteczce 1- i 2-podstawione tetrazole (w odróżnieniu od mono alkilotetrazoli) wykazują tendencję do łączenia jonów metali i tworzenia sieci koordynacyjnych.[1,2] Opierając się na dotychczasowych wynikach badań warto zauważyć, że bidentne ligandy tworzą w większości jedno- i dwuwymiarowe polimery koordynacyjne, natomiast sieci trójwymiarowe należą do rzadkości.[1,2] Wydaje się, że zgodnie z tą koncepcją wzrost wymiarowości sieci koordynacyjnej można osiągnąć poprzez zastosowanie ligandów zawierających więcej niż dwa pierścienie tetrazolowe. Dodatkowo można oczekiwać, iż zwiększenie dentności powinno przełożyć się nie tylko na wzrost wymiarowości polimeru koordynacyjnego, ale także na zwiększenie jego usieciowania. Inną konsekwencją powinno być „usztynwienie” sieci polimeru poprzez ograniczenie swobody konformacyjnej fragmentów alkilowych. W celu sprawdzenia słuszności powyższych założeń zsyntezowano serię tripodalnych ligandów zawierających jako grupy koordynujące 1- i 2-podstawione tetrazole.[3]



2-(tetrazol-1-ylometylo)-1,3-bis(tetrazol-2-yl)propan (221tz)

W wyniku reakcji pomiędzy 2-(tetrazol-1-ylometylo)-1,3-bis(tetrazol-2-yl)propanem (221tz), a solami Cu(II) otrzymano dwa związki: [Cu(221tz)₂](CF₃SO₃)₂·0.5H₂O (**1**) oraz [Cu(221tz)₂](ClO₄)₂·CH₃OH (**2**). Związki te są izostrukuralne i krystalizują w układzie jednoskośnym w grupie P2₁/c. W obu przypadkach powstają trójwymiarowe polimery koordynacyjne, w których utworzone wnęki (**1** - 643Å³, **2** - 658Å³) zajmują aniony oraz nieskoordynowane cząsteczki rozpuszczalnika.

Na posterze zostaną zaprezentowane: synteza oraz struktura krystaliczna związków **1** i **2**. Przedyskutowany zostanie również związek pomiędzy wielkością anionu, a cząsteczką rozpuszczalnika wbudowującą się we wnękę.

Literatura

- [1] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, *Coord. Chem. Rev.*, **255** (2011) 485.
- [2] M. A. Halcrow, *Polyhedron*, **26** (2007) 3523.
- [3] A. Białońska, R. Bronisz, M.F. Rudolf, M. Weselski, *Inorg. Chem.*, **51** (2012) 237

INFLUENCE OF LIGAND GEOMETRY AND FLEXIBILITY ON FINAL COORDINATION NETWORK

Michał Białek*, Jan Janczak i Jerzy Zoń***

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

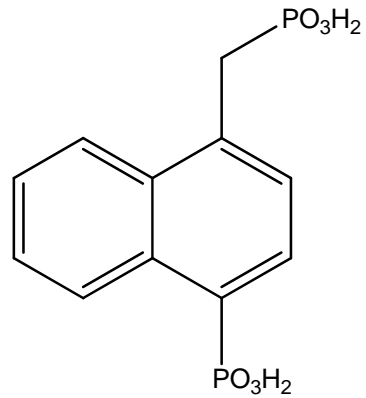
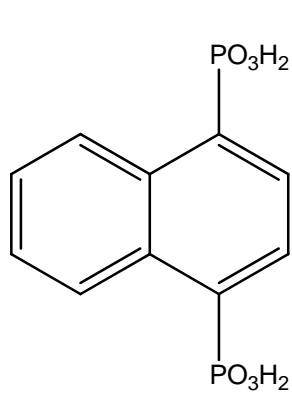
***Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław*

Purpose of this presentation is to show practical use of conformational flexibility issue in coordination polymer synthesis. Proper design of ligand is a crucial step in the synthesis of new and functional coordination polymer. There are a few general rules. The most important one is to design a molecule, which possesses at least two functional groups connected divergently to an organic scaffold. Those groups will be coordinated by metal ions to obtain multidimensional coordination networks. Thus, it is obvious that, e.g. difference between benzene-1,4-diphosphonic acid and benzene-1,3,5-triphosphonic acid, in terms of coordination network generation, will be significant. Nevertheless, more subtle issues should also be considered. Conformational flexibility of ligand is definitely one of them. Ligands that possess higher conformational freedom are able accommodate easier to organometallic framework topology. Rigid ligands, on the other hand, can prolongate the time of nucleation, and thus provide more crystalline materials.

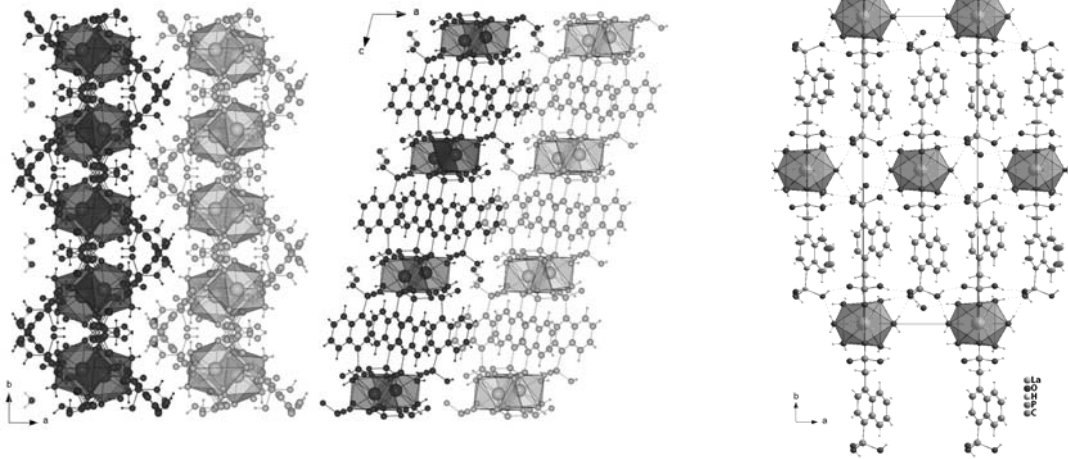
Naphthalene-1,4-diphosphonic acid (**1**) and 1-(dihydroxyphosphoryl)naphthalene-4-(methylphosphonic) acid (**2**) are examples of ligands with comparable geometry but different flexibility. Therefore, they provide completely different metal phosphonates in reaction with lanthanum ions. More rigid ligand **1** provides two dimensional coordination polymer L^1O^1 , when one with higher conformational freedom (**2**) is only coordinated through one, more flexible phosphonic group. This results in discrete complex generation. One can explain this phenomenon by exploitation of secondary building unit (SBU) idea. Fast generation of molecular complex results from different coordination abilities of the flexible phosphonic group. Next, auto-assembly supramolecular process occurs. This prevents creation of multidimensional coordination networks through second phosphonic group.

Poster will give some synthetic details concerning discussed ligands as well as presentation of obtained coordination structures. Analysis will be performed in order to establish network topology, characteristic motifs and interactions responsible for such organisation.

A-49



+ La³⁺



NEW OUTLOOK ON BINARY SOLUTIONS BY X-RAY DIFFRACTION

Henryk Drozdowski

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

This lecture reports the first studies of liquid solutions of chloroanisole in 1,4-dimethylbenzene performed by the counter method for the range of the angular measurements intensity extended to the value of $2\Theta = 120^\circ$. The use of short-wave radiation MoK_α permitted determination of the mean intra- and intermolecular distances, the coordination numbers and as well as the local ordering of molecules (the spheres of intermolecular ordering) in the studied binary solutions.

The appearance of distinct maxima in the radial distribution functions of electron density obtained for liquid binary solutions indicates the presence of a short-range ordering in binary studied up to a distance of about 20 Å (Fig. 1). The differential radial distribution functions of electron density (DRDFs) $4\pi r^2 \sum_{j,k}^n \bar{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$ were numerically found using Fourier analysis from a modified Warren, Krutter and Morningstar equation [1].

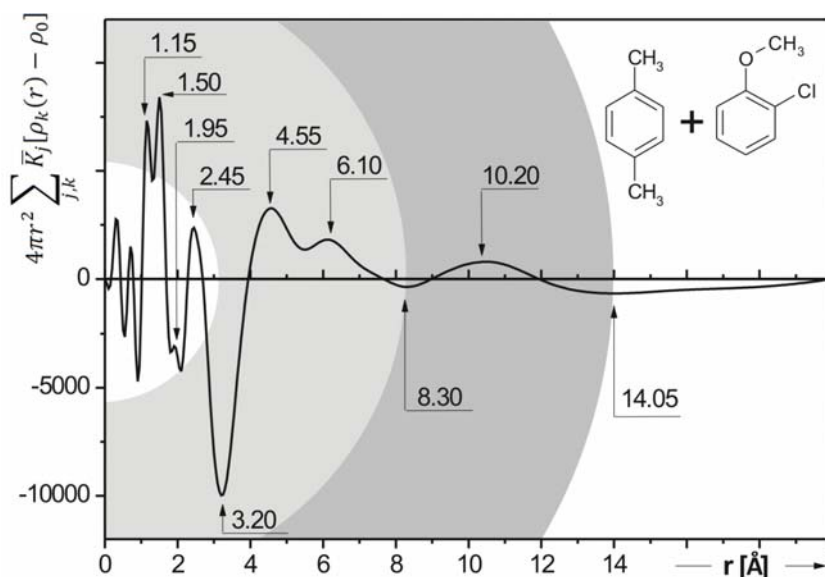


Fig. 1. The DRDF $4\pi r^2 \sum_{j,k}^n \bar{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$ for 10% solution of *ortho*-chloroanisole $C_6H_4OCH_3Cl$ in 1,4-dimethylbenzene C_8H_{10}

Figure 2 shows the calculated electron-density radial-distribution function (EDRDF) of 10% solution of *ortho*-chloroanisole in 1,4-dimethylbenzene C_8H_{10} .

A-50

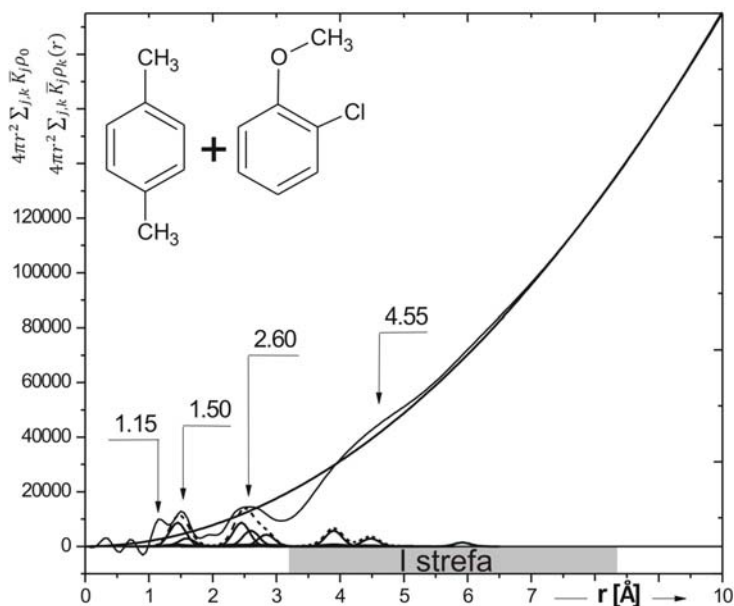


Fig. 2. The experimental EDRDF of 10% solution of *ortho*-chloroanisole $C_6H_4OCH_3Cl$ in 1,4-dimethylbenzene C_8H_{10} decomposed into the various atomic peaks [2].

The model of the intermolecular interactions (Fig. 3) proposed take into regard the mutual orientations of the chlorine, oxygene atoms and carbon atoms in neighbouring molecules.

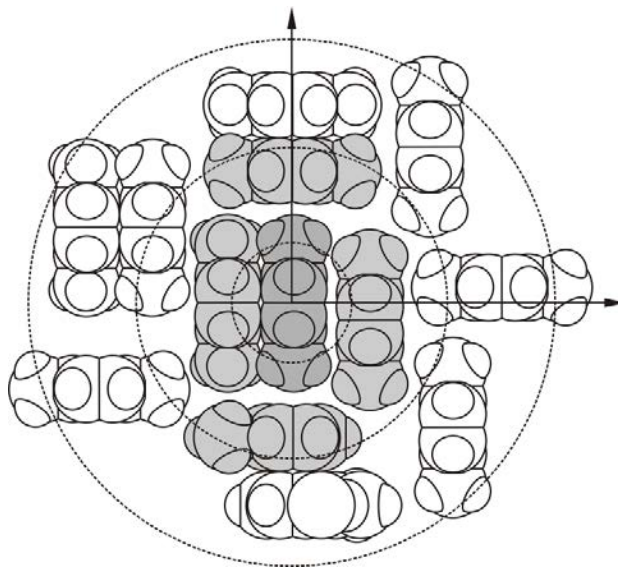


Fig. 3. The spheres of intermolecular ordering of 10% solution of *ortho*-chloroanisole $C_6H_4OCH_3Cl$ in 1,4-dimethylbenzene C_8H_{10}

References

- [1] H. Drozdowski, *Chemical Physics Letters*, **351** (1-2) (2002) 53-60.
- [2] H. Drozdowski, *Acta Physica Slovaca*, **54** (5) (2004) 447-458.

DETERMINATION OF X-RAY MARKER OF TUMOUR OF LARYNX

Henryk Drozdowski, Zdzisław Błaszczak, Dawid Frencel

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

Blood serum samples of patients who have suffered from neoplastic diseases were studied by an X-ray diffraction method [1]. The results of the investigations are presented in Fig. 1 and Fig. 2. The diffracted X-ray pulses were counted in the time of 15 s, for the diffraction angle ranging from $6^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$.

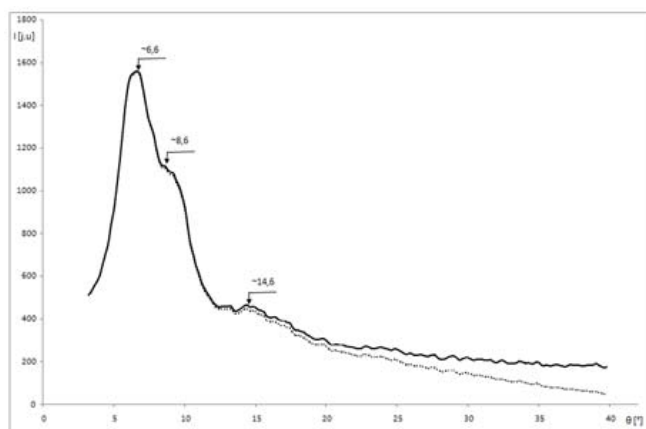


Fig. 1. The angular distribution functions of the scattered X-ray intensity for the investigated sample.

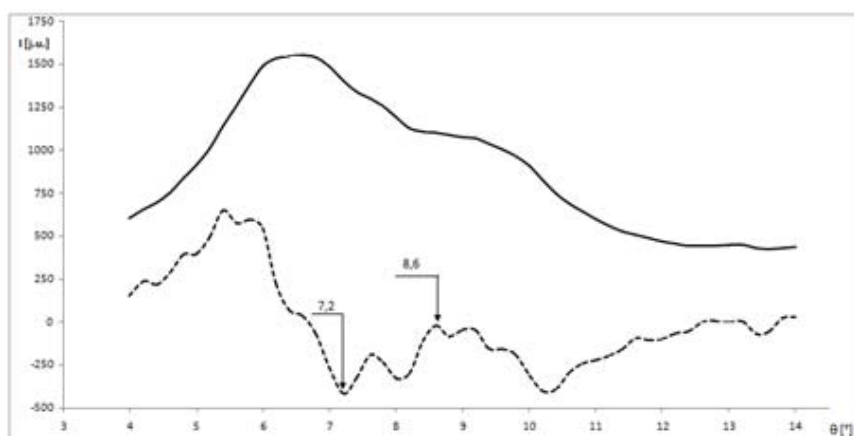


Fig. 2. Derivatives of the function of X-ray radiation intensity for the investigated sample (tumour of larynx).

References

- [1] Z. Błaszczak, H. Drozdowski, *International Soft Matter Conference 2010*, p. 235, 5th-8th July 2010. Granada, Spain, Edited by R. Hidalgo-Álvarez and F. Martínez-López.

X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF TOLUENE C₆H₅-CH₃

Henryk Drozdowski, Anna Romaniuk, Zdzisław Błaszczak

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

X-ray diffraction method is applied to study the structure of liquid toluene. Knowing the chemical structure of the molecules, the length of van der Waals radii and of the functional groups it is possible to construct model of the liquid molecule (Fig. 1). Structural studies of toluene were conducted using an X-ray diffractometer equipped with a special cell for measurements of liquids, described by Drozdowski [1]. The Warren–Krutter–Morningstar method [2] was applied to obtain the DRDF

$$4\pi r^2 \sum_{j,k} \bar{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0] \text{ (Fig. 2).}$$

The experimental values of scattered radiation intensity were corrected by the computer program [3] according to the scheme:

$$I = (I^{EXP} - I^{INC} - I^{MULT} - T) P A,$$

where I^{EXP} is the experimentally obtained intensity of scattered radiation, I^{INC} – intensity of incoherent radiation, I^{MULT} – intensity of multiple scattering, T – apparatus background and noise of the analysing system, P – polarizing factor, and A – absorption factor.

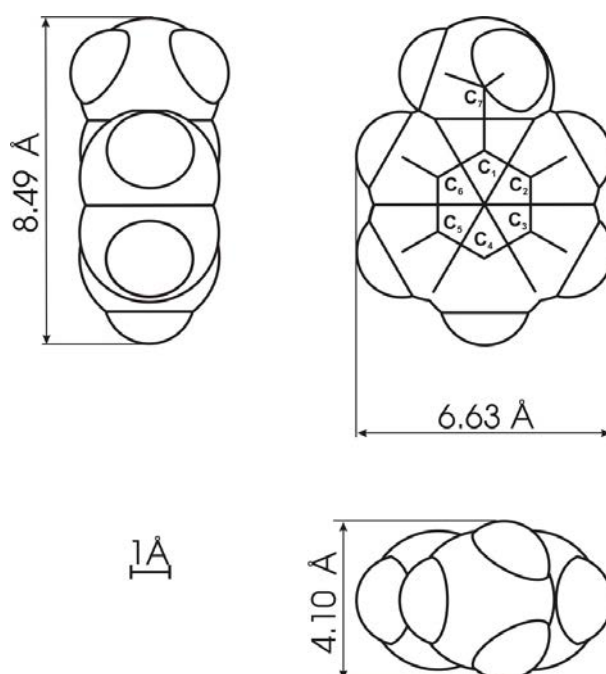


Fig. 1. A model van der Waals of toluene C₆H₅-CH₃ molecule structure.

A-52

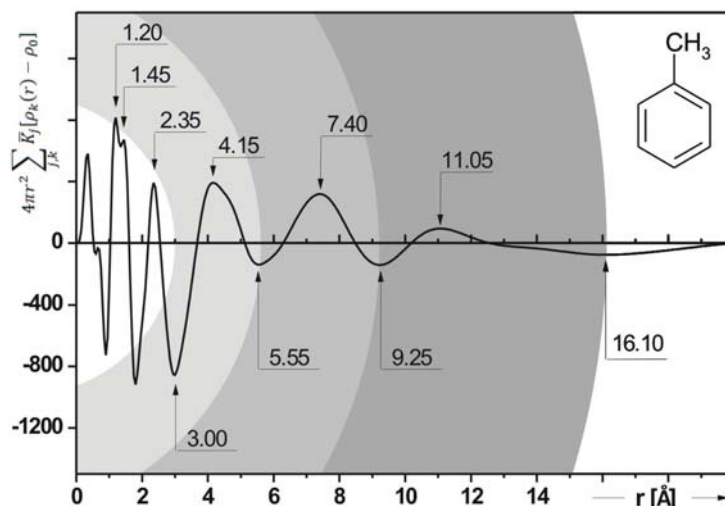
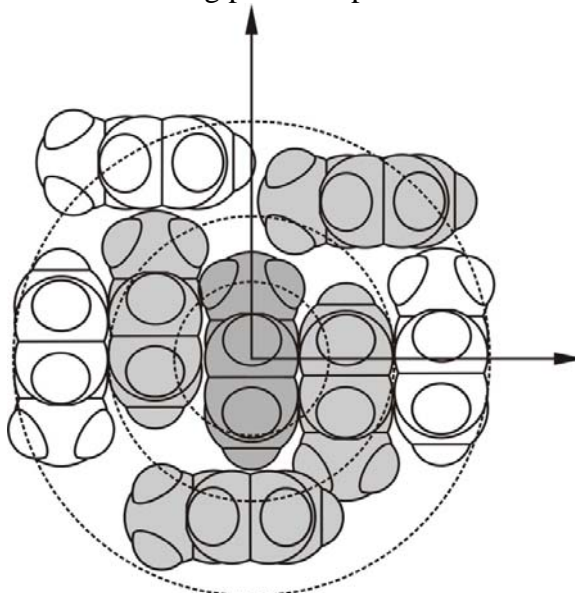


Fig. 2. The differential radial distribution function DRDF for liquid toluene.

We suggest that in liquid toluene at 293 K, the neighbouring molecules assume the configuration with their benzene ring planes in parallel to one another (Fig. 3).



TOLUENE T = 293 K	$a = 8.49 \text{ \AA}$ $b = 4.10 \text{ \AA}$ $c = 6.63 \text{ \AA}$	Range of the first sphere coordination 3.00 Å ÷ 5.55 Å
----------------------	--	--

Fig. 3. Model of the first sphere coordination for liquid toluene [4].

References

- [1] H. Drozdowski, *Journal of Molecular Structure*, **595 (1-3)** (2001) 83-92.
- [2] H. Drozdowski, *Modele cieczy a rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004.
- [3] A.W. Renninger, R. Kaplow : *Computer Programs for Radial Distribution Analysis of X-Rays*, Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology 1997.
- [4] A. Romaniuk, *Rentgenowska analiza strukturalna roztworów pochodnych anizolu i toluenu w 1,4-dimetylobenzenu*, rozprawa doktorska, Wydział Fizyki UAM, Poznań 2012 /Promotor: Prof. H. Drozdowski/.

INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN SOLUTION OF *ORTHO*-NITROTOLUENE IN 1,4-DIMETHYLBENZENE

Henryk Drozdowski, Anna Romaniuk, Zdzisław Błaszczak

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

The method applied for analysis of the experimental data (Fig. 1) is based on the use of equations describing the diffraction. As a result of subjecting them to the Fourier transform we obtained the differential radial distribution function DRDF. The method of determination of intra- and intermolecular interactions applied in this work is based on the use of the electron-density radial-distribution function (EDRDF) (Fig. 2) and DRDF (Fig. 3). The method has been used for the first time for liquid 10% solution *ortho*-nitrotoluene $C_6H_4-CH_3-NO_2$ in 1,4-dimethylbenzene $C_6H_4-(CH_3)_2$ (Figs. 1 ÷ 4).

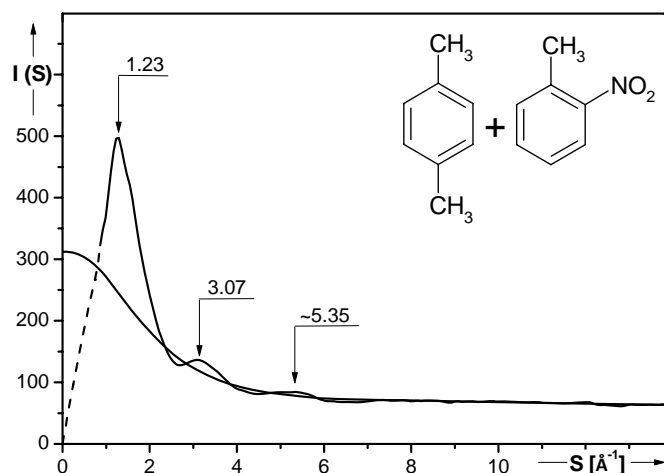


Fig. 1. Normalized, experimental curve of angular distribution of X-ray scattered intensity for 10% solution *ortho*-nitrotoluene in 1,4-dimethylbenzene [1].

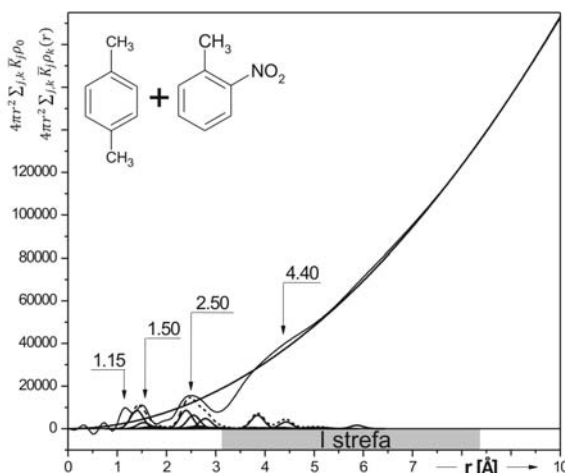


Fig. 2. Summary function of radial distribution for solution studied.

A-53

The structure of 1,4-dimethylbenzene $C_6H_4-(CH_3)_2$ at 293 K was investigated using the X-ray diffraction method [2,3].

The DRDF is shown in Figure 3. The mean coordination numbers CN for the liquid solution studied (Fig. 4) were determined by the Pings method of symmetrisation of the radial functions. The nearest neighbours number was calculated using the formula:

$$CN = \int_{r_{\min 1}}^{r_{\min 2}} DRDF(r) dr = 4\pi r^2 \int_{r_{\min 1}}^{r_{\min 2}} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \bar{K}_j \rho_k(r) dr,$$

where $r_{\min 2}$ is the position of the minimum of DRDF which follows the first maximum.

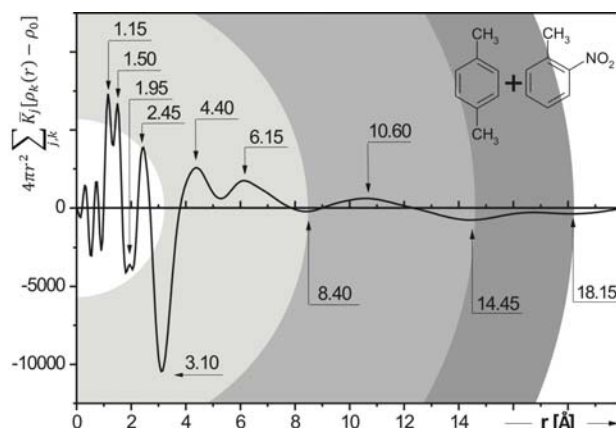


Fig. 3. Differential function of radial distribution for 10% solution *ortho*-nitrotoluene in 1,4-dimethylbenzene.

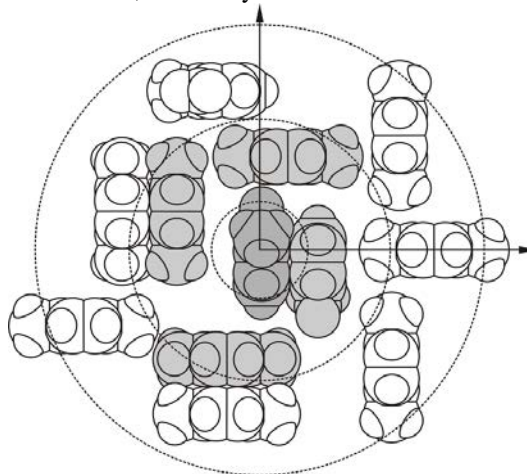


Fig. 4. The arrangement of molecules in 10% solution *ortho*-nitrotoluene in 1,4-dimethylbenzene.

References

- [1] H. Drozdowski, A. Romaniuk, Z. Błaszczak, *Synchrotron Radiation in Natural Science*, **11** (1-2) (2012) 74.
- [2] H. Drozdowski, *Journal of Molecular Structure*, **783** (3) (2006) 204-209.
- [3] H. Drozdowski, *Physics and Chemistry of Liquids*, **44** (1) (2006) 21-30.

DETERMINATION OF THE SPHERES OF INTERMOLECULAR ORDERING IN 1,2,4-TRICHLOROBENZENE $C_6H_3Cl_3$

Henryk Drozdowski, Zdzisław Błaszczak, Elżbieta Robak

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

The results of X-ray structural studies of liquid 1,2,4-trichlorobenzene are presented (Figs. 1 and 2). It is the first paper on an X-ray diffraction study of the liquid 1,2,4-trichlorobenzene $C_6H_3Cl_3$. The liquid structure of the 1,2,4-trichlorobenzene samples was studied by the wide angle X-ray diffraction method (WAXS). The X-ray measurements were made at 293 K.

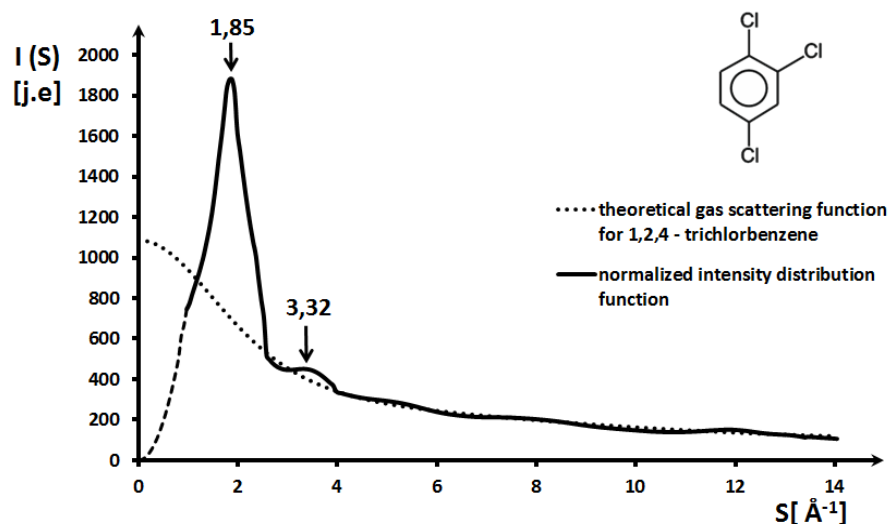


Fig. 1. Normalized, experimental curve of angular distribution of X-ray scattered intensity for liquid 1,2,4-trichlorobenzene $C_6H_3Cl_3$.

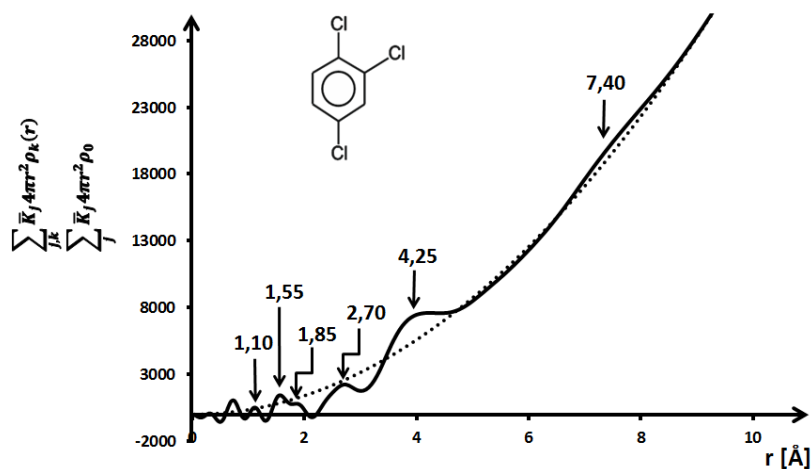


Fig. 2. Summary function of radial distribution for 1,2,4-trichlorobenzene $C_6H_3Cl_3$.

A-54

The experimental procedure used was described in a previous paper [1]. The differential function of electron-density radial distribution is shown in Figure 3. The numerical values of DRDF are charged with experimental uncertainty whose relative value has been estimated as $\pm 3\%$ [3].

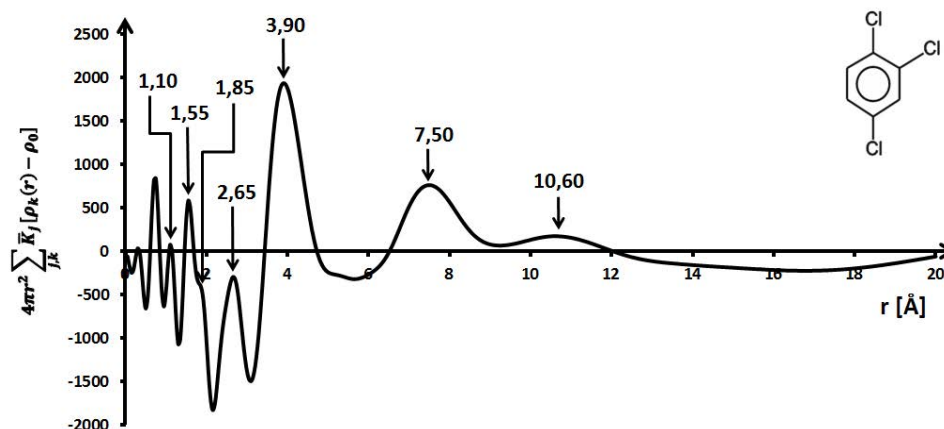


Fig. 3. Differential function of radial distribution for 1,2,4-trichlorobenzene $C_6H_3Cl_3$; Mo lamp, 40 kV, 25 mA, graphite monochromator, slits 2° .

The radial distribution function for 1,2,4-trichlorobenzene $C_6H_3Cl_3$ (Fig. 3) reveals 7 maxima in the range up to 20 Å. In the range of the argument below 1 Å, the values of the radial distribution function making the interpretation difficult or even impossible (for example the negative ones) are not uncommon. They seem to be due to some approximations assumed in the method, e.g. to the extrapolation of small angle scattering results [2]. The maxima in the range of $3.00 \leq \bar{r} < 6.50$ Å are interpreted as due to intra- and intermolecular diffraction, whereas those for $\bar{r} \geq 6.50$ Å are due to intermolecular diffraction.

The nearest neighbours number was calculated using the formula [4]:

$$n = \int_{r_{\min 1}}^{r_{\min 2}} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \bar{K}_j 4\pi r^2 \rho_k(r) dr, \quad (1)$$

where $r_{\min 2}$ is the position of the minimum of DRDF which follows the first maximum.

References

- [1] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Z. Błaszczak, *Radiation Physics and Chemistry*, **80** (1) (2011) 1058-1063.
- [2] H. Drozdowski, *Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Seria FIZYKA NR 75, Poznań 2001.
- [3] H. Drozdowski, *Acta Physica Slovaca*, **51** (2) (2001) 163-174.
- [4] H. Drozdowski, *Journal of Molecular Structure*, **526** (2000) 391-397.

THE X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF NANOCARBON SYSTEMS ACF AND ACF + H₂O

Henryk Drozdowski, Zdzisław Błaszczak, Marzena Lisek

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

The structure of activated carbon fibres ACF and ACF with absorbed molecules of H₂O and CCl₄ was investigated using wide-angle X-ray diffraction method at temperature $T = 293\text{ K}$. The porosity of examined sample was $0,9\text{ nm}$. The results were compared to ACF and ACF with absorbed molecules of H₂O and CCl₄ which showed porosity of $1,4\text{ nm}$.

The functions of scattered radiation intensity distribution were determined, the interatomic distances were calculated and compared with the distances from the graphite structure (Figs. 1 and 2). The results were used to prepare the theoretical models of the interatomic distance in ACF sample.

The experimental procedure and the data treatment have been described in recent papers [1,2]. Measurements were performed by the Bragg-Brentano method [3]. In order to obtain monochromatic X-ray radiation a monochromator designed in our Laboratory [4] was used. The monochromator with a plane-graphite crystal ($a = 0.246\text{ nm}$, $c = 0.6760\text{ nm}$) reflecting the plane (002) placed at an angle, $\Theta = 6.00^\circ$, to the incident beam gives efficient (coefficient of reflection at the maximum 29.3 %) and well monochromatic radiation of $K_{\alpha}Mo$ ($\lambda = 0.71069\text{ \AA}$).

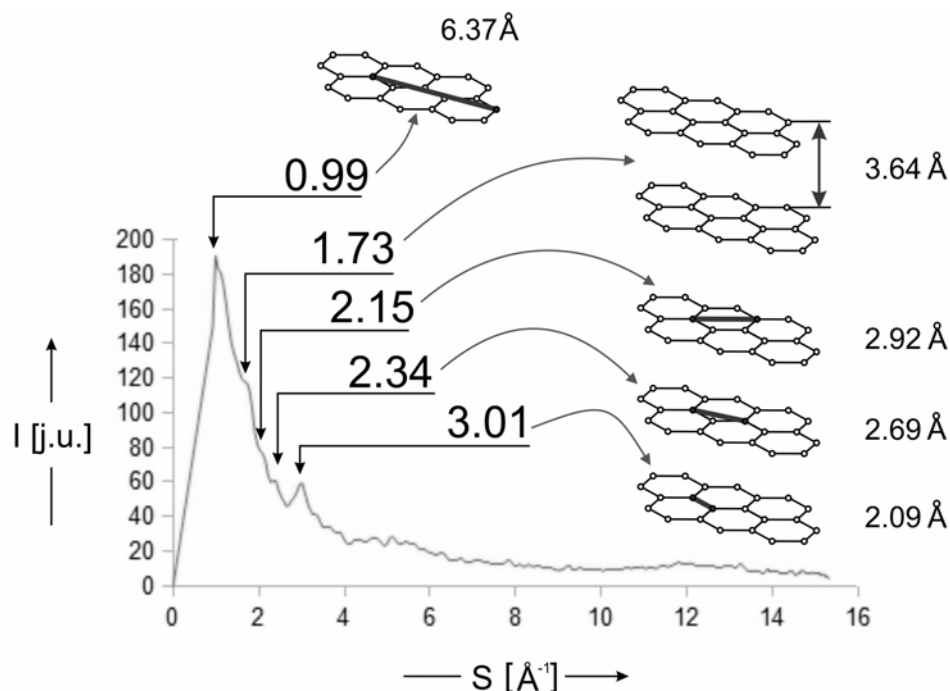


Fig. 1. Normalized, experimental curve of angular distribution of X-ray scattered intensity for sample ACF.

A-55

Good correlation is found for the functions of angular distribution of intensity obtained from the corrected Bragg equation [5]:

$$R = 1.25 \cdot \bar{d}_{\text{Bragg}}. \quad (1)$$

The Bragg equation in its general form is written for liquids and amorphous materials:

$$n \lambda = 2 \cdot \bar{d}_{\text{Bragg}} \cdot \sin \Theta. \quad (2)$$

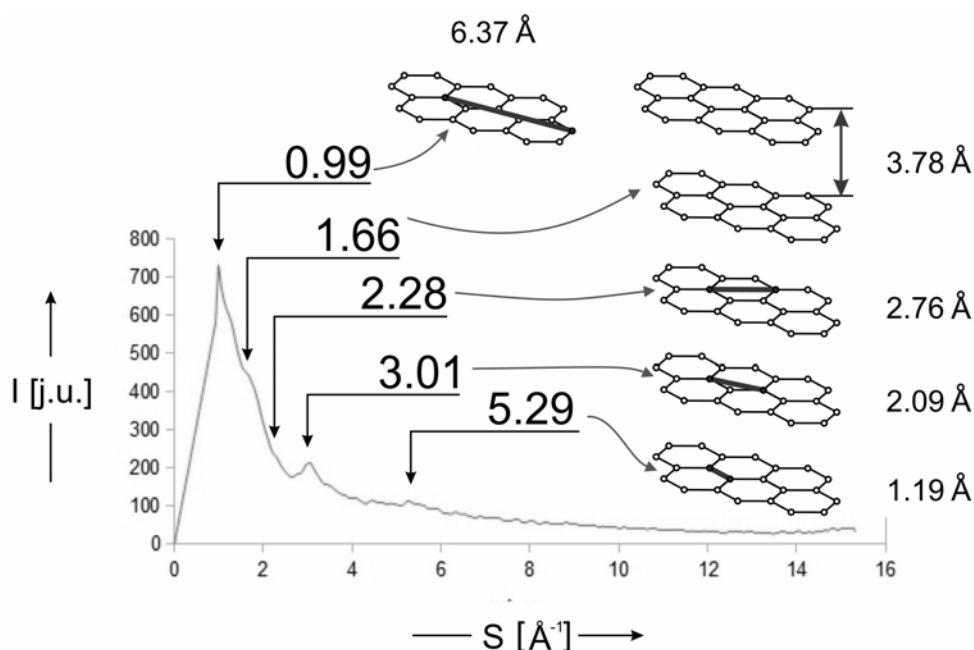


Fig. 2. Angular distribution function for ACF + H₂O.

References

- [1] M. Śliwińska-Bartkowiak, H. Drozdowski, M. Kempieński, M. Jażdżewska, Y. Long, J.C. Palmer, K.E. Gubbins, *Physical Chemistry Chemical Physics* **14** (19) (2012) 7145-7153.
- [2] M. Kempieński, M. Śliwińska-Bartkowiak, W. Kempieński, H. Drozdowski, *Interactions in the system of molecules adsorbed in activated carbon fibres*, Carbon for Energy Storage and Environment Protection CESEP'07, 2-6 September 2007, Kraków, Poland.
- [3] H. Drozdowski, *Journal of Molecular Structure*, **595** (1-3) (2001) 83-92.
- [4] Z. Bochyński, *Progress Report for the Physics Committee of the Polish Academy of Sciences*, Patent Protection Centre at the Polish Academy of Sciences, Warszawa 1974.
- [5] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, second ed., J. Wiley, New York - London 1974.

MOLECULAR GEOMETRY OF 1,3,5-TRICHLORBENZENE FROM X-RAY DIFFRACTION STUDY

Henryk Drozdowski, Tomasz Hałas, Zdzisław Błaszczak

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

The method of analysis of experimental intensity distribution curve of X-ray scattered radiation is presented on the example of liquid 1,3,5-trichlorobenzene. The experimental curve obtained for 1,3,5-trichlorobenzene was normalized with respect to theoretical curve of radiation intensity distribution derived for model of the molecule (Fig. 1). The curves of reduced radiation intensity were analysed by the reduction method [1,2]. The structural data obtainable by X-ray analysis for liquid studied are discussed. Conclusions concerning the most correct interpretation of experimental data are pointed out.

X-ray diffraction method on liquid media allows not only determination of interatomic distances in a molecule but also brings information on the kind of interaction among the molecules and degree of their ordering.

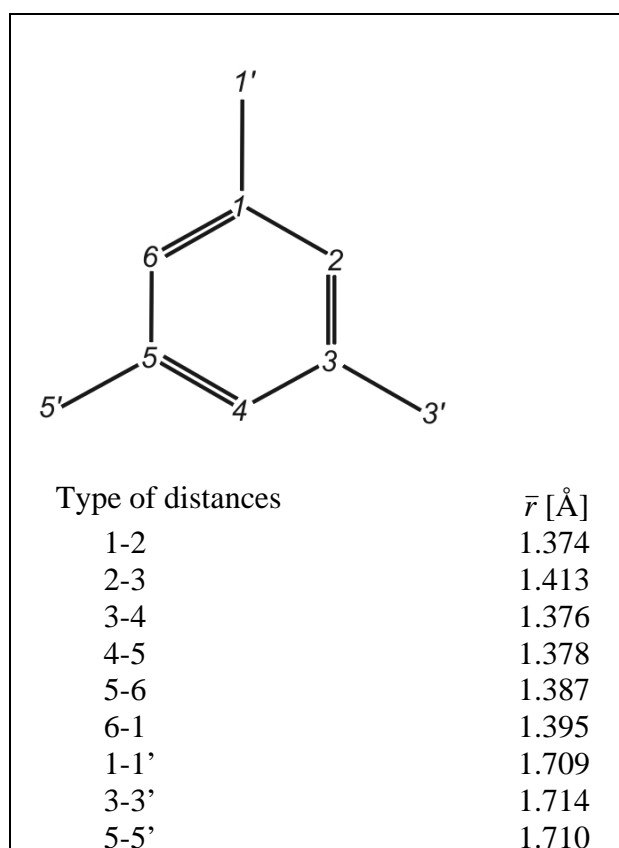


Fig. 1. A model of 1,3,5-trichlorobenzene $C_6H_3Cl_3$ molecule structure ($1' = 3' = 5' = Cl$).

An elementary cell of a crystalline 1,3,5-trichlorobenzene belonging to the space group $P2_12_12_1$ contains 4 molecules (Fig. 2).

A-56

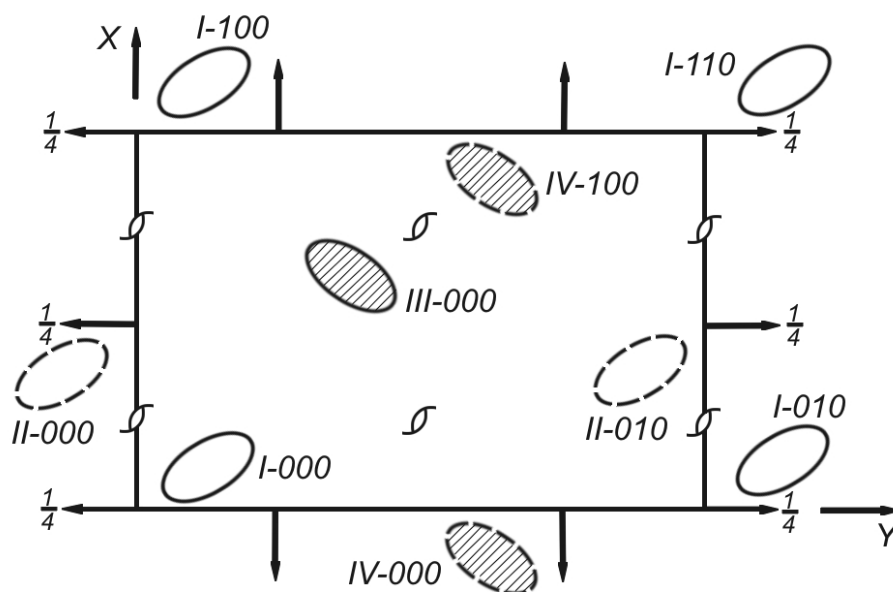


Fig. 2. An elementary cell of 1,3,5-trichlorobenzene: $P2_12_12_1$, $Z = 4$ (1); 293 K.

The angular intensity distribution of X-ray radiation for liquid 1,3,5-trichlorobenzene is shown in Figure 3 [3].

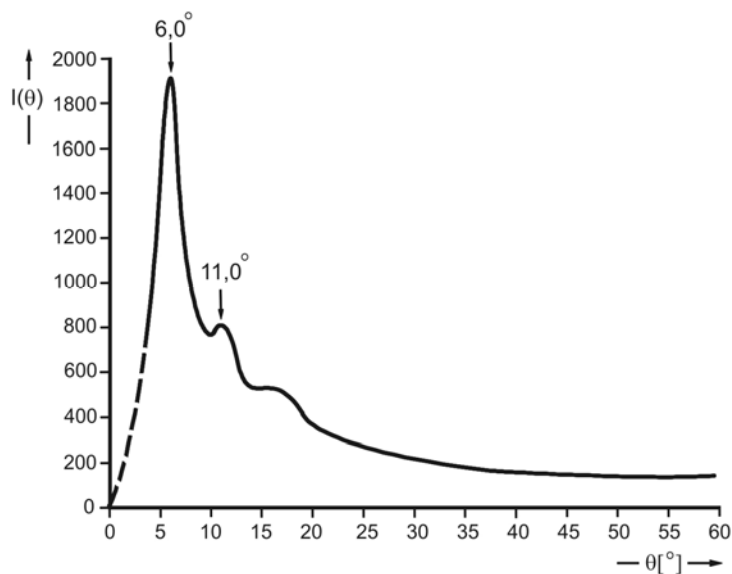


Fig. 3. Large-angle intensity distribution of $K_{\alpha}Mo$ radiation for 1,3,5-trichlorobenzene.

References

- [1] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Z. Błaszczak, *Radiation Physics and Chemistry*, **80** (1) (2011) 1058-1063.
- [2] H. Drozdowski, Z. Błaszczak, *Physics and Chemistry of Liquids*, **45** (2) (2007) 197-206.
- [3] H. Drozdowski, T. Hałas, Z. Błaszczak, *Synchrotron Radiation In Natural Science*, **11** (1-2) (2012) 92.

THE MOST LOOSELY PACKED CRYSTAL STRUCTURES

Michał Kaźmierczak i Andrzej Katrusiak

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

Crystal structures with all intermolecular contacts longer than the sum of van der Waals (vdW) radii suggest that there is a low-density state of solids. The survey of Cambridge Structural Database revealed about 450 of such low-density crystals. These structures have been classified and analyzed in order to identify the in specific chemical features responsible for the loose arrangement of molecules. These common features are low magnitudes of electrostatic potential on the molecular surface, indicative of a low contribution of electrostatic forces to the cohesion interactions in molecular crystals, the bulky shape of highly symmetric molecules and occurrence of groups with large steric effect. In the most loose compound presently deposited in the CSD bis(trichlorosilyl)acetylene WILWUJ [1] shown in Fig. 1, the shortest of all contacts is by 0.256 Å longer than the sum of vdW radii. Structures of loosely packed crystals usually are of higher-symmetry than all structures deposited in CSD (Fig. 2).

The survey of CSD shows that number of loosely packed crystals is relatively small. In about 0.075% of all in CSD entries no contact shorter than sum of vdW radii are formed. It appears that CSD is biased in this respect that loose structures are underrepresented due to their low melting point (i.e. chloroethanes [2],[3] or benzene [4], [5]) and usually more requiring experimental procedures involving low temperature or high pressure measurement.

Literatura

- [1] C. Rudinger, H. Beruda, H. Schmidbaur, Z.Naturforsch. B, **49**, (1994), 1348.
- [2] M. Bujak, M. Podsiadlo, A. Katrusiak, Chem.Comm., (2008), 4439
- [3] M. Bujak, M. Podsiadlo, A. Katrusiak, J. Phys. Chem. B, **112**, (2008), 1184-1188.
- [4] A. Katrusiak, M. Podsiadlo, A. Budzianowski, Cryst. Growth Des., **10**, (2010), 3461-3465.
- [5] S. K. Nayak, R. Sathishkumar, T. N. G. Row, CrystEngComm, **12**, (2010), 3112.

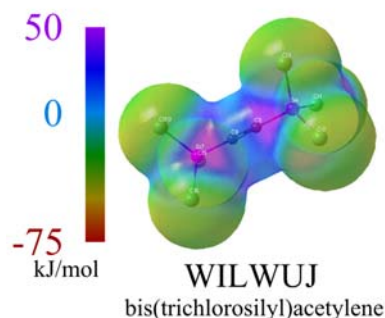


Fig. 1 Electrostatic potential distribution on the molecular isosurface (defined at 0.001) inbis(trichlorosilyl)acetylene (WILWUJ).

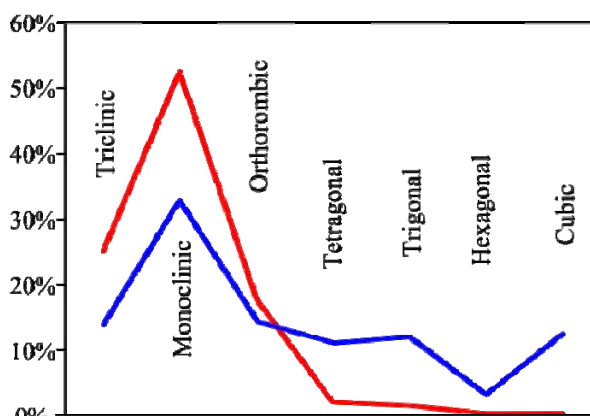


Fig.2 Percentage of all structures grouped according to crystallographic systems, for all structures in CSD (red line), and among the loosely packed crystals (blue line).

BADANIA XRPD ZABYTKOWYCH MONET ORAZ INNYCH METALOWYCH PRZEDMIOTÓW

**Marcin Koziel¹, Marcin Oszejca¹, Alicja Rafalska-Łasocha¹, Elżbieta Nosek²,
Wiesław Łasocha^{1,3}, Marta Grzesiak³**

¹*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków,*

²*Niezależny konserwator zabytków, Kraków,*

³*Instytut Katalizy i Chemii Powierzchni PAN, Kraków*

Celem badań było sprawdzenie stosowalności różnych fizykochemicznych metod badawczych, takich jak elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM), fluorescencja rentgenowska (XRF), dyfraktometria proszkowa (XRPD), wzbudzana protonami emisja rentgenowska (PIXE) czy spektrometria mas sprzężona z ablacją laserową (LA ICP-MS), do wyznaczania składu chemicznego oraz pochodzenia stopów metali. W naszych badaniach staraliśmy się opracować zestaw cech (na podstawie składu chemicznego, gęstości i szczególnych cech powierzchni), wskazujących na autentyczność zabytkowych monet.

Oprócz archeologii i numizmatyki badania te są istotne w testowaniu instrumentalnych metod analitycznych dla konkretnych zastosowań i próbek, takich jak metale szlachetne lub ich stopy. Przeprowadzone badania mogą być również przydatne w monitorowaniu procesów korozji metali, w badaniu zniszczenia oraz zużycia monet będących w obiegu, a także w gromadzeniu wiedzy na temat procesów ich produkcji. Mogą być również zastosowane do wykrywania fałszerstw metalowych przedmiotów.

Badaniu poddaliśmy autentyczne monety rzymskie, monety rosyjskie (1914) oraz kilka monet o wątpliwej autentyczności. Stwierdzono, że zarówno XRPD jak i wyznaczanie gęstości mogą być używane jako szybkie i nieniszczące metody wstępnych badań. Ostateczne wiarygodne wnioski można jednak wyciągnąć jedynie na podstawie pełnego zakresu metod badawczych, popartych głęboką wiedzą z dziedziny archeologii.

Badaniu poddaliśmy również ołowiane pieczęcie (zwane bullami ołowianymi) znalezione na terenie wykopalisk w Grodach Czerwieńskich. Celem tej grupy badań było określenie składu chemicznego nietypowej czerwono-brązowej warstwy powierzchniowej, znalezionej na licznych pieczęciach. Ponieważ badania prowadzono bezpośrednio na nieregularnych obiektach, konieczne było zastosowanie techniki mikro-dyfrakcji. Zastosowane techniki jak również wyniki przeprowadzonych badań zostaną omówione szerzej w prezentacji posterowej.

**BADANIA STRUKTURALNE SOLI Li i Rb ORAZ
ALIFATYCZNYCH KWASÓW DIKARBOKSYLOWYCH****Marcin Koziel¹, Wojciech Nitek¹, Wiesław Łasocha^{1,2}**¹*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków,*²*Instytut Katalizy i Chemii Powierzchni PAN, Kraków*

Nierozgałęzione kwasy dikarboksylowe HOOC-(C_nH_m)-COOH są często używane w inżynierii supramolekularnej jako organiczne bloki budulcowe, głównie w charakterze łączników. Najbardziej powszechnymi z nich są anion kwasu szczawiowego (n, m = 0), oraz tereftalowego (n = 6, m = 4) które dzięki swojej sztywności i wielu możliwym sposobom koordynacji do jonów metali tworzą olbrzymią różnorodność sieci metaloorganicznych (MOF).

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

W celu identyfikacji charakterystycznych cech topologicznych struktur zawierających dłuższe alifatyczne kwasy dikarboksylowe (n = 3 - 12) podjęliśmy próbę krystalizacji soli tych kwasów z metalami I i II grupy układu okresowego. Naszym głównym obszarem zainteresowań były tym razem sole Li i Rb, których badanie jest istotne ze względu na szczupłość danych strukturalnych dla tej grupy połączeń. Badania rentgenostrukturalne tych soli na mono- i polikryształach mają za zadanie określić zależność struktury od długości łańcucha węglowego kwasu oraz od rozmiaru i ładunku kationu metalu. Kolejnym celem badawczym jest walidacja dyfraktometrii proszkowej jako metody badań układów o luźnej i częściowo nieuporządkowanej strukturze. Wybrane aspekty tych badań zostaną zaprezentowane na posterze.

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

TWO TYPES OF HYDRATION AND DEHYDRATION OF THIOUREA AT HIGH PRESSURE

Hanna Tomkowiak, Anna Olejniczak and Andrzej Katrusiak

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

Thiourea, diamide of thiocarbonic acid, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, and its derivatives are used as insecticides, dyes, plant protection agents, pesticides, corrosion inhibitors and fungicides. It is frequently applied in metal refineries and in organic synthesis as a catalyst and substrate, as a component of fertilizers and explosives.

High-pressure x-ray diffraction studies allowed us to determine the structure of two new hydrates, while only anhydrous thiourea is obtained from aqueous solution at normal conditions. Above 0.60 GPa thiourea monohydrate $(\text{NH}_2)_2\text{CS}\cdot\text{H}_2\text{O}$ crystallizes from aqueous solution. At 0.70 GPa another hydrate, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, is formed. Above 1.20 GPa anhydrous thiourea in phase VI becomes stable. The single crystals of both hydrates have been *in situ* grown in a diamond-anvil cell [1] and their structures determined by X-ray diffraction. The structural mechanism leading to the pressure-induced hydration has been based on more efficient molecular packing and on new types of hydrogen bonds involving water molecules. The reverse process of dehydration above 1.2 GPa coincides with the stability region of ice VI. Thiourea is one of few compounds for which a pressure region favoring hydration, and higher pressure restoring the dehydration, have been observed.

Thiourea has been extensively studied at normal conditions and in the function of temperature and pressure [2-4]. Up to now seven phases of neat thiourea have been known. Five phase transitions were described as phases below room temperature.

Acknowledgment:

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



**INNOVATIVE
ECONOMY**
NATIONAL COHESION STRATEGY



ADAM MICKIEWICZ
UNIVERSITY
POZNAŃ



References

- [1] Merrill L.; Bassett W. A.: Miniature diamond anvil pressure cell for single x-ray diffraction studies. *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290-294.
- [2] Takahashi I.; Onodera A.; Shiozaki Y.: Structural changes of thiourea in connection with its phase transitions: reappraisal of rigidity and libration of the molecule. *Acta Cryst.* **B46** (1990) 662, and references cited therein.
- [3] Asahi T.; Hasebe K.; Onodera A.: Crystal Structure of the High Pressure Phase VI of Thiourea. *Journal of the Physical Society of Japan*, **69** (2000) 2895-2899.
- [4] Gesi K.: Effect of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions in Thiourea. *Journal of the Physical Society of Japan*, **26** (1968) 107-112.

X-RAY STUDY OF MIXED MULTIFERROIC CRYSTAL $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$

A. Pietraszko¹, A. Gągor¹, A. Majchrowski²

¹ *Institute for Low Temperature and Structure Research PAS, Wrocław, Poland*

² *Institute of Applied Physics, Military University of Technology Warsaw, Poland*

Structural arrangements of atoms play a main role in understanding the physical properties of ferroelectrics. BiFeO_3 is a well known multiferroic compound heaving simultaneous ferroelectric and antiferromagnetic ordering at room temperature. The material shows a rhombohedrally distorted perovskite crystal structure. This material is quite difficult to be prepared either as single crystals or as a pure polycrystalline powder. The synthesis of single powder phase without parasitic phases depends on the starting materials and special heat treatments. In this work have been presented results of X-ray studies of the single crystals $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ with $x = 0.06, 0.10, 0.16$ and 1.0 performed by flux method. Existing papers suggest that an increasing lanthanide concentration in these series induces a number of the structural/ferroelectric/magnetic phase transitions to form the following sequence: the initial polar rhombohedral ($R3c$) antiferromagnet phase transforms into the intermediate antipolar orthorhombic $Pnam$ for $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$, or and $Imma$ for $\text{Ln} = \text{La}$ weak ferromagnetic phase which, in turn, transforms into the nonpolar orthorhombic weak ferromagnetic phase ($Pnma$) characteristic of LnFeO_3 orthoferrites [1,2,3].

Our structural investigation of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sm}_x\text{FeO}_3$ shows that $x < 0.1$ samples possess the polar rhombohedral $R3c$ structure characteristic of the parent compound, a further increase in Sm content stabilizes an antipolar intermediate phase with a $Pbam$ structure. At $x > 0.15$, this phase transforms into a $Pnma$ structure typical of SmFeO_3 orthoferrite. Additionally, investigations of single crystals show the lack of the homogeneity of samples in the nano-domain scale. These results were obtained based on diffuse scattering of X-ray radiations. Further researches of the X-ray diffuse scattering is in progress.

Acknowledgements

This work is supported by funds from Ministry of Science and Higher Education, Poland. Grant 812/N-COST/2010/0

References

- [1] O. Troyanchuk, D. V. Karpinsky, M. V. Bushinsky, V. A. Khomchenko, G. N. Kakazei, J. P. Araujo, M. Tovar, V. Sikolenko, V. Efimov, and A. L. Kholkin, *Phys. Rev. B* 83, 054109 (2011).
- [2] V. A. Khomchenko, I. O. Troyanchuk, M. I. Kovetskaya, and J. A. Paixaño, *J APPL PHYS* 111, 014110 (2012)
- [3] V.A. Khomchenko, J.A. Paixaño, V.V. Shvartsman, P. Borisov, W. Kleemann, D.V. Karpinsky and A.L. Kholkin, *Scripta Materialia* 62 (2010) 238–241

TEMPERATURE EVOLUTION OF THE CRYSTAL STRUCTURE IN SrTiO₃ DOPED BY W⁶⁺, Ni³⁺, Fe³⁺ AND La³⁺

Agnieszka Leonarska¹⁾, Krzysztof Szot²⁾ and Alicja Ratuszna¹⁾

¹⁾ A. Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia,
40-007 Katowice, Uniwersytecka 4, Poland

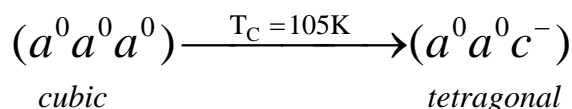
²⁾ Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum, Jülich, Germany

Profile analysis of powder diffraction lines was used to determine the changes of the lattice parameters versus temperature in perovskite SrTiO₃ doped by W⁶⁺, Ni³⁺, Fe³⁺ and La³⁺ cations. The experiments were conducted in the temperature range from 12K up to 300K using the X – ray diffraction method. The temperatures of the structural phase transitions (SPT) as well as the type of distortion were determined from the splitting of some cubic lines such as (200), (220), (330), (400), (420). Our experiments revealed a small distortion from the cubic to the tetragonal symmetry. From our studies it also resulted that the tilting of oxygen octahedra is the main mechanism responsible for the SPT. The scheme of these transitions (according to Glazer's notation) may be written as follows: *tetragonal* ($a^0 a^0 c^-$) → *cubic* ($a^0 a^0 a^0$). For this model the crystal structure at low and high temperature symmetry was determined with the use of the Rietveld profile method.

SrTiO₃ is a perovskite which is a very promising compound due to its possible applications, especially as a thin films. The changes in chemical composition and in admixture concentration strongly influence the properties of thin films. The use of X – ray diffraction has allowed us to study the crystal structure of perovskite thin films of SrTiO₃ doped by small quantity of elements such as: W, Ni, Fe, La and to observe their influence on the structural parameters as well as on the structural phase transitions (SPT). The studied thin films of SrTiO₃ with: 0.02%W, 0.15%Ni, 0.9%Ni, 0.022%Fe, 0.13%Fe, 0.3%Fe, 0.1%La, 1%La, 3.75%La, 5%La were purchased from CrysTec, where Sr²⁺ cations were replaced by alkali metals with a radius smaller than Sr²⁺ such as La³⁺, and Ti⁴⁺ cations were replaced by alkali metals with a radius smaller than Ti⁴⁺ such as, Ni³⁺, Fe³⁺, or equal such as W⁶⁺. These thin films can be obtained by using the Verneuil's method. The concentration of the admixtures has been determined by the producer with the use of XPS method. The lattice parameters for the samples doped by La and Fe were determined for a single crystal surface of the thin films, well oriented in the (001) planes. For the remaining thin films, whose surfaces exhibited polycrystalline orientation, the experiments were conducted on powders. The powdered samples were studied on the X-ray powder diffractometer D5000 (Siemens) using filtered CuK α radiation ($\lambda = 0.154056$ nm) and the theta – theta scan technique. The diffraction pattern was collected in the 2θ range (20° - 140°) with scan step 0.02° and the time count was 10s for each point. The low-temperature experiments were performed in a camera chamber LTK (Anton Paar), working in the close system, cooled by a helium with a temperature stabilization of ± 1 K. The powder diffraction technique is a very useful tool for the determination of the type of distortion from the ideal perovskite cubic structure. The splitting of the main lines is very weak and the profile method was

A-62

used to differentiate them. Evolution of the $(200)_c$, $(220)_c$, $(330)_c$, $(400)_c$ and $(420)_c$ reflections were investigated in the temperature range from 10K to 300K. The chosen lines were measured versus temperature and from their splitting the lattice parameters were calculated. The intensity and position of each measured line were fitted using the least - squares method by means of a computer program called the X – ray Reflection Profiler. The mechanism responsible for the structural distortion is similar to that found in “pure” SrTiO_3 described in many papers. The tetragonal distortion is caused by the rotation of TiO_6 octahedra around $[001]$ pseudocubic axes. The processes of the crystal structure refinement were performed using the profile Rietveld method by means of the FullProf software. The parameters of the structure were determined for the powdered samples. The space group was chosen from the analysis of the type of splitting of the main reflections. The relations between the type of distortion and the tilting of oxygen octahedral are well described in literature. For the tetragonal distortion the space group $I4/mcm$ with double lattice parameters. $(\sqrt{2} a_p \times \sqrt{2} a_p \times 2c_p)$ is more probable. Unfortunately, the obtained diffracted spectrum exhibited some additional, so called superlattice reflections. Their intensities were probably too small to allow us to detect them. Our results present certain aspects of the effect of the number and kind of alkali metal dopants on the structural evolution of SrTiO_3 . For “pure” SrTiO_3 the observed sequences of SPT may be written with the use of Glazer’s notation as:



This sequence is similar since on introducing admixtures into the crystal the spectra of the studied compounds are almost identical. We can state that for impurities below 1% the structure at low and high temperatures is the same as in the case of undoped SrTiO_3 whereas the point of the SPT is at about 105K (within experimental error). These small quantities of impurities can be treated as point defects on which the lattice deformation are stabilized. For crystals with a higher number of dopants (here with La as admixture), the region in which the tetragonal symmetry appears significantly increases from 105K for the sample with 0.1% La to 202K for 5% La. It is astonishing that such a small number of dopants can change the structural properties of the studied materials. From the analysis of lattice parameters as well as from the value of the shift of the oxygen atom from the ideal position in the unit cell - Δx , no explanation of such a wide region of existence of tetragonal phase can be found. It is probable that above certain level admixtures interact with point defects and this in consequence leads to an increase in internal stress. Thus a relatively “easier freezing” of oxygen octahedral tilting at suitable higher temperatures may occur. We calculated parameters the order parameter β' which describes the character of the temperature phase transition (cubic - tetragonal) indicates that SPT depends on the kind of the dopant. It may be concluded that the introduction of admixtures to the “pure” SrTiO_3 lattice changes the nature of the phase transition.

References

- [1] A. Leonarska, K.Szot, A.Ratuszna, *Phase Transitions* **84** (2011), pp. 1015 - 1027
- [2] A. M. Glazer, *Acta Cryst. B* **28** (1972), pp. 3384 – 3392.
- [3] A. M. Glazer, *Acta Cryst. A* **31** (1975), pp. 756 – 762.
- [4] A. Kachel, *XP Program Guide*, 1995.

GROWTH RATE INFLUENCE ON MICROSTRUCTURE OF Al-Cu-Fe CQ COMPOSITES

Jacek Krawczyk*, Włodzimierz Bogdanowicz

*University of Silesia, Institute of Materials Science, Department of Crystallography,
ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice*

**e-mail: jacek.krawczyk@us.edu.pl*

The composites with typical crystalline matrix and reinforcement containing quasicrystalline phases (CQ composites) are currently one recent type of composites, which can be used as engineering construction materials, both as coatings and components. The content of quasicrystalline phases, characterized by high corrosion resistance, high hardness, low coefficient of sliding friction, resistance to prolonged exposure to high temperatures and the anisotropy of thermal conductivity [1] makes such composites applicable, inter alia, in aerospace and automotive industry as an internal combustion engine components and their coatings, thermal shields, anticorrosion coatings as transitional layers between the so-called thermal barrier and superalloy in the jet engines rotor blades [2, 3].

The morphology of Al-Cu-Fe CQ composites, obtained by directional crystallization with different growth rate was studied. The charge of $\text{Al}_{61}\text{Cu}_{27}\text{Fe}_{12}$ chemical composition was used in the Bridgman process. The selected rates of pulling down from high temperature zone, ranged from 0,01 mm/min. to 0,07 mm/min. The samples for investigations were prepared by cutting each ingot in perpendicular and parallel direction to its axis, which was the solidification direction. Selected areas of the samples were studied using Light-optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy, the X-ray reflective topography and X-ray powder diffraction. Additionally the Laue method was used.

Analysis of the composites morphology for each of the selected pulling down rate, made it possible to determine the relationship between the structural quality of the reinforcement and growth rate. Decreasing of growth rate resulted in improved continuity and integrity of the fibers, which indicates to reduce their defects. The composites obtained with lower growth rates, were also characterized by reduction of fiber density. The studies by the Laue method showed that the phase which formed composites matrix was singlecrystalline.

Literature

- [1] M. Surowiec, „Kwazikryształy” WNT (2008).
- [2] J. C. Williams, E. A. Strake, *Acta. Mater.* **51** (2003) 5775.
- [3] R. J. Webb, US Patent, Appl. Nr US2010/0178169A1 (2010).

GROWTH MORPHOLOGY OF FACETED Al-Cu-Co AND Al-Cu-Fe SINGLE QUASICRYSTALS

Marian Surowiec, Włodzimierz Bogdanowicz, Jacek Krawczyk

University of Silesia, Institute of Material Science, Bankowa 12, Katowice, Poland.

Growth morphology of faceted icosahedral Al-Cu-Fe and decagonal Al-Cu-Co single quasicrystals has been investigated by the scanning electron microscopy (SEM) using primary and secondary electrons. The selected area diffraction (SAD) was also applied. The specimens of both alloys were obtained in a helium atmosphere using the Bridgman-Czochralski-Growth (BCG) apparatus equipped with an induction furnace. The nominal composition of an Al-Cu-Fe alloy, exhibiting polyhedral equilibrium single grains of the icosahedral ψ phase, was 65 at. % Al, 20 at.% Cu and 15 at.% Fe. For the decagonal Al-Cu-Co phase the initial chemical composition was 73.5 at. % Al, 17.5 at.% Cu and 9 at.% Co.

The polygonal single quasicrystals crystallized as a result of peritectic reaction between periodic high temperature phase and liquid phase [1]. Both types of single quasicrystals exhibited a decorations on their facets, however the character of decorations was totally different (fig.1).

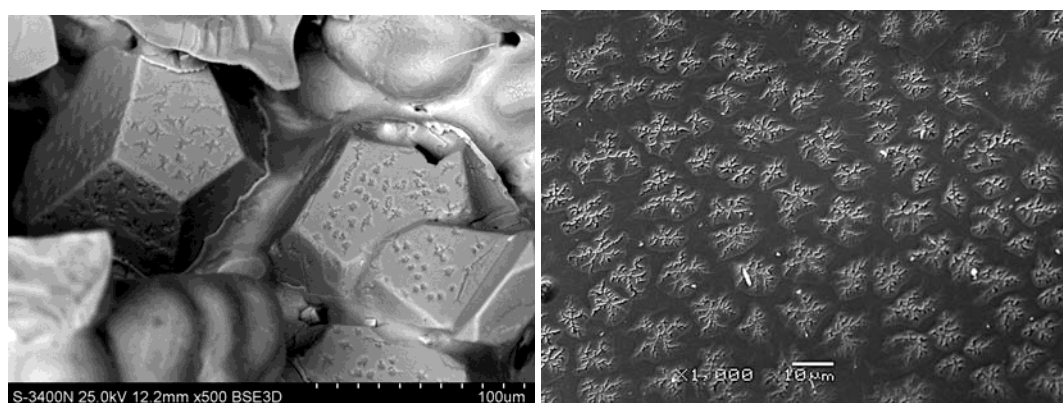


Fig. 1. Decorations on facets of icosahedral $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$ (left) and on surface decagonal $\text{Al}_{73.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Co}_9$ (right)

Two stages of decorations has been developed on icosahedral $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{26}\text{Fe}_{14}$ quasicrystals: cellular primary decorations and secondary fractal like decoration. Surface decorations on decagonal $\text{Al}_{73.5}\text{Cu}_{17.5}\text{Co}_9$ quasicrystals formed a kind of irregular stars placed on the neighboring islands.

References

- [1] M. Surowiec, W. Bogdanowicz, J. Krawczyk, B. Formanek, M. Sozańska, *Phil. Mag.* **91**(2011) 2458.

ANALIZA TEKSTURY W STOPACH MAGNEZU PO PRZETOPNIENIU WARSTWY WIERZCHNIEJ METODĄ GTAW

Monika Strzelecka, Józef Iwaszko

*Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska,
ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, e-mail: iwazsko@wip.pcz.pl*

Kształtowanie warstwy wierzchniej stopów magnezu za pomocą wysokoenergetycznych źródeł ciepła to zagadnienie o dużym potencjale badawczym i aplikacyjnym, czego wyrazem są nie tylko specjalistyczne sympozja i konferencje oraz publikacje naukowe, ale także interdyscyplinarne projekty badawcze inspirowane i współfinansowane przez przemysł. Głównym celem takiej obróbki jest zmiana charakterystyki warstwy wierzchniej stopu magnezu w kierunku poprawy odporności na zużycie ścierne i korozję, oraz wzrostu twardości. Charakter obróbki sprawia, że proces krystalizacji przebiega w warunkach skrajnie nierównowagowych, co skutkować może wystąpieniem uprzywilejowanej orientacji materiału. Powstanie tekstury wywołuje istotne zmiany wielu właściwości materiału, zarówno fizycznych, jak i mechanicznych i może być przyczyną anizotropii tych właściwości, stąd stwierdzenie obecności tekstury w materiale i określenie jej typu jest niezwykle istotne. Mając na uwadze rangę powyższej problematyki, podjęto się analizy tekstury w stopach magnezu AZ91 poddanych powierzchniowej obróbce przetopieniowej metodą spawalniczą GTAW (Gas Tungsten Arc Welding) z zastosowaniem układu chłodzącego próbki. Badania tekstury wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Seifert XRD3003 wyposażonego w przystawkę TSA-3 do badań tekstury. Zastosowano promieniowanie charakterystyczne lampy kobaltowej. Zestawienie parametrów pracy dyfraktometru przedstawia tab. 1. Uzyskane wyniki przedstawiono graficznie za pomocą figur biegunowych. Materiał pomocniczy w opisie i identyfikacji tekstur stanowiły zapisy dyfrakcyjne, część z nich prezentują rys. 1b i 1c. Wzorzec polikrystaliczny magnezu pozbawionego tekstury (JCPDS 35-821) przedstawia rys. 1a.

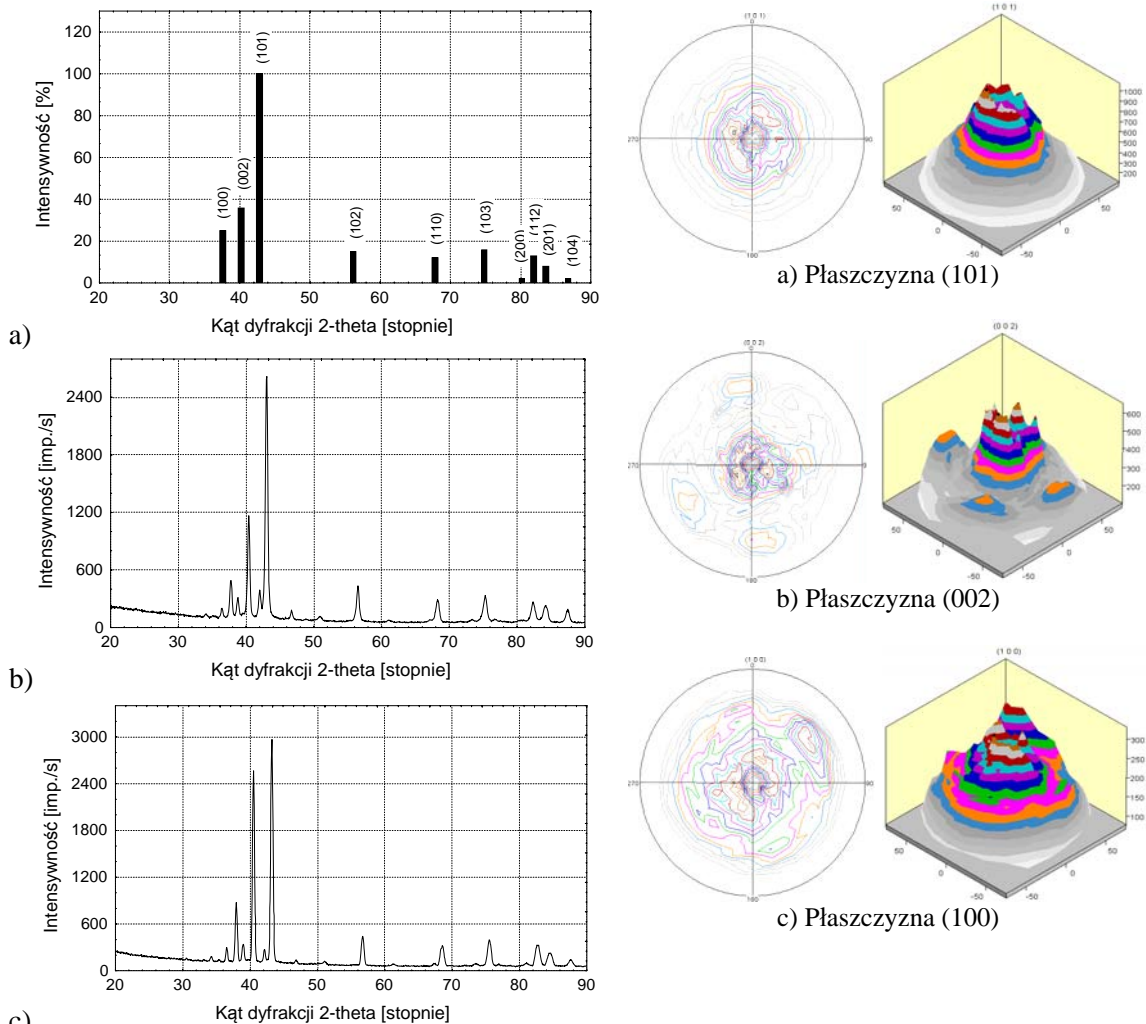
Tab. 1. Parametry pracy dyfraktometru rentgenowskiego

U_{lampy}	I_{lampy}	$U_{\text{detektora}}$	$\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}$	Zakres kątowy	Krok kątowy	Czas zliczania impulsów
40kV	30mA	930V	0,15418nm	α (0-75) β (0-360°)	α (5°) β (15°)	5s

Analiza wyników badań

Analiza porównawcza zapisów dyfrakcyjnych próbek przetopionych, odpowiedników pozbawionych obróbki oraz wzorca polikrystalicznego pozbawionego tekstury pozwoliła dostrzec w próbkach przetopionych anormalne wzmocnienie refleksów od niektórych płaszczyzn sieciowych, kosztem innych płaszczyzn, co stanowić może oznakę stekstrowania materiału. W celu zweryfikowania poczynionych spostrzeżeń oraz pozyskania dodatkowych informacji sporządzono figury biegunowe. Otrzymane figury biegunowe charakteryzowały się lokalnym zagęszczeniem refleksów świadczących o jednolitym usytuowaniu płaszczyzn sieciowych względem wiązki rentgenowskiej. Znamiennej cechą otrzymanych figur biegunowych było ponadto

symetryczne rozmieszczenie refleksów dyfrakcyjnych z wyraźnym zaakcentowaniem środkiem figury. Widoczna symetria figur biegunowych, jak i przebieg izolacji, skutkujący powstaniem charakterystycznych pierścieni układających się wokół środka figury, dowodzą, że w badanym materiale uformowała się tekstura włóknista. W większości przetopionych próbek odnotowano nadprzeciętne, w stosunku do wzorca JCPDS 35-821 wzmocnienie refleksów od płaszczyzny (002), skutkujące powstaniem złożonej tekstury włóknistej z dwiema głównymi składowymi $\langle 002 \rangle$ oraz $\langle 101 \rangle$. Obecność dwóch, a nawet większej ilości kierunków lub kierunków i płaszczyzn o uprzywilejowanym ułożeniu jest zjawiskiem często obserwowanym, podobnie jak odmiennosc tekstury na powierzchni w stosunku do tekstury w głębi materiału. Badaniom tekstury poddano wyłącznie powierzchnie próbek, problem niejednorodności tekstur, wyrażający się odmiennym charakterem tekstury na powierzchni, oraz w głębi materiału, został w ten sposób ominięty.



Rys. 1. Wzorec polikrystaliczny magnezu (JCPDS 35-821) (a); dyfraktogram stopu AZ91 przed obróbką (b); dyfraktogram stopu AZ91 po przetopieniu (c).

Rys. 2. Przykładowe figury biegunowe próbek przetopionych; a) płaszczyzna (101), b) płaszczyzna (002), c) płaszczyzna (100).

TEKSTURA WARSTWY TLENKOWEJ POWSTAŁEJ NA STALI DŁUGOTRWALE EKSPLOATOWANEJ W PODWYŻSZONEJ TEMPERATURZE

Monika Gwoździk

*Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej,
Instytut Inżynierii Materiałowej,
Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa*

W pracy przedstawiono wyniki badań rentgenograficznych (pomiary tekstury) warstwy tlenku wytworzonej na stali 13CrMo4-5 podczas eksploatacji w czasie 73000 godzin w temperaturze 525°C.

Badania warstwy tlenków przeprowadzono zarówno na powierzchni wewnętrznej (od strony przepływającego medium) jak i zewnętrznej (od strony spalin) ścianki rury.

Badania rentgenowskie obejmowały pomiary figur biegunowych z zastosowaniem promieniowania pochodzącego z lampy o anodzie kobaltowej $\lambda_{Co}=0,17902\text{nm}$ przy użyciu wiązki promieniowania skolimowanej do $\phi 2\text{mm}$.

Wcześniejsze badania tekstury przeprowadzone dla stali X10CrMoVNb9-1 eksploatowanej w czasie 70000 godzin w temperaturze 535°C wykazały stekstrowanie w kierunku wzrostu warstwy dla figur biegunowych zarejestrowanych dla warstw tlenkowych Fe_2O_3 oraz $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{FeCr}_2\text{O}_4$. Dla Fe_2O_3 zaobserwowano spadek intensywności w pomiarach figur biegunowych wraz ze zmniejszaniem grubości warstwy. Natomiast dla $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{FeCr}_2\text{O}_4$ zaobserwowano sytuację odwrotną – wraz z każdym polerowaniem intensywności biegunów ulegały wzmocnieniu. Przeprowadzone pomiary tekstur dobrze korelują z wcześniejszymi pomiarami wielkości kryształitów i odkształceń sieciowych dla tej stali.

Literatura

- [1] Gwoździk M.: Inżynieria Materiałowa nr 2 (180), 2011, s. 69, 128-131.
- [2] Gwoździk M., Nitkiewicz Z.: Analysis of crystallite size and lattice deformations changes in an oxide layer on P91 steel (in review)
- [3] Gwoździk M., Nitkiewicz Z., Kulej E., Bałaga Z.: Badania tekstury warstw tlenkowych ze zróżnicowaną głębokością warstwy (in review).

ANALIZA ZMIAN WIELKOŚCI KRYSTALITÓW I ODKSZTAŁCEN SIECIOWYCH W WARSTWIE TLENKÓW NA STALI 13CrMo4-5

Monika Gwoździk

*Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej,
Instytut Inżynierii Materiałowej,
Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa*

Praca zawiera wyniki badań dotyczących rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej XRD (wielkości kryształitów i odkształceń sieciowych) warstw tlenkowych powstałych na stali 13CrMo4-5 długotrwale eksploatowanej w podwyższonej temperaturze ($T=525^{\circ}\text{C}$, $t=73000\text{h}$). Podczas długotrwałej eksploatacji badanej stali od strony wewnętrznej powstaje hematyt oraz magnetyt, natomiast od strony zewnętrznej hematyt oraz osady. Powstała warstwa tlenków od strony spalin jest dziesięciokrotnie grubsza niż od strony przepływającego medium.

Badania rentgenograficzne przeprowadzono zarówno na powierzchni zewnętrznej jak i wewnętrznej rury, następnie powierzchnię warstwy spolerowywano i ponownie wykonywano pomiary dyfrakcyjne w celu określenia wielkości kryształitów w warstwie tlenkowej. Poszerzenie linii dyfrakcyjnej spowodowane małą wielkością kryształitów wyrażone zostało zależnością Scherrera. Natomiast zwężenie wynikające ze zniekształceń sieciowych wyznaczono z zależności Taylora.

Literatura

- [1] Gwoździk M.: Charakterystyka warstw tlenkowych powstałych na stali 13CrMo4-5 długotrwale eksploatowanej w podwyższonej temperaturze (w recenzji)
- [2] Gwoździk M., Nitkiewicz Z.: Analysis of crystallite size and lattice deformations changes in an oxide layer on P91 steel (in review)
- [3] Bojarski Z., Łągiewka E.: Rentgenowska analiza strukturalna. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1995, str. 324-332
- [4] Oleszak D., Olszyna A.: Określenie wielkości kryształitów i odkształceń sieciowych w nanokompozycie Ni-Al-Al₂O₃ na podstawie poszerzenia rentgenowskich linii dyfrakcyjnych. Kompozyty 4, 2004, 11, str. 284-288

RENTGENOWSKA ANALIZA GLINOKRZEMIANOWYCH MATERIAŁÓW AMORFICZNO-KRYSTALICZNYCH

Iłona Łęgowik, Anna Zawada, Józef Iwaszko

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

W pracy podjęto próbę zidentyfikowania faz krystalicznych występujących w materiałach amorficzno-krystalicznych. Do badań wykorzystano surowce odpadowe, w postaci żużla i stłuczki szklanej, które zostały zestawione w odpowiednich proporcjach, wytopione i uformowane w procesie walcowania. Topienie surowców przeprowadzono w piecu elektrycznym w temperaturze 1500°C. Czas wytopu wynosił 3,5h. Wytopioną masę szklaną poddano procesowi walcowania w wyniku którego otrzymano taflę szklaną, charakteryzującą się płaską i gładką powierzchnią.

Surowce odpadowe, wykorzystane w procesie topienia, wykazują znaczne wahania składu chemicznego. Ich głównymi składnikami są SiO₂, CaO, Al₂O₃ oraz w mniejszych ilościach MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂, a także ZrO₂. Z kolei obecność tlenków żelaza, manganu i chromu ma istotny wpływ na zabawienie otrzymanego produktu.

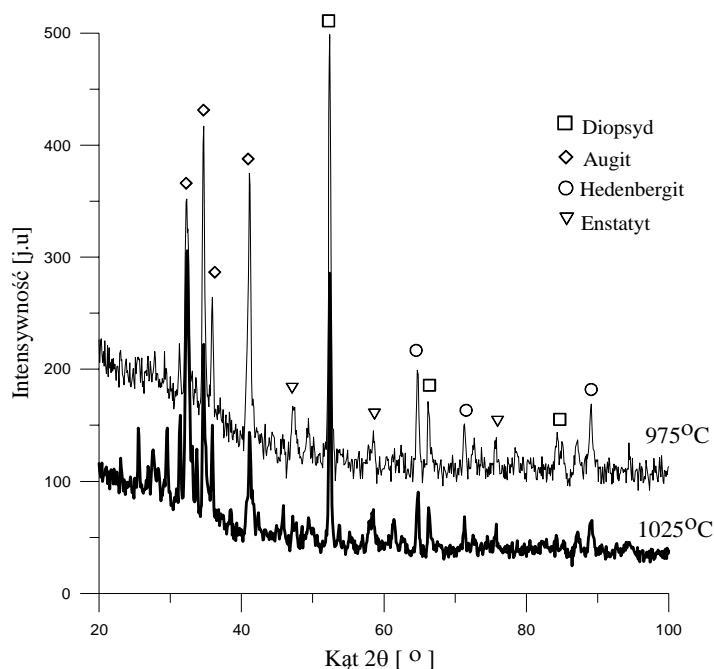
Otrzymane szkło glinokrzemianowe posiadało niską lepkość powyżej zakresu krystalizacji (temperatury likwidusu) oraz dużą skłonność do krystalizacji. Ta ostatnia właściwość, pomimo utrudnień, jakie stwarzała podczas procesu formowania, dała podstawę do podjęcia próby wytworzenia materiału szklanokrystalicznego z substratów o zróżnicowanym składzie chemicznym. Proces dewitryfikacji przeprowadzono w piecu rurowym w temperaturze 975°C oraz w 1025 °C w czasie 5h.

W celu identyfikacji powstających faz krystalicznych przeprowadzono analizę na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Seifert XRD 3003 T-T. Źródłem promieniowania była lampa z anodą kobaltową o długości fali $\lambda_{CoK\alpha} = 0,17902$ nm. Badanie wykonano w zakresie kątowym 2θ od 20-100°, z krokiem pomiarowym 0,1°. Identyfikację faz krystalicznych przeprowadzono w oparciu o dane z systemu ICDD (International Center of Diffraction Data) posługując się programem EVA (Diffrac Plus Evaluation).

Zamieszczone na rysunku 1 dyfraktogramy, zarówno dla próbki wygrzewanej w temperaturze 975°C jak i w 1025°C, wykazują duże podobieństwa względem pojawiających się na nich refleksów. Fakt ten świadczy o tym, iż obydwie temperatury wygrzewania prowadzą do powstania analogicznych faz krystalicznych.

Dokonana analiza rentgenostrukturalna wykazała obecność refleksów od faz należących do krzemianów z grupy piroksenów, krystalizujących w układzie jednoskośnym tzn. od augitu ((Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)₂[(Si,Al)₂O₆]), diopsydu (CaMg[Si₂O₆]) oraz hedenbergitu ((CaFe(Si₂O₆)), a także ujawniła obecność enstatytu Mg₂[Si₂O₆]), krystalizującego w układzie rombowym.

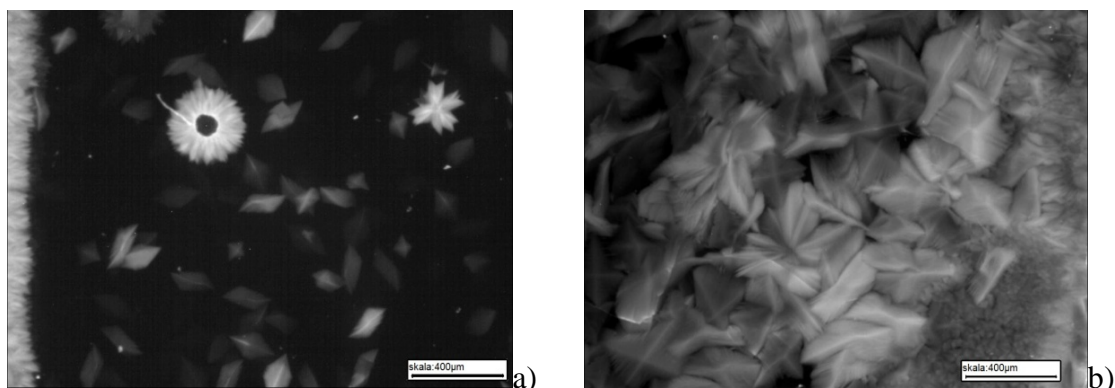
A-68



Rys 1. Rentgenogramy szkła glinokrzemianowego wygrzewanego w temperaturze 975°C oraz 1025°C

Przeprowadzone badania rentgenostrukturalne wykazały, oprócz występowania faz krystalicznych, podniesione tło widma w zakresie kąta dyfrakcji 20-40°, świadczące o obecności substancji bezpostaciowej. Oznacza to, iż w obydwu analizowanych przypadkach nie nastąpiło całkowite przekryształowanie szkła.

W celu określenia w badanym szkłe wielkości oraz kształtu krystalizujących faz, w pracy przeprowadzono badania mikrostrukturalne na mikroskopie świetlnym NEOPHOT 32, których wyniki przedstawia rysunek 2.



Rys. 2. Mikrostruktury szkieł glinokrzemianowych a) wygrzewanych w temperaturze 975°C b) wygrzewanych w temperaturze 1025°C

Mikrostruktura szkła wygrzewanego w temp 975°C przedstawia fazę krystaliczną występującą zarówno przy powierzchni szkła, jak i w całej jego objętości (rys.2a). Podwyższenie temperatury wygrzewania do 1025°C zwiększyło przekryształowanie całej objętości szkła, a także spowodowało rozrost krystalizujących form (rys.2b). Z przeprowadzonej analizy wynika, że odpowiedni dobór parametrów temperaturowo-czasowych ma istotny wpływ na stopień odszklania masy amorficznej, a przez to również na właściwości projektowanych tworzyw szklanokrystalicznych.

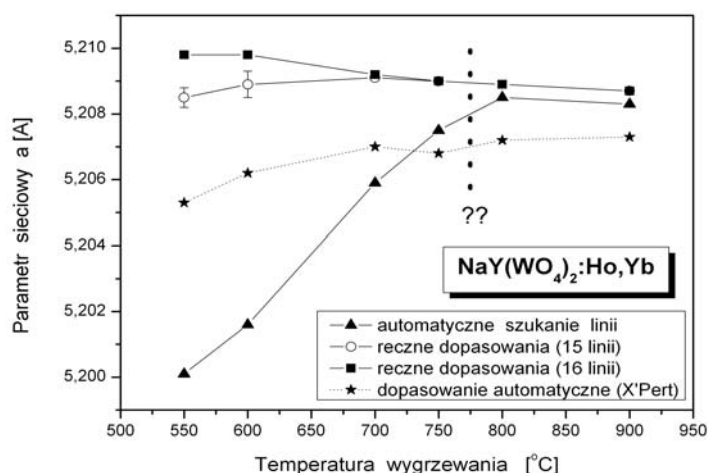
NANONIESPODZIANKI - CIĄG DALSZY NANOPUŁAPEK

Paweł Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Kilkadziesiąt metod wyznaczania wielkości krystalitów z danych dyfrakcyjnych to prosta konsekwencja istnienia co najmniej kilkunastu "parametrów" możliwych do uwzględnienia w tych analizach. Niestety, taka dowolność musi prowadzić do różnorodności wyników obliczeń i niemożności ustalenia, który z nich jest najbardziej zbliżony do rzeczywistego rozmiaru ziarna. Gorzej, gdy wyniki obliczeń są нефизyczne (np. często spotykane ujemne nachylenie prostej aproksymującej dane w metodzie Williamsona-Halla). Może to tylko oznaczać, że w analizie pominięto jakiś ważny element (np. występowanie błędów sieciowych).

Najciekawsze jest to, że rutynowe podejście do obliczeń może prowadzić do "wykrycia" rozmiarowej przemiany fazowej. Taka sytuacja została zaobserwowana dla nanokrystalłów wolframianu sodowo-ityrowego. Automatyczne poszukiwanie linii dyfrakcyjnych na dyfraktogramie doprowadziło do ciekawego przebiegu zależności parametrów sieciowych od temperatury wygrzewania, a więc od wielkości ziaren (patrz rysunek), sugerującego istnienie rozmiarowej przemiany fazowej dla około 770 K. Dopiero ręczne dopasowanie profilu do każdej z linii dyfrakcyjnych (tego samego dyfraktogramu!) umożliwiło poprawne wyznaczenie parametrów sieciowych badanych nanokrystalłów. Wówczas okazało się, że przemiana... zniknęła! Automatyczne dopasowanie profilu w programie zainstalowanym w dyfraktometrze X'Pert dało wprowadzić nieco inne wartości parametrów sieciowych, ale o podobnym przebiegu - bez przemiany fazowej. Ten przykład wskazuje wyraźnie jak wielkie mogą być błędy systematyczne i podanie na rysunku wielkości błędu jest po prostu mylące.



Warto jednak zauważyć, że ten błędny w istocie pomiar pozwolił jednak na znalezienie granicy pomiędzy zakresem "nano" a "mikro". Rozziew między wartościami "automatycznymi" i "ręcznymi" jest charakterystyczny dla obszaru występowania nanokrystalitów. Dla mikrokrystalitów nie ma różnicy w pomiarach.

WIELKI POWRÓT JANA CZOCHRALSKIEGO

Paweł E. Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Przez wiele lat pokazywałem podczas Konwersatoriów Krystalograficznych kolejne wydarzenia związane z przywracaniem pamięci o Janie Czochralskim. Dzień 29 czerwca 2011 r. powinien przejść do historii jako kamień milowy w tych działaniach. Tego dnia, Senat Politechniki Warszawskiej przywrócił część swojemu profesorowi i doktorowi honorowemu, Janowi Czochralskiemu. Odbyło się to 65 lat po nałożeniu nań infamii przez poprzedników. Uchwała Senatu, podjęta po nieoczekiwanym znalezieniu dokumentów wywiadu Armii Krajowej świadczących o współpracy Profesora z tym wywiadem, uruchomiła dalsze działania nie tylko na terenie Politechniki. Podczas poprzedniego Konwersatorium zdążyłem tylko powiadomić o decyzji Senatu; dziś pokazuję kolejne wydarzenia z minionego roku.

Decyzja Senatu PW zaowocowała obszernymi artykułami w "Rzeczypospolitej", "Gazecie Wyborczej", "Fokusie-Historii" oraz audycją w radiowym "Wieczorze Odkrywców".

W grudniu 2011 r. odnaleziono niemy film z 1927 r. o Janie Czochralskim. Premierowy pokaz filmu odbył się w styczniu 2012 r. w Kcyni z okazji 750-lecia nadania praw miejskich. W kwietniu 2012 r. w uroczystej sesji Rady Miasta Kcyni uczestniczyła oficjalna delegacja Politechniki Warszawskiej (m. in. wręczono nowy sztandar Szkole Podstawowej im. J. Czochralskiego). Tydzień później zorganizowano seminarium „Jan Czochralski – światowej sławy wynalazca i inżynier”, pierwsza tak wielką imprezę na Politechnice. Z tej okazji uczelnia wydała specjalny dodatek do swojego miesięcznika oraz płytę CD z kopiami prawie wszystkich publikacji i patentów Profesora. Jednej z sal na Wydziale Chemicznym nadano imię Profesora i odsłonięto stosowną tablicę pamiątkową. Ustępujący rektor PW złożył też kilka interesujących obietnic, choć nie można liczyć na ufundowanie pomnika.

W Oficynie Wydawniczej ATUT ukazała się obszerna biografia Jana Czochralskiego pt. „Powrót. Rzecz o Janie Czochralskim”. Wydano także reprint zbioru wierszy pt. "Maja. Powieść miłosna".

Z inicjatywy Polskiego Towarzystwa Chemicznego przy poważnym wsparciu Urzędu Marszałkowskiego Woj. Kujawsko-Pomorskiego przygotowano tablicę pamiątkową do umieszczenia na warszawskim domu Profesora przy ul. Nabelaka 4. Niestety, trudności administracyjne odwlekają moment odsłonięcia tej tablicy.

Odważna decyzja Senatu Politechniki sprawiła, że pojawiło się aż kilku reżyserów i producentów filmowych zainteresowanych przeniesieniem na ekran dziejów Czochralskiego. Niestety, był to chyba tylko słomiany zapal. Natomiast realizowany już film „Powrót chemika” nie może być dokończony z braku „niewielkich” funduszy.

Mamy nadzieję, że rok 2013, tak ważny w historii krystalografii, zostanie ustanowiony przez Sejm RP „Rokiem Jana Czochralskiego”. Stosowne dokumenty złożone zostały przez Polskie Towarzystwo Fizyczne w październiku ub. r. i uzyskano poparcie wielu organizacji i instytucji, także samorządowych. Czeka nas więc sporo pracy nad wypełnieniem tego okresu stosownymi działaniami (konferencje, wydawnictwa, tablice pamiątkowe, pomniki, filmy itp.).

BADANIE UTLENIANIA KATALIZATORÓW Ru/ γ Al₂O₃, Re/ γ Al₂O₃ ORAZ Ru-Re/ γ Al₂O₃ METODAMI MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ ORAZ XRD

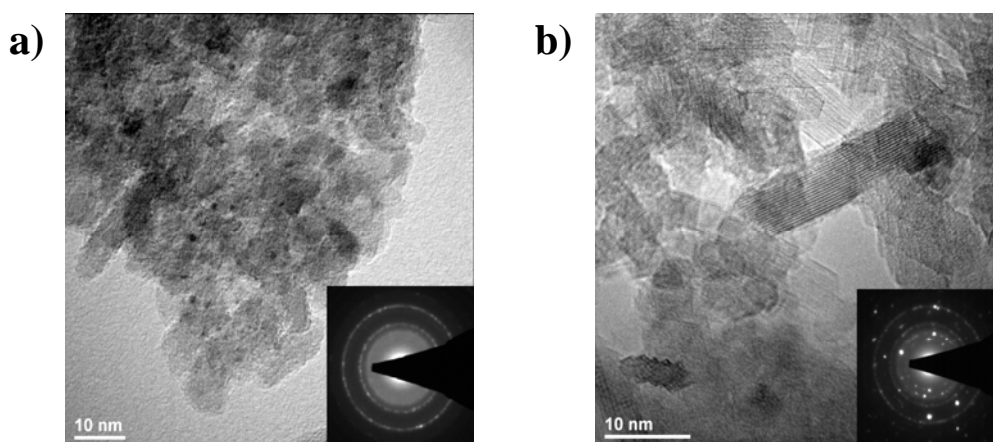
Katarzyna Baranowska i Janina Okal

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

Ruten osadzony na porowatych nośnikach jest stosowany jako katalizator wielu reakcji chemicznych, m.in. uwodornienia benzenu, syntezy amoniaku, utleniania alkoholi, lekkich węglowodorów, NO_x, czy CO. Ograniczeniem szerszego stosowania Ru jako katalizatora utleniania jest jednak spiekanie fazy metalicznej w atmosferze utleniającej w podwyższonych temperaturach. Celem pracy było sprawdzenie, czy rozwiązaniem tego problemu może być domieszkowanie rutenu renem, który, jak wykazano w przypadku szeroko stosowanych katalizatorów Pt-Re/ γ Al₂O₃ do reformingu ropy naftowej, poprawia odporność fazy metalicznej (platyny) na spiekanie, a także na zatrucie węglem (zakoksowanie).

W prezentowanej pracy przedstawiono wpływ temperatury utleniania na strukturę bimetalicznych układów Ru-Re/ γ Al₂O₃, zawierających 5% wag. Ru oraz 9% wag. Re (stosunek molowy Re/Ru: 1:1) i porównano je ze strukturą układów monometalicznych: Ru/ γ Al₂O₃ (5 % wag. Ru) oraz Re/ γ Al₂O₃ (9 % wag. Re). Katalizatory otrzymano metodą impregnacji lub współ-impregnacji nośnika roztworami wodnymi Ru(NO)(NO₃)₃ i NH₄ReO₄ o odpowiednim stężeniu. Po wysuszeniu w 110 °C próbki zredukowano w wodorze w 500 °C lub w 550 °C. Adsorpcję tlenu prowadzono w zakresie temperatur 25 – 400 °C, a strukturę zredukowanych oraz utlenionych układów badano przy użyciu metod XRD, HRTEM, SAED i EDS.

We wszystkich układach badania TEM oraz EDS wskazują na wysoką dyspersję oraz równomierne rozmieszczenie fazy metalicznej na nośniku. W zredukowanych katalizatorach cząstki rutenu są małe, rzędu 1-2 nm, przez co nie są obserwowane metodami XRD oraz SAED, natomiast w katalizatorach zawierających ren oprócz małych cząstek są obecne nanokrystality o rozmiarach ok 15 nm. Rysunek 1a przedstawia zdjęcie mikroskopowe zredukowanego katalizatora 5%Ru/ γ Al₂O₃.



Rysunek 1: Zdjęcie TEM katalizatora 5%Ru/ γ Al₂O₃: a) zredukowanego w 500°C, 4h; b) utlenionego w 400°C, 1h

A-71

Z badań pochłaniania tlenu przez katalizator Ru/ γ -Al₂O₃ wynika, że już w niskich temperaturach (150 °C) ruten w układzie 5%Ru/ γ -Al₂O₃ utlenia się całkowicie do wysokodyspergowanego RuO₂. Na zdjęciach TEM próbki utlenionej w 200 °C widoczne są już nanokrystality RuO₂, co sugeruje aglomerację fazy rutenowej. Potwierdzają to dyfrakcje SAED oraz badania XRD. Średni rozmiar krystalitów RuO₂ rośnie z temperaturą utleniania i w temperaturze 400 °C wynosił ok. 8 nm. Na rysunku 1b przedstawione jest zdjęcie katalizatora utlenionego w 400 °C.

Dodatek renu zwiększa odporność rutenu na spiekanie, gdyż aglomeracja RuO₂ następuje dopiero w 250 °C. W tej temperaturze tlenek renu Re₂O₇ nie może być obserwowany metodami TEM, SAED i XRD z powodu jego sublimacji powyżej temperatury 200 °C i następnie adsorpcji na nośniku w postaci monomolekularnie zdyspergowanych grup ReO₄⁻ [1].

Dane XRD wykazały, że czas redukcji w wodorze (5 godz.) układu 9%Re/ γ -Al₂O₃ był zbyt krótki do całkowitego zredukowania NH₄ReO₄ do metalicznego renu. Wykazano, że oddziaływanie tlenu z metalicznym renem oraz proces termicznego rozkładu pozostałego prekursora zależał od temperatury utlenienia.

Literatura

- [1] J. Okal, L. Kępiński, L. Krajczyk, M. Drozd *J. Catal.*, **188** (1999) 140.

RENTGENOWSKIE BADANIA WPLYWU DODATKÓW Al i Si NA STRUKTURĘ POWŁOK PVD ZE STALI CHROMOWO-NIKLOWEJ

Mariola Spalik¹, Barbara Kucharska¹, Marcin Makówka², Michał Krzywiecki¹

¹*Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska,
ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, e-mail: mspalik@wip.pcz.pl*

²*Inżynierii Materiałowej, Politechnika Łódzka,
ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź*

Badano powłoki osadzone metodą magnetronowego rozpylania w urządzeniu Hochvakuum Dresden. Wykonane w celu zwiększenia odporności na wysokotemperaturowe utlenianie stali X8CrNi25-21 (310S) [1-3]. Rozpylano stal chromowo-niklową oraz aluminium i krzem [4]. Powłoki nanoszono na dwa rodzaje podłoża: monokrystaliczny krzem oraz stal X8CrNi25-21 przy następującym składzie chemicznym (%at): 310S+1,0Al; 310S+2,0Al; 310S+2,1Al+2,3Si; 310S+2,5Si; 310S+5,0Si.

W pracy dokonano oceny ciągłości powłok w oparciu o ich ocenę na mikroskopie skaningowym oraz oceny ich składu fazowego, w oparciu o ich pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W wyniku badań stwierdzono, że powłoki, niezależnie od ich składu chemicznego w sposób ciągły pokrywają podłoża mimo ich różnego stopnia rozwinięcia. W badaniach rentgenowskich wykazano, że powłoka PVD o składzie rozpylanej austenitycznej stali 310S ma po osadzeniu strukturę ferrytyczną niezależnie od zastosowanego podłoża. Faza ferrytyczna w powłoce wykazuje silną teksturę płaszczyzn {111} i {211}.

Wprowadzenie do składu powłoki dodatków Al i Si spowodowało, że w strukturze powłoki pojawiła się faza typu austenitu. W pracy dokonano oceny udziału objętościowego fazy austenitycznej w strukturze powłok oraz dokonano oszacowania rentgenowskiej wielkości kryształitów w oparciu o analizę profili zarejestrowanych refleksów. Wpływ dodatków Al i Si na teksturę powłok został udokumentowany na figurach biegunowych.

Literatura

- [1] A. Hernas, „Uwarunkowania i kierunki rozwoju materiałów żarowytrzymałych”; Pr. Zbiór pod red. M. Hetmańczyka: „Postępy w nauce o materiałach i inżynierii materiałowej”; Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice (2002).
- [2] B. Kucharska, „Powłoki PVD ze stali chromowo-niklowej modyfikowane dodatkami Al, Ir, Re i Ru, Monografia Nr 21, Wydane Politechnika Częstochowska, Częstochowa (2011).
- [3] B. Kucharska, B. Wendler, M. Danielewski; „Charakterystyka powłok na osnowie stali AISI310S osadzonych metodą rozpylania magnetronowego na podłożu ze stali AISI 304” Inżynieria Materiałowa 3, (2006) 463-466.
- [4] Z. Liu, W. Gao, M. Li, Cyclic Oxidation of Sputter-Deposited Nanocrystalline Fe-Cr-Ni-Al Alloy Coatings, Oxidation of Metals 51 (5-6), June 1 (1999), 403-419.

ANALIZA TEMPERATUROWYCH ZMIAN STRUKTURALNYCH MONOKRYSTAŁÓW NIOBIANU STRONTOWO - BAROWEGO

Robert Paszkowski, Krystyna Wokulska i Jan Dec

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

Niobian strontowo barowy ($\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) - SBN jest ferroelektrykiem z rodziny tetragonalnych brązów wolframowych. Występuje on w dość szerokim zakresie składów $0,25 < x < 0,75$ zachowując przy tym w temperaturze poniżej T_C symetrię grupy przestrzennej $P4bm$ [1].

Komórka elementarna SBN zbudowana jest z wartw połączonych ze sobą wierzchołkami oktaedrów tlenowych. Wewnątrz oktaedrów znajdują się kationy Nb^{5+} . W przestrzeni między warstwami występuje tylko pięć kationów Sr^{2+} i Ba^{2+} na sześć możliwych do obsadzenia pozycji. Z tego względu materiał ten określa się jako z natury zdefektowany. Stwarza to możliwość wprowadzenia domieszek, a tym samym sterowanie jego właściwościami.

Materiałem użytym do badań były płytki wycięte z monokrystałów o różnej zawartości strontu zgodnie z orientacją (100) i (001). Zostały one otrzymane techniką Czochralskiego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie w zespole prof. T. Łukasiewicza. Do pomiarów zmian strukturalnych wykorzystano niezwykle precyzyjną i dokładną metodę Bonda. Na podstawie wyznaczonych parametrów sieciowych w temperaturze 298 K otrzymano zależność zmian parametrów w funkcji składu (x). Parametry zmieniały się zgodnie z zależnościami:

$$a = -2.418 \cdot 10^{-5} x^2 + 1.050 \cdot 10^{-3} x + 12.479 \text{ \AA} \quad \text{ i } \quad c = -0.0015 x + 4.0216 \text{ \AA}.$$

Pomiary temperaturowe przeprowadzone w zakresie od 290 do 520 K pozwoliły na wyznaczenie dokładnej temperatury przejścia fazowego badanych monokrystałów. W tym celu posłużono się zmianami rozszerzalności termicznej α . Wykres pierwszej pochodnej (α') pozwolił udokładnić wartości temperatury przejścia fazowego T_C .

O ile w przypadku monokrystałów o niskiej zawartości strontu występowała skokowa zmiana parametru sieciowego w obszarze przejścia fazowego, to w kryształach o zawartości strontu powyżej 50% at. zmiana ta występowała już w sposób ciągły. Spowodowane to jest charakterem relaksorowym monokrystałów SBN, w których występuje w mniejszym lub większym stopniu rozmyta przemiana fazowa.

Zmniejszenie koncentracji Sr prowadzi do zmniejszenia rozmycia przejścia fazowego. Równocześnie zmniejszenie stosunku Sr/Ba prowadzi do wzrostu niecentrycznej dystorsji oktaedrów tlenowych, tj. wzrostu przemieszczenie jonów Nb ze środka oktaedrów, co powodujące nieuporządkowanie w łańcuchach sieci krystalicznej wzdłuż osi Z.

Literatura

- [1] M. Imlau, M. Goulikov, M. Fallyz, Th. Woike, w: Polar oxides, Properties, Characterization and Imaging, Ed. R.Waser, U.Bottger, S Tiedke, Wiley-VCH, 133.

RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA SPIEKÓW METALICZNO – DIAMENTOWYCH STOSOWANYCH W PIŁACH TARCZOWYCH DO CIĘCIA BETONU

Bogusława Włodarczyk, Monika Gwoździak, Zygmunt Nitkiewicz, Patrycja Zygoń

*Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej,
Instytut Inżynierii Materiałowej,
Al. Armii Krajowej 19, 42–200 Częstochowa*

Spieki metaliczne zawierające drobne diamenty (syntetyczne lub naturalne) są powszechnie stosowanymi materiałami do obróbki i cięcia kamieni oraz skał naturalnych. Najczęściej mają postać metalowych segmentów zawierających cząstki diamentów rozmieszczonych przypadkowo. Piła do cięcia kamienia to tarcza stalowa z przylutowanymi na obwodzie segmentami spieków, gdzie pomiędzy segmentami zachowane są pewne odstępki oraz podłużne wręby (wcięcia) w stronę środka tarczy, dzięki którym odprowadzane są wióry. Wcięcia występujące w pile pełnią ważną funkcję, ponieważ zmniejszają naprężenia występujące podczas jej pracy. W segmentach elementem tnącym są diamenty, natomiast metaliczna osnowa utrzymuje je aż do momentu wypadnięcia oraz zużycia ściernego. Później osnowa ściera się powodując odsłonięcie kolejnych do cięcia cząstek diamentu (tzw. zjawisko samoostrzenia), dlatego też własności osnowy są tak samo ważne jak i własności diamentów.

W prezentowanej pracy badanym materiałem były spieki metaliczno - diamentowe, stosowane głównie do cięcia betonu. Analizę składu chemicznego poszczególnych spieków przeprowadzono na mikroskopie elektronowym skaningowym (SEM) JSM 5400 firmy JEOL współpracującym z mikroanalizatorem rentgenowskim typu EDS.

Rentgenowską analizę fazową wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFRET 3003T/T przy użyciu lampy kobaltowej o długości fali $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$. Parametry pracy urządzenia były następujące: napięcie zasilające 30kV, natężenie prądu 40 mA, zakres kątów $2\theta = 20 \div 120^\circ$, krok kątowy $0,2^\circ$. W przeprowadzanej identyfikacji faz wykorzystano program komputerowy i bazę danych krystalograficznych DHN/PDS.

Literatura

- [1] Świerzy M., Nitkiewicz Z.: Materiały XXIX szkoły Inżynierii Materiałowej, wyd. W MiIM AGH, Kraków – Wisła 2 – 5.X.2001, s.265 – 270.
- [2] Nitkiewicz Z., Świerzy M.: Kompozyty, R 2, nr 4, 233 – 237, 2002.
- [3] Muzaffer Z., Karagoz S.: Materials Characterization 57 (2006) 111 – 114.
- [4] Toenschoff H. K., Asche J., Wear of metal – bond diamond tools in the machining of stone, Industrial Diamond Review 1997,1.
- [5] Włodarczyk B., Nitkiewicz Z.: XIII International Scientific Conference New technologies and achievements in metallurgy and materials engineering, wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2012, s.724 – 727.

METODOLOGIA BADANIA EFEKTU STATYSTYKI KRYSTALITÓW W DYFRAKCJI PROMIENIOWANIA X

Piotr Ramza, Andrzej Zięba

*Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

Przyczyną losowej składowej niepewności pomiaru intensywności pików braggowskich uzyskanych w wyniku dyfrakcji promieni X na krystalicznych próbkach proszkowych są głównie dwa efekty, *statystyki zliczeń* oraz *statystyki krystalitów*. Pierwszy z nich to niepewność pochodząca od losowej liczby kwantów zarejestrowanych przez detektor, a drugi wynika ze skończonej liczby krystalitów biorących udział w dyfrakcji. Obydwa efekty składają się na całkowite odchylenie standardowe intensywności refleksu zgodnie z formułą:

$$s = \sqrt{s_{kr} + s_{zl}}, \quad (1)$$

gdzie s_{zl} jest odchyleniem standardowym wynikającym ze statystyki zliczeń, a s_{kr} ze statystyki krystalitów.

Statystyka zliczeń jest zjawiskiem dobrze znanym i rozumianym. Liczba kwantów wiązki ugiętej N rejestrowanych przez detektor w danym przedziale czasu jest liczbą losową scharakteryzowaną przez funkcję gęstości prawdopodobieństwa rozkładu Poissona. Stąd wynika, że

$$s_{zl} = \sqrt{N}. \quad (2)$$

W analogii do zjawiska statystyki zliczeń odchylenie standardowe pochodzące od samej statystyki ziaren jest zależne od liczby krystalitów biorących udział w dyfrakcji N_{diff} i może być szacowane jako

$$s_{kr} \cong \sqrt{N_{diff}}. \quad (3)$$

Wyrażenie (3) jest tylko przybliżeniem, gdyż wielkość ziaren cechuje znaczny rozrzut, a ponadto, posuwając się w głąb próbki, ziarna są coraz słabiej oświetlone ze względu na absorpcję promieniowania.

Badania efektu statystyki krystalitów zapoczątkowali w połowie XX w. Aleksander *et al.* [1] oraz De Wolff [2], [3]. Opis teoretyczny zakłada identyczny rozmiar ziaren (średnica – d) i zaczyna się od obliczenia efektywnej liczby oświetlonych krystalitów N_{eff} , zależnej od współczynnika absorpcji μ , kąta Bragga θ , oraz powierzchni oświetlonej próbki S . Następnie obliczana jest, znacznie mniejsza, efektywna liczba dyfraktujących krystalitów N_{diff} , zależna ponadto od geometrii szczelin dyfraktometru. Z niej, przy wykorzystaniu wzoru (3), uzyskujemy wzór De Wolffa na względne odchylenie standardowe intensywności ugiętej wiązki σ_r ,

$$\sigma_r = 2R \sqrt{\frac{\pi \mu}{3S h w_{eff} m_{hkl}}} d^{3/2}, \quad (4)$$

gdzie w_{eff} – efektywne poszerzenie od szczeliny Sollera, h – średnia arytmetyczna wysokości szczelin detekcyjnej i dywergencyjnej i m_{hkl} – powtarzalność refleksu.

Pomimo znaczenia zjawiska dla dyfraktometrii polikryształów, po okresie pionierskich badań w latach 60-tych, ilość i jakość następnych prac jest niezadowalająca. Niektóre aspekty teorii de Wolffa były badane przez A. Ziębę oraz jego magistrantów [4 – 7], w szczególności zaś – badanie wartości σ_r w funkcji wielkości ziarna.

Obecna praca ma charakter metodologiczny – zbadane będą różne aspekty zjawiska dla pojedynczej próbki i przy wykorzystaniu jednego dyfraktometru. By scharakteryzować statystyczny rozkład wielkości ziaren w próbce zastosowano laserowy analizator wielkości cząstek. Ta metoda, wykorzystująca dyfrakcję światła laserowego na pojedynczych ziarnach próbki, daje pełny obraz rozkładu rozmiarów kryształitów, istotny dla opisu efektu statystyki ziaren.

Zaprezentowane zostanie również porównanie dwóch metod badania fluktuacji intensywności pików: poprzez kołysanie próbką oraz przez jej obracanie. Obie metody realizowane były na dyfraktometrze proszkowym X'Pert-Pro w geometrii Bragg-Brentana w postaci skanów kąta ω (dla kołysania) lub φ (dla obrotu). Ich zestawienie jest istotne, ponieważ obydwie metody dają możliwość laboratoryjnego badania omawianego efektu, oraz były w przeszłości (często niezależnie od siebie) używane przez eksperymentatorów.

Do analizy danych po raz pierwszy zostanie zastosowany formalizm statystyki danych skorelowanych, a w szczególności estymator odchylenia standardowego pojedynczej obserwacji $s_a(x)$ i średniej $s_a(\bar{x})$ dla danych samoskorelowanych [8], [9]. Wykorzystanie takiego aparatu matematycznego wynika z występowania korelacji pomiędzy kolejnymi wartościami intensywności pików rejestrowanymi w miarę przeprowadzania skanów zarówno ω , jak i φ .

Podziękowania

P. Ramza był częściowo wspierany przez Program Operacyjny Unii Europejskiej Kapitał Ludzki, polski numer projektu POKL.04.0101-00-434/08-00.

Literatura

- [1] L. Alexander, P. K. Harold, and E. Kummer, Statistical factors Affecting the Intensity of X-Rays Diffracted by Crystalline Powders, *J. Appl. Phys.*, **19**, p. 742 (1948).
- [2] P.M. De Wolff, J.M. Taylor, W. Parish, Experimental Study of Effect of Crystallite Size Statistics on X-Ray Diffractometer Intensities, *J. of Appl Phys*, Vol 30, p. 63-69 (1959).
- [3] P.M. De Wolff, Particle Statistics in X-Ray Diffractometry, *Appl. Sci. Res.*, Section B, Vol 7. p. 102-112 (1958).
- [4] W. Gaj, *Badanie zjawiska statystyki kryształitów w dyfrakcji promieniowania X w geometrii kołysanej próbki*, AGH Kraków 2005, opiekun: A. Zięba.
- [5] B. Słaba, *Badanie zjawiska statystyki kryształitów w dyfrakcji promieniowania X w geometrii obracanej próbki*, AGH Kraków 2005, opiekun: A. Zięba.
- [6] P. Dul, *Statystyka kryształitów dla próbek metalicznych*, AGH Kraków 2006, opiekun: A. Zięba
- [7] R. Gonciarz, *Zjawisko statystyki kryształitów w rentgenografii strukturalnej dla proszków monodispersyjnych*, AGH Kraków 2009, opiekun: A. Zięba
- [8] A. Zięba, Effective number of observations and unbiased estimators of variance for autocorrelated data – an overview, *Metrol. Meas. Syst.*, **17**, p. 3-16 (2010)
- [9] A. Zieba, P. Ramza, Standard deviation of the mean of autocorrelated observations estimated with the use of the autocorrelation function estimated from the data, *Metrol. Meas. Syst.*, **18**, p. 529-542 (2011)

THE MICROSTRUCTURE OF QUASICRYSTALLINE Al-Cu-Fe ALLOYS DOPED WITH TUNGSTEN

Wojciech Gurdziel, Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz

*Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Nauki o Materialach,
Zakład Krystalografii, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice
wojciech.gurdziel@us.edu.pl*

The microstructure of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{14}$ alloy doped with 1 at.% of W was studied. The bulk alloy was obtained in two stages: the synthesis of charge through premelting of component elements and the directional solidification processes using the Bridgman method. The main second stages of the process were performed using induction heating furnace with vertical temperature gradient. In all the processes used in high purity materials: Al - 99,99% Cu - 99,999%, Fe - 99,98% and W - 99,98%. The processes were conducted under atmospheric pressure and in the helium atmosphere (5N purity of He). The melted charges were homogenized at the temperature above 1450 Celsius degree. In the case of the Bridgman method the pulling down rate of 30 mm/h was used.

The obtained ingots have 10 mm in diameter and minimum 25 mm in length. The ingots of $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{14}$ alloy doped with W were cut perpendicularly to their vertical axis into 1-2 mm thick plates with use of the electro-spark erosion cutter machine. The plates were mechanically polished on abrasive papers (600-2500 grit) and next on Al_2O_3 abrasive slurry and diamond suspensions using a vibrating polishing machine.

The samples prepared in such way were subjected to X-ray analysis, SEM metallographic observations and chemical microanalysis. The Philips diffractometer, model PW 1130/00, was used for X-ray powder phase analysis. The copper-target X-ray tube ($\text{CuK}\alpha - 1,54178 \text{ \AA}$) powered with 20 mA current of the voltage of 40 kV was used. The metallographic observation with chemical microanalysis were carried out by the JEOL JSM-6480 scanning electron microscope, which is equipped with EDXS system.

The research and analysis showed that the filaments of tungsten were present in the alloys. As a result of investigation, the arrangement of filaments in the material was determined and their sizes specified. The filaments were located in the pores and some of them grown into bulk alloy. In most cases, the observed tungsten filaments grown from one common area of faces bounded the pores. They had a capillary (whisker-like) character of morphology and are not regularly distributed in the volume of samples. The reflexes of crystalline β -phase and λ -phase and quasicrystalline i -phase were identified on the X-ray diffraction pattern. Additionally, the separate reflexes of Tungsten were observed.

RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA STALI TYPU TRIP

Magda Dryja, Andrzej K. Lis

Inżynierii Materiałowej, ul. Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Ciągły rozwój współczesnej metalurgii spowodował opracowanie nowoczesnych materiałów dla motoryzacji, którymi są stale o strukturze wielofazowej. Analizowana stal typu TRIP (Transformation Induced Plasticity) należy do nowoczesnych stali o bardzo wysokiej wytrzymałości z grupy AHSS (Advanced High Strength Steel) [1]. Zasadniczym problemem produkcji blach ze stali TRIP jest takie regulowanie postępu przemian fazowych, aby uzyskać w ich strukturze dużą zawartość ok. 15–20% austenitu szczątkowego, który pod wpływem odkształcenia plastycznego podczas formowania przemienia się w martenzyt [2].

TRIP zaliczana do stali wielofazowych składa się z trzech głównych faz: osnowy ferrytycznej (ok. 80%), bezwęglowego ferrytu bainitycznego lub bainitu oraz bogatego w węgiel austenitu szczątkowego. W strukturze obecny jest również martenzyt oraz perlit w niewielkiej ilości. Wymienione składniki zapewniają osiągnięcie zarówno bardzo dobrych właściwości wytrzymałościowych jak i plastycznych [3]. Opisywana stal jest atrakcyjna pod względem wytrzymałościowym jak również z technologicznego punktu widzenia, jednak jej właściwości ujawniają się w przypadku gwałtownego odkształcenia np. w wyniku wypadku samochodowego. Podczas zderzenia następuje przemiana austenitu szczątkowego w martenzyt oraz pochłonięcie energii. W wyniku przemiany A→M dodatkowo pojawia się szczególna plastyczność zwana plastycznością przemiany [4].

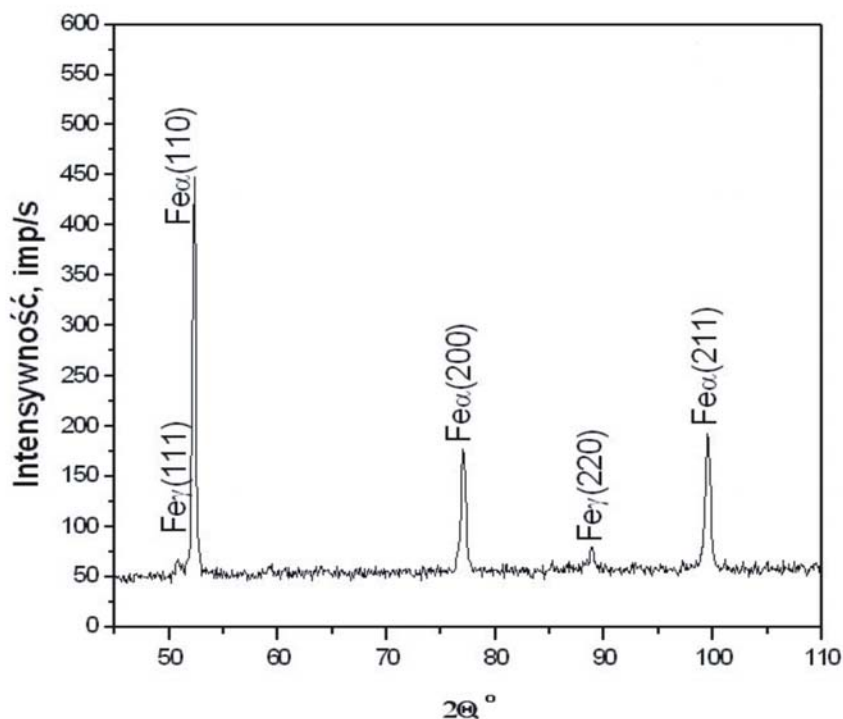
Badania przeprowadzono na niskostopowej niskowęglowej stali TRIP o następującym składzie chemicznym zamieszczonym w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny badanej stali TRIP (w % wag.)

C [%]	Mn [%]	Si [%]	Al [%]	P [%]	S [ppm]	N [ppm]
0,15	1,55	1,01	1,09	0,013	60	30

Rentgenowską analizę fazową wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFFERT XRD 3003T/T przy użyciu lampy kobaltowej o długości fali $\lambda=0,17902$, natężeniu 40mA, napięciu przyspieszającym 30 kV. W celu wyznaczenia udziału austenitu szczątkowego po różnych zabiegach obróbki cieplnej przeprowadzono analizę fazową próbek w zakresie kątów $2\theta=50\div 110$ (rys. 1). W wyniku analizy rentgenowskiej stwierdzono obecność trzech refleksów pochodzących od ferrytu (0,202nm, płaszczyzna (110), 0,143nm, płaszczyzna (200) oraz 0,117nm, płaszczyzna (211)) we wszystkich badanych próbkach. Refleks odpowiadający austenitowi szczątkowemu (0,208nm, płaszczyzna (111) i 0,127nm, płaszczyzna (220)) zaobserwowano w próbce wygrzewanej w temperaturze 850°C z wytrzymaniem izotermicznym w 500°C w czasie 600s. W pozostałych próbkach nie stwierdzono refleksów pochodzących od fazy γ , co może być spowodowane występowaniem perlitu w strukturze, którego obecność zmniejsza stabilność austenitu szczątkowego w temperaturze otoczenia.

A-77



Rys. 1 Dyfraktogram rentgenowski próbki wygrzewanej w temperaturze 850°C z wytrzymaniem izotermicznym 500°C/600s

Literatura

- [1] A. Grajcar, M. Opiela, S. Griner „Rozwój struktury wielofazowej stali typu C-Mn-Al-Nb-Ti ze wzrostem odkształcenia plastycznego na zimno”, Inżynieria Materiałowa Nr. 1, 2011rok, s. 55
- [2] www.imz.gliwice.pl/Periodyk/2010/10-1-3-Gronostajski.pdf
- [3] A. Grajcar , „Struktura stali C-Mn-Al-Si kształtowana z udziałem przemiany martenzytycznej indukowanej odkształceniem plastycznym”, Monografia, Gliwice 2009, s.17
- [4] J. Senkara, „Współczesne stale karoseryjne dla przemysłu motoryzacyjnego i wytyczne technologiczne ich zgrzewania”, Przegląd Spawalnictwa 11/2009, s. 9

RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA NANORUREK WĘGLOWYCH

Patrycja Zygoń¹, Monika Gwoździk¹, Jerzy Peszke²

¹*Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej,
Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa*
²*Akademia im. Jana Długosza, Wydział Matematyczno-Przyrodniczy,
Katedra Chemii Organicznej, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa*

Nanorurki węglowe (CNT) są jednymi z najbardziej wytrzymałych materiałów o niezwykłych właściwościach mechanicznych, optycznych, elektrycznych i elektronowych. Zostały odkryte w 1991 roku przez japońskiego prof. Sumio Iijmę. CNT ze względu na duży moduł Younga rzędu 10^{12} N/m² posiadają elastyczne i sprężyste deformacje. Dzięki temu są odporne na zginanie nawet o bardzo duże kąty, skręcanie, rozciąganie, ściskanie itp. Ze względu na swoje właściwości takie jak: duża powierzchnia właściwa, bardzo wysoka wytrzymałość mechaniczna oraz specyficzne przewodnictwo elektryczne i elektronowe nanorurki znalazły szerokie zastosowanie.

W pracy zostały przedstawione wyniki badań rentgenograficznych nanorurek węglowych po procesie oczyszczania, oraz po modyfikacji ich powierzchni nanocząstkami miedzi i kobaltu pochodzących odpowiednio od octanu miedzi i siarczynu kobaltu. Nanorurki użyte w badaniach to wielościennie nanorurki węglowe, które zostały otrzymane metodą CVD. Surowe nanorurki odznaczają się dość sporym zanieczyszczeniem, które pochodzi od węgla amorficznego oraz od użytego katalizatora. Dlatego przed przeprowadzeniem badań surowe nanorurki zostały poddane procesowi oczyszczania. Oczyszczanie polega na traktowaniu surowego materiału utleniającymi cieczami – w tym przypadku mieszaniną stężonych kwasów: siarkowego i azotowego oraz mieszaniną perhydrolu i kwasu octowego w temperaturze wrzenia.

Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFFERT 3003T/T za pomocą lampy kobaltowej o długości fali $\lambda=0,17902$ nm. Pomiar XRD wykonano w zakresie kątów $5\div 120^\circ$ z krokiem kątowym $0,1^\circ$ i czasem ekspozycji 3s. W identyfikacji faz wykorzystano program komputerowy i bazę danych krystalograficznych DHN/PDS.

Literatura

- [1] A. Huczko, Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku. Warszawa (2004)
- [2] P. Zygoń, J. Peszke, *XIII International Scientific Conference. New technologies and achievements in metallurgy and materials engineering*. Monografie nr 24, Częstochowa (2012) 740-743
- [3] M. Bystrzejewski, T. Pichler, M. Ruemmel, *Wiadomości Chemiczne*. Z. 60 (2006) 9-10, 569-607
- [4] V. Ivanov, A. Fonseca, J. B. Nagy, A. Lucas, P. Lambin, D. Bernaerts, X. B. Zhang, *Carbon*. Vol. 33 (1995) 1727-1738

SYNTEZA MIESZANYCH KRZEMIANÓW LANTANOWCÓW

Małgorzata A. Malecka* i **Leszek Kępiński**#*Instytut Niskich Temperatur i Badań strukturalnych PAN,**ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław** *M.Malecka@int.pan.wroc.pl*# *L.Kepinski@int.pan.wroc.pl*

W tej pracy zaprezentowane zostaną po raz pierwszy wyniki badań dotyczące syntezy nanokrystalicznych mieszanych dwukrzemianów cerowo-iterbowych o zadanym składzie i strukturze. Wiele wcześniejszych prac przedstawia tworzenie dwukrzemianów w wyniku reakcji w ciele stałym pomiędzy tlenkiem lantanowca a krzemionką (Ln = Ce [1], Nd [2], La [3], Pr [4], Lu [5], Yb [6]). Znany jest także diagram temperatura - promień jonowy Ln³⁺ [7], który wskazuje na możliwość tworzenia trzech głównych odmian polimorficznych dwukrzemianów Ln₂Si₂O₇ w temperaturach poniżej 2000 °C. Odpowiednio są to struktury typu A dla lekkich (La-Sm), B dla średnich (Eu-Er) i C dla ciężkich (Tm-Lu) lantanowców. Podobny diagram opublikowano dla mieszanych dwukrzemianów (Y,Ln)₂Si₂O₇, gdzie jeden z parametrów stanowił średni promień jonowy $R_{av} = (1-x) \cdot R_{Y^{3+}} + x \cdot R_{Ln^{3+}}$ zależny od wielkości domieszkującego jonu R_{Ln³⁺} i jego stężenia x [8]. Przedstawione wyniki dotyczyły układów makroskopowych otrzymywanych w wysokich temperaturach. W naszej pracy nanokrystaliczne mieszane krzemiany syntezowano w wyniku reakcji nanocząstek mieszanych tlenków Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y} z bezpostaciowym SiO₂.

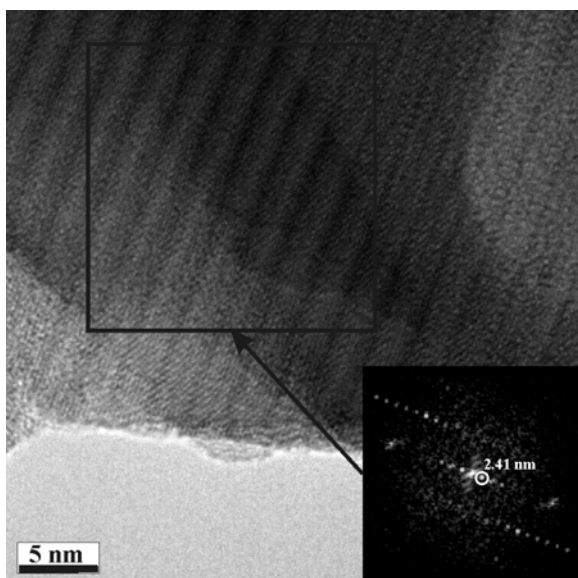
Mieszane tlenki (Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y}) o wymiarach ok. 4 nm i wąskim rozkładzie wielkości otrzymano metodą strącania w mikroemulsji. Nanokrystaliczne tlenki osadzono na nośniku SiO₂ o dużej powierzchni właściwej. Próbkę poddano obróbce termicznej w temperaturze 1100°C w atmosferze redukującej. Otrzymane materiały poddano analizie XRD (STOE, promieniowanie CuK), TEM (Philips CM-20, 200 kV), FT-IR (BioRad 575C) oraz UV-Vis (CARY 5E).

W zależności od sposobu nanoszenia otrzymano układy o różnym stopniu rozproszenia mieszanych tlenków Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y} na powierzchni krzemionki. Dla układów o wysokiej dyspersji zaobserwowano tworzenie się mieszanego dwukrzemianu typu A (rys 1), co jest zgodne z układem prezentowanym przez Maiera i wsp. [8]. Granicę rozpuszczalności jonów Yb³⁺ w strukturze dwukrzemianu typu A typowej dla Ce₂Si₂O₇ określono na ok 40%. Dla wyższych stężeń Yb³⁺ w reagującym z krzemionką mieszanym tlenku zaobserwowano tworzenie się dodatkowo dwukrzemianu iterbu typu B. Zaobserwowano także, że mieszane dwukrzemiany krystalizują od razu w stabilnej strukturze typu A, odmiennie niż czysty Ce₂Si₂O₇, który w niższych temperaturach krystalizował w przejściowej strukturze I, a następnie ulegał przemianie fazowej do struktury typu A [1].

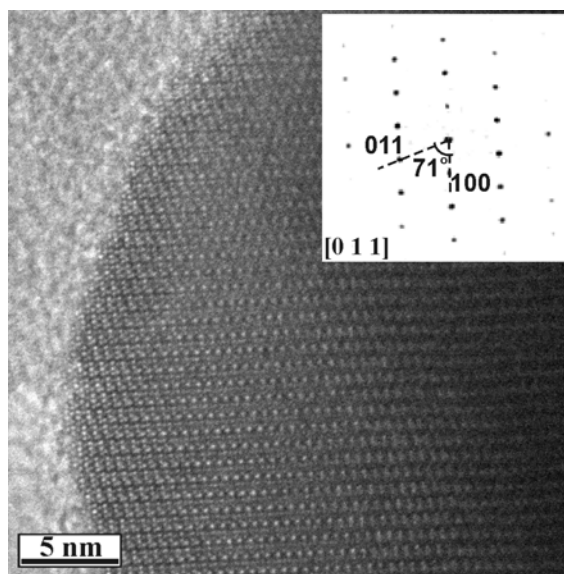
W układzie o niskiej dyspersji zawierającym na powierzchni SiO₂ agregaty nanokrystalitów mieszanego tlenku Ce_{0,5}Yb_{0,5}O_{1,75} zauważono tworzenie się innego krzemianu o strukturze oxyapatytu. Dyfraktogramy XRD (rys. 2) pokazują, iż krzemian ten jest izostrukuralny z Ca₂Ce₈(SiO₄)₆O₂ [9] i ma podobne parametry komórki elementarnej. Tworzenie się krzemianów o strukturze oksyapatytu w układach słabo

A-79

zdyspergowanych nanoczątek tlenków lantanowców obserwowano wcześniej dla układów $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ [10] oraz $\text{Pr}_6\text{O}_{11}\text{-SiO}_2$ [4].



Rys.1. Obraz HR-TEM i FFT mieszanego krzemianu $(\text{Ce, Yb})_2\text{Si}_2\text{O}_7$ typu A.



Rys.2. Obraz HR-TEM i FFT mieszanego krzemianu $(\text{Ce, Yb})_{10-x}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$.

PODZIĘKOWANIA

Dziękujemy pani Zofii Mazurkiewicz za nieocenioną pomoc przy przygotowaniu próbek oraz pani Ewie Bukowskiej za wykonanie pomiarów XRD. Podziękowania kierujemy również do mgr. Macieja Ptaka oraz dr. Bogusława Macalika za wykonanie pomiarów spektroskopii FT-IR oraz UV-Vis.

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki (Grant Nr. 2011/01/B/ST5/06386).

Literatura

- [1] L. Kępiński, M. Wołczyr, M. Marchewka, J. Solid. State. Chem.168 (2002) 110–118.
- [2] L. Kępiński, M. Wołczyr, M. Drozd, Mater. Chem. Phys. 96 (2006) 353–360.
- [3] L. Kępiński, W. Mišta, J. Okal, M. Drozd, M. Mączka, Solid State Sci.7 (2005) 1300–1311.
- [4] M. A. Małecka, L. Kępiński, J. Alloys Compd. 430 (2007) 282–291.
- [5] L. Kępiński, M. Mączka, M. Drozd, J. Alloys Compd.443 (2007) 132–142.
- [6] M. A. Małecka, L. Kępiński, J. Solid State Chem. (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.04.020>
- [7] J. Felsche, Struct. Bond. 13 (1973) 99–197.
- [8] N. Maier, G. Rixecker, K.G. Nickel, J. Solid State Chem. 179 (2006) 1630–1635.
- [9] J. Skakle, C. Dickson, F. Glasser, Powder Diffraction 15 (2000) 234.
- [10] L. Kępiński, D. Hreniak, W. Stręk, J. Alloys Compd. 341 (2002) 203–207

TEMPERATURE VARIATION OF LATTICE PARAMETERS AND THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF CuInSe₂

**W. Paszkowicz^{1*}, R. Minikayev¹, P. Piszora², M. Knapp³,
D. Trots⁴ and R. Bacewicz⁵**

¹ *Institute of Physics PAS, al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland*

² *Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University,
ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland*

³ *Karlsruhe Institute of Technology, KIT (Germany), IAM-ESS
Institute for Applied Materials - Energy Storage Systems, Karlsruhe, Germany*

⁴ *Bayerisches Geoinstitut Universität, Bayreuth Universitaetsstrasse 30,
D-95447 Bayreuth, Germany*

⁵ *Institute of Physics, Warsaw Technical University,
ul. Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland*

Copper indium diselenide, of chalcopyrite type has been extensively studied because of opportunity of its application as an efficient absorber in polycrystalline-thin-film solar cells. Good efficiency can be achieved using an absorbing layer of several micrometers thickness, only. The reported energy conversion efficiency approaches 20% [1, 2]. Recent studies show a possible use of CuInSe₂ as a nanocrystal ink [3] in fabrication of dense absorber films. Early studies on thermal expansion of CuInSe₂ were limited to temperatures above 30 and 60 K for *a* and *c* lattice parameters, respectively [4], and, for both parameters, to 80 K [5]. In the present study, the thermal expansion coefficients for CuInSe₂ are determined on the basis of the recently collected data and compared with the existing literature data.

The crystals studied in this paper were grown at Warsaw University of Technology using the vertical Bridgman method without seed. The XRD measurements were carried out at a powder diffractometer at the B2 (HASYLAB/DESY, Hamburg) beamline [6] using the Debye-Scherrer geometry. The obtained results of X-ray diffraction experiments show, in qualitative agreement with those reported in Ref. [4], that there is a vanishing tendency of the CuInSe₂ thermal expansion at the lowest temperatures; the values of the thermal expansion coefficients tend to be slightly negative below 50 K.

References

- [1] J.R. Tuttle, J.S. Ward, A. Duda, T.A. Berens, M.A. Contreras, K.R. Ramanathan, A.L. Tennant, J. Keane, E.D. Cole, K. Emery, R. Noufi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **426** (1996) 143.
- [2] M.A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D.L. Young, B. Egaas, R. Noufi, *Prog. Photovolt.*, **13** (2005) 209.
- [3] M.G. Panthani, V. Akhavan, B. Goodfellow, J.P. Schmidtke, L. Dunn, A. Dodabalapur, P.F. Barbara, B.A. Korgel, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 16770.
- [4] P. Deus, H. Neumann, G. Kuhn, B. Hinze, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **80** (1983) 205.
- [5] I.V. Bodnar, N.S. Orlova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 21 (1985) 1110; *Inorg. Mater.*, **21** (1985) 967.
- [6] J. Ihringer, A. Köster, *J. Appl. Crystallogr.* **26** 1993135.

POJĘCIE ŚREDNIEJ KOMÓRKI ELEMENTARNEJ DLA UOGÓLNIONEGO ZBIORU PENROSE'A

P. Gańczorz, P. Kuczera, J. Wolny

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

Zostanie zaprezentowane pojęcie Średniej Komórki Elementarnej (Average Unit Cell - AUC) [1] dla Uogólnionego Zbioru Penrose'a (Generalized Penrose Tiling – GPT). Pojęcie GPT wprowadzili Pavlovitch i Kleman [2]. Tak jak w przypadku Regularnego Zbioru Penrose'a (Regular Penrose Tiling - RPT) GPT jest zbudowany z dwóch rombów (grubego i cienkiego), dla GPT możliwe są jednak inne konfiguracje rombów, które nie występują w przypadku RPT. Występowanie nowych konfiguracji można wyjaśnić poprzez wprowadzenie dodatkowej pary rombów z innymi regułami przylegania. W podejściu 5D RPT powstaje jako rzut 5D sieci kubicznej przez okno w kształcie ikozaedru rombowego w tzw. przestrzeni prostopadłej. Powierzchnię atomową tworzą cztery równoodległe pięciokąty foremne ułożone jeden nad drugim, zbudowane z wierzchołków wspomnianego ikozaedru rombowego. W przypadku GPT, okno jest przesunięte w kierunku jego głównej przekątnej [3], co prowadzi do powstania pięciu elementów tworzących powierzchnię atomową: dwóch pięciokątów i trzech dziesięciokątów. W podejściu Średniej Komórki Elementarnej rozkład prawdopodobieństwa dla rombów z RPT można uzyskać poprzez rzut skośnokątny powierzchni atomowej na przestrzeń fizyczną. W przypadku GPT postępujemy tak samo. Zostanie zaprezentowane wyprowadzenie rozkładu AUC dla danego typu rombu w danej orientacji dla dowolnie wybranego GPT (dla dowolnego przesunięcia okna rzutowania). W przypadku RPT otrzymuje się rozkład trójkątny, natomiast dla GPT trójkątny (pochodzący z pięciokątnych powierzchni atomowych) bądź sześciokątny (pochodzący z dziesięciokątnych powierzchni atomowych). Zostanie również omówione wyprowadzenie czynnika strukturalnego dla dowolnej dekoracji rombów dowolnego przesunięcia okna rzutowania.

Literatura

- [1] Wolny J., *Phil. Mag.* **77**, 395 (1998).
- [2] Pavlovitch A., Kleman M., *J. Phys. A: Math. Gen.* **20**, 687 (1987).
- [3] Ishihara K. N., Yamamoto A., *Acta Cryst. A* **44**, 508 (1988).

WPLYW STRUKTURY KRystalicznej NANO-KLASTERÓW NA WIELKOŚĆ MOMENTU MAGNETYCZNEGO ZLOKALIZOWANEGO NA Mn

K. Ławniczak-Jabłońska¹, A. Wolska¹, M.T. Klepka¹ and V. Sessi²

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

²*European Synchrotron Radiation Facility,
6 Rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble, France*

Przez ostatnie dwie dekady prowadzono prace mające na celu wyprodukowanie materiału, który łączyłby cechy półprzewodnika i magnetyka. Materiał taki otworzyłby nową erę w przemyśle półprzewodnikowym umożliwiając wykorzystanie spinu elektronu jako nośnika informacji. Pomimo intensywnych prac do tej pory nie udało się wytworzyć takiego materiału, który wykazywałby cechy magnetyka w temperaturze pokojowej. Najbardziej intensywnie badany był półprzewodnik półmagnetyczny GaMnAs. Roztwór stały Mn w GaAs wykazuje własności magnetyczne w temperaturze co najwyżej ciekłego azotu. Wykazano natomiast, że w takim roztworze stosunkowo łatwo wytworzyć magnetyczne w temperaturze pokojowej nanowydzielenia. Zademonstrowano również możliwość wytworzenia przyrządów elektronicznych z aktywnym obszarem zawierającym takie wydzielenia [1]. Rodzi to szereg nowych problemów związanych z kontrolą struktury krystalicznej oraz rozmiarów i składu chemicznego w wytworzonych wydzieleniach.

W serii naszych prac [2-5], wykazano, że nie istnieją kubiczne wydzielenia MnAs szeroko dyskutowane w literaturze. Obserwowane kubiczne wydzielenia to obszary GaMnAs do zawartości Mn powyżej 20% a więc znacznie większej niż w roztworze stałym GaMnAs [2]. Nanowydzielenia o rozmiarze większym niż 8 nm to heksagonalny związek MnAs. Ponadto wykazano, że ogólnie przyjęte warunki wygrzewania dla uzyskania wydzielen kubicznych (500 °C) lub heksagonalnych (600 °C) prowadzą zazwyczaj do uzyskania wydzielen w obydwu strukturach krystalograficznych co bardzo utrudnia potencjalne zastosowania materiału. Wykazano, że podstawowe znaczenie ma lokalizacja jonów Mn (położenie węzłowe lub międzywęzłowe) w wytworzonym w procesie MBE materiale wyjściowym.

Zaprezentowane zostaną wyniki badań rentgenowskiego dichroizmu magnetycznego serii próbek z nanowydzieleniami o dobrze określonej strukturze krystalicznej. Pomiar dychroizmu rentgenowskiego umożliwił wyznaczenie wielkości spinowego i orbitalnego momentu magnetycznego oraz powiązania go ze strukturą krystaliczną wydzielen. Zbadano również zależność momentów spinowych i orbitalnych od pola magnetycznego oraz temperatury. Pomiar dychroizmu zostały przeprowadzone na synchrotronie europejskim (ESRF) w Grenoble, Francja na stacji ID08. Pomiar w ESRF dofinansowane były z projektu specjalnego ESRF/73/2006 przez MNiSW.

Literatura

- [1] P.N. Hai et al., Nature **458** (2009) 489.
- [2] K. Ławniczak-Jablonska et al., Phys. Status Solidi RRL **5** (2011) 62.
- [3] K. Ławniczak-Jablonska et al., J. Solid State Chem. **184** (2011) 1530.
- [4] K. Ławniczak-Jablonska et al., Phys. Status Solidi B **248** (2011) 1609.
- [5] K. Ławniczak-Jablonska et al., Rad. Phys.Chem., **78** (2009) S80.

Mn₄Si₇ NANOPARTICLES EMBEDDED IN Si**P. Romanowski, J. Bąk-Misiuk, E. Dynowska and A. Misiuk¹***Institute of Physics PAS, al. Lotników 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland*¹*Institute of Electron Technology, al. Lotników 46, PL-02668 Warsaw, Poland*

The presence of Mn in silicon is suggested to be the origin of its magnetic properties. Due to low solubility of Mn in Si and easy reaction of Mn with Si the formation of manganese silicide in Mn-implanted Si is preferred. Recently, it has been found that manganese silicide nanoparticles in Si show ferromagnetism with magnetic moment higher than that for its bulk counterpart. In present work, an influence of annealing conditions of Mn⁺-implanted silicon (Si:Mn) on the creation of Mn₄Si₇ nanoinclusions, their dimensions and concentration as well as on magnetic ordering was studied.

Czochralski p-type 001-oriented Si (Cz-Si) as well as Floating zone n-type 001-oriented Si (Fz-Si), were implanted with 160 keV Mn⁺ ions, to a dose 1×10^{16} cm⁻². Such a fluence of Mn⁺ ions results in the dopant concentration of ~1.2 at. % at the maximum of Mn distribution profile. Next, the samples were annealed for 1 h at temperatures up to 1070 K under ambient conditions. For structural characterization of nanoparticles created by post-implantation high temperature annealing, synchrotron radiation was applied. The presence of nanoparticles embedded in Mn⁺-implanted Si was determined using glancing incidence diffraction method. It has been found that Mn₄Si₇ nanoinclusions are created after Si:Mn annealing. Their dimensions and concentrations were determined from analysis of X-ray diffuse scattering (Fig.1) according to the method described in [1,2].

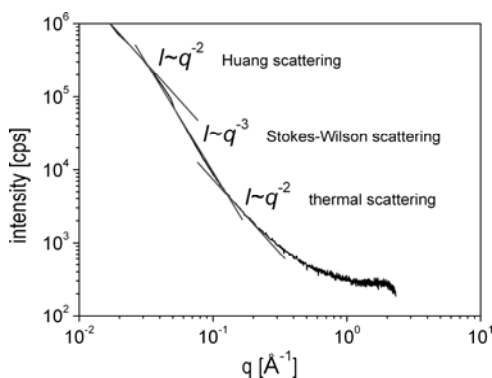


Fig. 1. Double logarithmic plot of the diffuse scattering close to 004 reflection versus q (deviation from the Bragg position) measured for Cz-Si:Mn annealed at 870 K. The plot indicates three different regions with slope -2 (Huang scattering), -3 (Stokes-Wilson scattering), and -2 (thermal scattering).

It has been found that the sizes of inclusions increase from 2-3 to 20-30 nm with the rise of annealing temperature from 610 to 1070 K, while their concentration decreases for about two orders, from about 10^{15} to 10^{13} cm⁻³. Magnetic properties of Si containing Mn silicide nanoparticles depend very strongly on these values. Our results indicate on an influence of the Mn₄Si₇/Si interface on magnetic properties of Mn⁺-implanted silicon.

References

- [1] J. R. Patel, J. Appl. Cryst. **8** (1975) 186.
- [2] M. Moreno, B. Jenichen, V. Kaganer, W. Braun, A. Trampert, L. Däweritz, K.H. Ploog, Phys. Rev. B **67** (2003) 235206.

WPLYW DODATKU HYDROKSYAPATYTU NA SKŁAD FAZOWY KOMPOZYTÓW WYTWARZANYCH METODĄ METALURGII PROSZKÓW

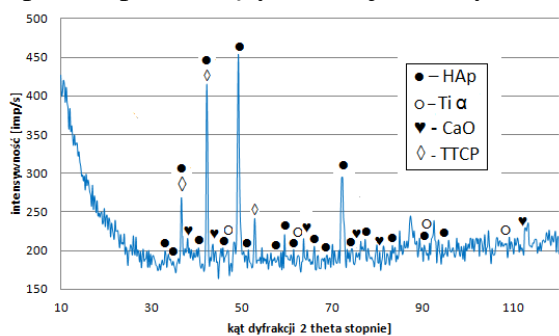
Magdalena Klimas, Justyna Klimas, Agata Dudek

*Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Procesowej Materiałowej i Fizyki Stosowanej,
Instytut Inżynierii Materiałowej,
Al. Armii Krajowej 19,42–200 Częstochowa
(magdaklimas@wip.pcz.pl)*

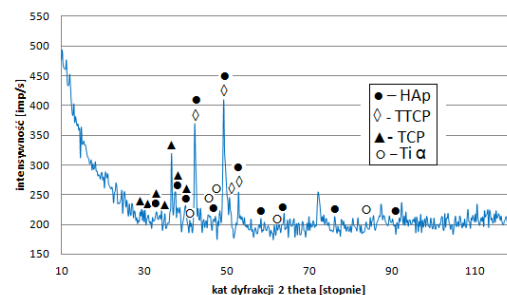
Tytan posiada dobre własności mechaniczne, wysoką odporność korozyjną oraz najlepszą wśród biomateriałów metalicznych obojętność biologiczną, co pozwala na zastosowanie go w różnych dziedzinach medycyny m. in. do wytwarzania elementów rekonstrukcyjnych, do zespalandia odłamów kostnych jako wszczepy protetyczne oraz endoprotezy stawów [1, 2]. Stosowanie tytanu ogranicza jednak zjawisko metalozy tj. przechodzenie składników stopu do otaczającego implant środowiska biologicznego jak również niska odporność na ścieranie [3]. Pomocne w tym przypadku może być wytworzenie kompozytów Ti + HAp, łączących zalety materiałów metalicznych, uzupełnianych unikalnymi własnościami materiałów ceramicznych [4].

Do badań wykorzystano próbki wykonane metodą metalurgii proszków przy prasowaniu jednostronnym. Do wytworzenia kompozytów metaliczno – ceramicznych wykorzystano proszek HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) o kulistym kształcie i wielkości ziarna $15,89 \mu\text{m}$ oraz proszek Ti o kształcie nieregularnym i wielkości ziarna równym $31,50 \mu\text{m}$. Próbki poddano spiekaniu w próżni w temperaturze $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ przez czas 30 min.

W celu określenia składu fazowego uzyskanych kompozytów metaliczno – ceramicznych po spieczeniu badane próbki poddano rentgenowskiej analizie jakościowej. Badania rentgenowskie przeprowadzone zostały przy użyciu dyfraktometru SEIFERT 3003 T - T. Badania zostały wykonane przy użyciu lampy kobaltowej o długość fali promieniowania rentgenowskiego $\lambda = 0,17902 \text{ nm}$, prąd żarzenia wynosił 40 mA, a napięcie 30 kV. Badania rentgenowskie wykonano w zakresie kątów dyfrakcji od 10 do 120 stopni. Uzyskane dyfraktogramy wraz z pikami pochodzącymi od ujawnionych faz przedstawiają rysunki 1 - 4:

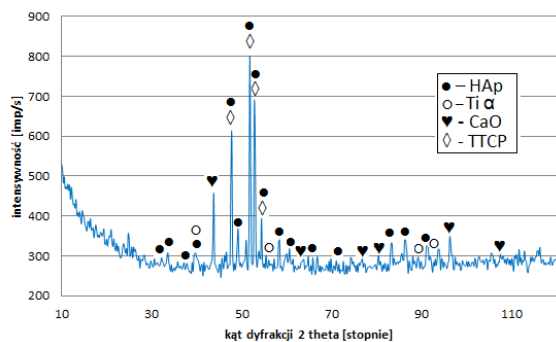


Rys.1. Dyfraktogram próbki 80% Ti + 20% HAp

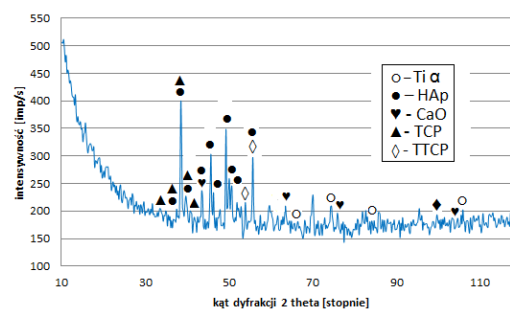


Rys.2. Dyfraktogram próbki 70% Ti + 30% HAp

A-84



Rys. 3. Dyfraktogram próbki 60% Ti + 40% HAp



Rys. 4. Dyfraktogram próbki 50% Ti + 50% HAp

Na dyfraktogramach zidentyfikowano refleksy pochodzące od tytanu α i HAp oraz dodatkowo piki pochodzące od takich faz jak CaO, TCP o składzie chemicznym $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oraz TTCP ($(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)_2\text{O}$ tzw. dziewięciotlenek dwufosforu i czterowapnia). Fazy te powstają w wyniku dekompozycji (rozkładu substancji organicznych na proste związki mineralne) fazy HAp ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), która zachodzi w wyniku spiekania w próżni próbek w temperaturze 1250 °C.

Literatura

- [1] Marciniak J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2002.
- [2] Dudek A.: Kształtowanie własności użytkowych biomateriałów metalicznych i ceramicznych, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2010.
- [3] Błażewicz S., Stoch L.: Biocybernetyka i inżynieria biomedyczna, Tom 4, Biomateriały, pod red. M. Nałęcza, Akademicka Oficyna Wydawnicza, Warszawa, 2003.
- [4] Dudek A., Przerada I.: Kompozyty metaliczno – ceramiczne do zastosowań w medycynie, Materiały Ceramiczne, 62, 1, (2010), 20 - 23.

POŁĄCZENIE Cu/Al PO PROCESIE ZGRZEWANIA WYBUCHOWEGO – CHARAKTERYSTYKA DOBORU MATERIAŁU

Kamila Zdrodowska

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

Zgrzewaniem wybuchowym przyjęto nazywać proces otrzymywania wytrzymałego połączenia dwóch lub więcej elementów metalowych przez ich zderzenie z dużymi prędkościami, dzieje się to na skutek detonacji materiału wybuchowego. Pierwsze informacje o procesie zgrzewania wybuchowego można znaleźć w opisie bitw na frontach wojennych, podczas pierwszej wojny światowej. Gdzie często dochodziło do zlepiania się odłamków pocisków z metalowymi pancierzami. W 1944 r. Carl opublikował zdjęcie zglądu mikroskopowego wycinka dwóch mosiężnych krążków, następnie w latach 1944 -1946 zespół Ławrientjewa uzyskał imponujące osiągnięcia w dziedzinie zgrzewania jednak badania nie zostały opublikowane. Następnie znaczące wyniki swojej pracy opublikowali Allen, Mapes i Wilson w roku 1954 r. Abrahamson był twórcą pierwszej teorii tworzenia się falistych powierzchni przy zgrzewaniu, która to później ewoluowała. Przez wiele lat pojawiło się w świecie nauki wiele informacji na temat zgrzewania wybuchowego. Obecnie tymi zagadnieniem zajmują się takie ośrodki badawczo naukowe jak Wojskowa Akademia Techniczna, Politechnika Częstochowska, czy też Politechnika Gdańska [1, 2, 3].

Charakteryzując proces zgrzewania wybuchowego można stwierdzić, iż polega on na efekcie eksplozji. Najczęstsze zastosowanie technologiczne znajduje wybuch chemiczny, który polega na gwałtownej reakcji egzotermicznej [1,2].

Dobierając materiały do procesu zgrzewania wybuchowego trzeba pamiętać o ich właściwościach. W dużej mierze to właśnie od rodzaju zastosowanego materiału zależy charakter i wytrzymałość złącza.

Materiał do badań stanowiła płyta łączona metodą zgrzewania wybuchowego, podczas optymalizacji parametrów procesu. W pracy dokonano analizy połączenia Cu/Al pod względem doboru materiału. Przeprowadzono analizę rentgenowską na dyfraktometrze w celu identyfikacji badanego materiału. W oparciu o uzyskane wyniki można opisać charakter badanego złącza, jak również ocenić wytrzymałość połączenia Cu /Al.

Literatura

- [1] W. Walczak: „Zgrzewanie wybuchowe metali” Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa 1989 r.
- [2] H. Dyja, A. Maranda, R. Trębiński: „Technologie wybuchowe w inżynierii materiałowej” Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001.
- [3] K. Zdrodowska, A. Zińczuk: „Zgrzewanie wybuchowe – charakterystyka” XXXVI Międzynarodowa Sesja Studencka, Częstochowa 30.05.2012, 83-88s.

ANALITYCZNA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA I POSZUKIWANIA METEORYTÓW

Marian Szurgot*, Krzysztof Polański, Krzysztof Grzelka*****

**Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,*

Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

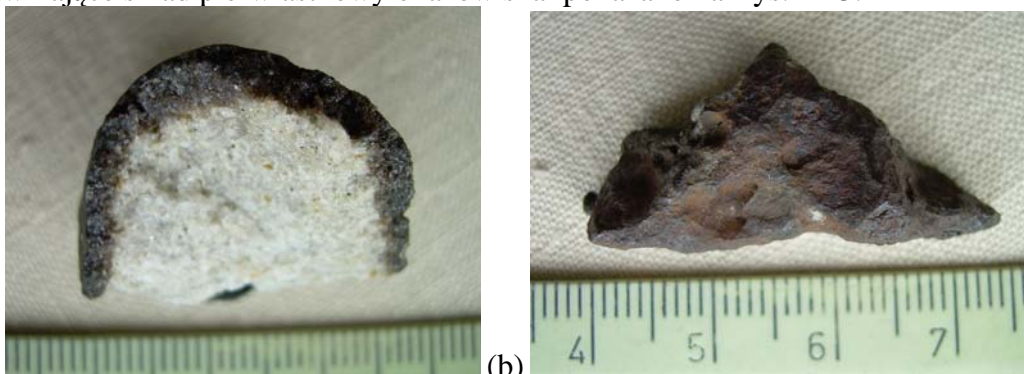
***Katedra Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego,*

Pomorska 149/153, 90 236 Łódź, kpolansk@uni.lodz.pl

****bako37@wp.pl*

Badania materii pozaziemskiej, zwłaszcza jej składu pierwiastkowego, mineralnego, izotopowego oraz mikrostruktury dostarczają cennych informacji o procesach tworzenia i ewolucji materii naszego układu planetarnego. Analityczna mikroskopia elektronowa jest ważnym narzędziem badawczym meteorytów i skał ziemskich. Pozwala określić skład pierwiastkowy, skład mineralny, mikrostrukturę i teksturę skał [1,2]. Skały pozaziemskie na Ziemi to spadki i znaleziska. Najbardziej cennymi okazami dla badaczy skał pozaziemskich są skały, w których procesy wietrzeniowe na Ziemi nie spowodowały zmian w ich składzie chemicznym, a więc spadki. Należą one jednak do rzadkości i większość badań przeprowadza się na okazach znalezionych już po pewnym okresie ich przebywania na Ziemi, czyli na znaleziskach. Nasze dotychczasowe badania prowadziliśmy na okazach meteorytów już wcześniej zidentyfikowanych jako materiał pozaziemski i najczęściej już sklasyfikowanych. Od pewnego czasu prowadzimy także badania okazów skał, które swym wyglądem są podobne do skał pozaziemskich i mogą być meteorytami. Celem niniejszej pracy było określenie składu pierwiastkowego znalezisk z okolic Łodzi za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej.

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego znalezisk zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS produkcji Oxford Instruments. Badania prowadzono na okazach skał o nieregularnym kształcie (Rys. 1). Widma EDS ujawniające skład pierwiastkowy okazów skał pokazano na Rys. 2 i 3.

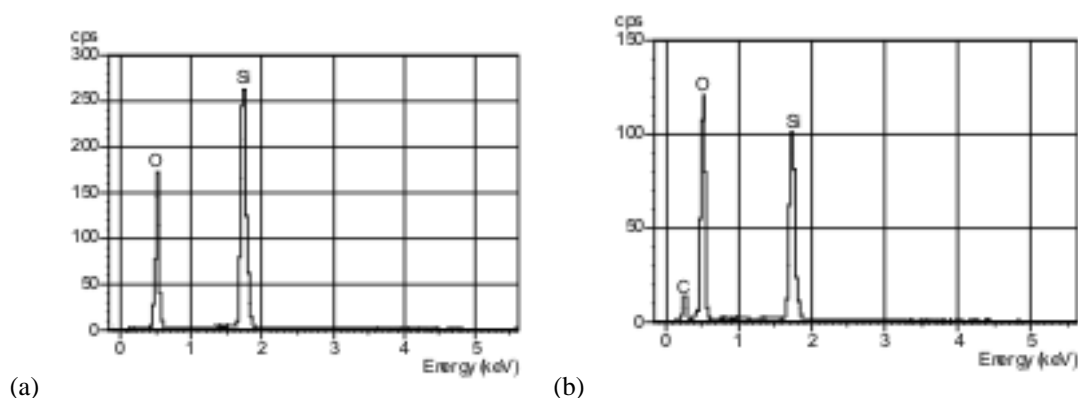


Rys. 1.(a) Okaz skały z okolic Łodzi przypominający meteoryt kamienny z ciemną skorupą podobną do skorupy obtopieniwej meteorytów kamiennych. (b) okaz przypominający meteoryt żelazny z wgłębieniami typowymi dla regmagliptów.

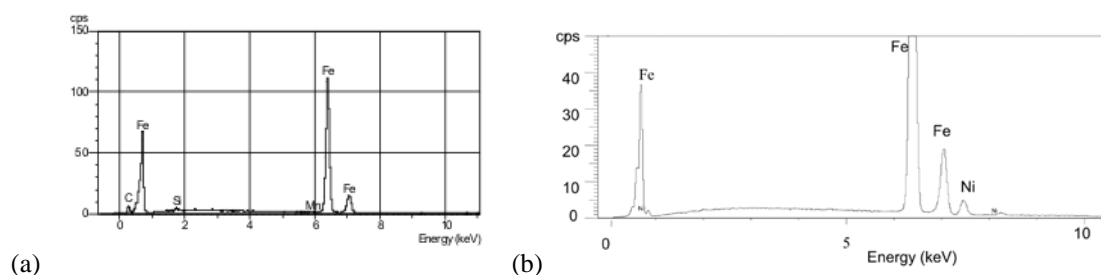
Pierwszą wskazówką, że badana skała może być meteorytem jest obecność skorupy obtopieniowej na powierzchni skały oraz obecność wgłębien zwanych

A-86

regmagliptami na powierzchni zewnętrznej meteorytu żelaznego. Obie właściwości są wynikiem procesów ablastycznych zachodzących podczas przelotu meteoroidu przez atmosferę ziemską z dużymi prędkościami. Jak pokazuje Rys. 1 oba prezentowane okazy wykazują te cechy. Widmo EDS okazu I z jego jasnej, wewnętrznej części ujawnia obecność tylko dwóch pierwiastków: krzemu i tlenu, a to oznacza, że jest to krzemionka, najprawdopodobniej kwarc, jeden z powszechnych minerałów tworzących skały ziemskie. Krzemionka rzadko występuje w meteorytach, a jeśli już, to sporadycznie i częściej można znaleźć jej polimorfy: koezyt, krystobalit i stiszowit. Ciemna skorupa okazu I ujawnia oprócz Si oraz O także węgiel (Rys. 2b), stąd jej kolor. Dane te wskazują, że jest to fragment skały ziemskiej, a nie skały pozaziemskiej.



Rys. 2. (a) Widmo EDS jasnego wnętrza skały pokazanej na Rys. 1(a), (b) widmo EDS ciemnej skorupy.



Rys. 3. (a) Widmo EDS okazu pokazanego na Rys. 1(b), (b) widmo meteorytu żelaznego Sikhote Alin.

Widmo EDS okazu II ujawnia obecność czterech pierwiastków: Fe (96,6 % wag.), Si (0,5 %), Mn (0,2 %) oraz C (2,7 %) (Rys. 3a). Brak niklu w prezentowanym widmie EDS świadczy, że mamy do czynienia z materiałem ziemskim. W kamacycie meteorytów żelaznych jest zwykle około 6 % wag. Ni oraz ok. 94 % Fe, jak pokazuje widmo EDS meteorytu Sikhote Alin (95,2 % wag. Fe, 4,8 % Ni, Rys. 3b), a przyjmuje się, że zawartość niklu poniżej 4 % świadczy o pochodzeniu ziemskim żelaza. Skład pierwiastkowy obu znalezisk świadczy o ziemskim pochodzeniu obu okazów skał. Nasze poszukiwania nowych meteorytów są kontynuowane.

Literatura

- [1] M. Szurgot, K. Polański, *Acta Societatis Meteoriticae Polonorum* **3** (2012) 126.
- [2] M. Szurgot, K. Polański, *Meteorites*, **1** (2011) 29.

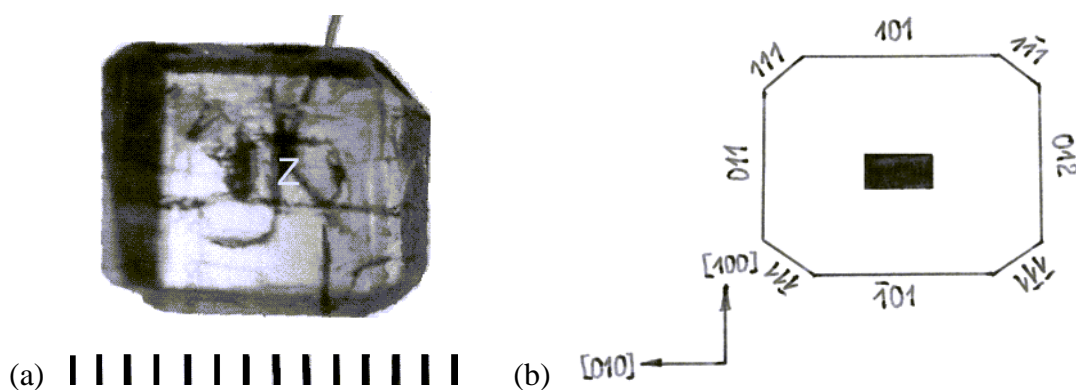
WZROST KRYSZTAŁÓW LOPEZYTU W ROZTWORZE WODNYM W TEMPERATURZE WRZENIA

Marian Szurgot, Renata Myśliń, Krzysztof Wojciechowski

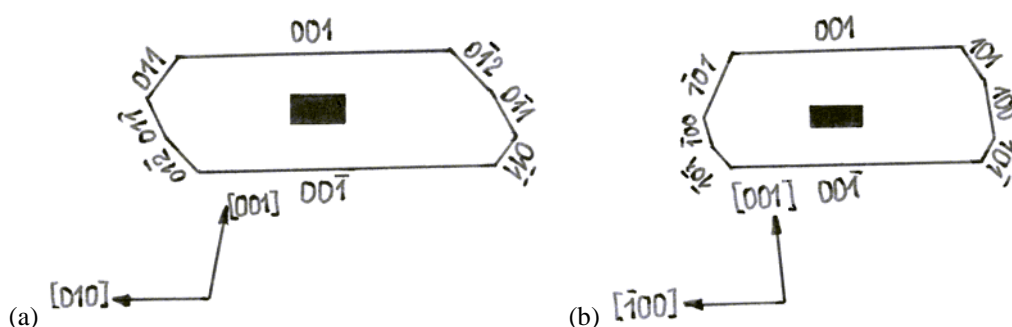
*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90-924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl*

Wzrost kryształów w temperaturze wrzenia był przedmiotem intensywnych badań, zwłaszcza badań obejmujących procesy krystalizacji w roztworze wodnym [1]. W pionierskiej pracy Sokołowskiego i współautorów [2] udowodniono, że kryształy dwuchromianu potasowego ($K_2Cr_2O_7$, KBC, lopezytu) mogą być produkowane tą metodą. Celem niniejszej pracy było otrzymanie kryształów lopezytu w roztworze wodnym w temperaturze wrzenia, określenie liniowych prędkości wzrostu jego ścian, oraz zanalizowanie rozkładu defektów struktury i pokroju kryształów. Do ujawniania defektów zastosowano trawienie chemiczne.

Rysunek 1a prezentuje jeden z kryształów lopezytu wyrosły na zarodki w roztworze wodnym w temperaturze wrzenia ($104.5\text{ }^\circ\text{C}$), a Rys. 1b, 2a i 2b prezentują schematy pokroju kryształów lopezytu otrzymywanych w tych warunkach. Pokazują one, że kryształy lopezytu tworzą formy wielościenne o pokroju zbliżonym do form wysokotemperaturowych, ale wyrosły w temperaturach niższych ($50\text{-}90\text{ }^\circ\text{C}$) [3,4]. Kryształy ujawniają zanik polarności prędkości wzrostu, co można zaobserwować po położeniu zarodki, na których kryształy wyrastały (Rys.1-3).

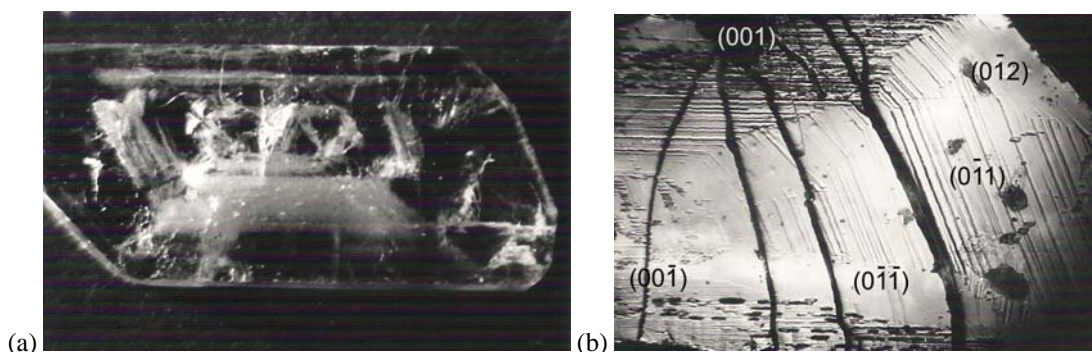


Rys. 1.(a) Pokrój kryształu lopezytu wyrosłego w temperaturze wrzenia $104,5\text{ }^\circ\text{C}$ w roztworze wodnym. (b) Schemat położenia ścian od strony powierzchni (001). Litera Z i czarny prostokąt lokalizują położenie zarodki, na których wyrosły kryształy. Skala milimetrowa.



Rys. 2. Schemat pokroju kryształów lopezytu. (a) Widok od strony powierzchni ($\bar{1}00$). (b) Widok od strony powierzchni ($0\bar{1}0$). Położenie zarodki zaznaczono czarnym prostokątem.

Cechą charakterystyczną pokroju kryształów lopezytu wyrosłych w temperaturze wrzenia jest występowanie ścian $(0\bar{1}2)$ (Rys. 2a, 3a, 3b), nieobecnych w pokroju kryształów lopezytu otrzymywanych w temperaturach niższych.



Rys. 3. (a) Sektorowy rozkład inkluzji, (b) topogram trawienia powierzchni $(\bar{1}00)$ ujawniający pasma wzrostu i dyslokacyjne jamki trawienia w różnych sektorach wzrostu. Powierzchnia frontowa: $(\bar{1}00)$.

Rysunki 3a i 3b prezentują przestrzenny rozkład defektów w kryształach lopezytu. Zaobserwować można sektorowy rozkład inkluzji i dyslokacji, zwłaszcza w sektorach (001) , $(00\bar{1})$, $(01\bar{1})$ i $(0\bar{1}1)$. W tych samych sektorach widać intensywne pasma wzrostu (Rys. 3b). Granice sektorów są w tych kryształach dobrze widoczne dzięki załamaniom pasm wzrostu, ale rowki trawienia na tych granicach nie są tworzone.

Kryształy lopezytu w temperaturze wrzenia rosną bardzo szybko, od 0.1 mm/h do 0.5 mm/h, tj. 5-10 razy szybciej niż w temperaturze pokojowej. Otrzymanie centymetrowej wielkości kryształów jest możliwe w ciągu zaledwie kilkunastu godzin.

Literatura

- [1] R. Rodriguez-Clemente, S. Veintemillas-Verduager, F. Rull-Perez, K. Sangwal, Prog. Crystal Growth Charact. **17**(1) (1988) 1.
- [2] W. Sokołowski, K. Wojciechowski, K. Sangwal, R. Rodriguez-Clemente, Cryst. Res. Technol. **19** (1984) 151.
- [3] K. Sangwal, M. Szurgot, J. Crystal Growth **80** (1987) 351.
- [4] M. Szurgot, Rozprawa doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź 1987.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF Li(I) POLYMERS WITH PYRAZINE-2-CARBOXYLATE AND PYRIMIDINE-4-CARBOXYLATE LIGANDS

Wojciech Starosta, Janusz Leciejewicz

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

Poly[μ_2 -aqua- μ_2 -(pyrazine-2-carboxylato)-lithium]

The structure of the title compound $[\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})]_n$ contains a Li(I) ion with a distorted trigonal-bipyramidal coordination environment involving ligand N,O bonding group, with a bridging carboxylato O atom and two aqua O atoms also in a bridging mode. The symmetry related Li(I) ions bridged by a carboxylato O atom and a coordinating aqua O atom form a Li_2O_2 structural unit with a Li-Li distance of 3.052(4) Å which generates molecular ribbons propagating in the c direction. The ribbons are held together by a network of hydrogen bonds in which the coordinated water molecules are donors and the carboxylato O atoms act as acceptors.

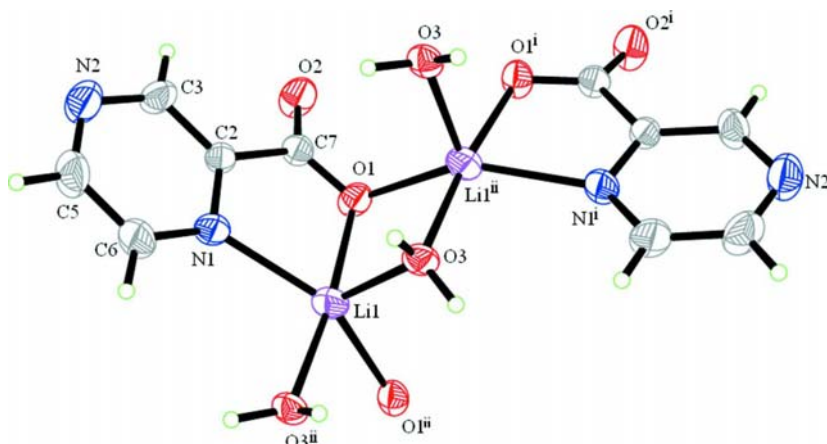


Fig. 1. Two structural units of the title compound with atom labelling scheme and 50% probability displacement ellipsoids. Symmetry code: (i) $-x + 1/2, y, z - 1/2$; (ii) $-x + 1/2, y, z + 1/2$.

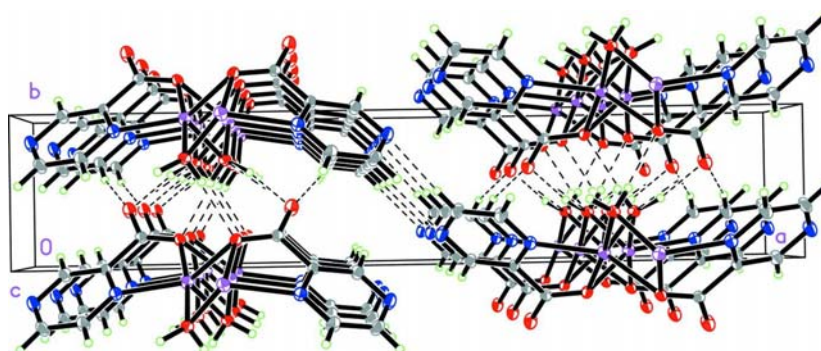


Fig.2. Packing diagram of the structure viewed along the c axis.

A-88

Bis[bis(μ_2 -pyrimidine-4-carboxylato)]-[tetra(aqua-lithium)]

The asymmetric unit of the title compound $[\text{Li}_2(\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ contains symmetry independent: two Li(I) ions, two ligand and two water molecules. They form a dinuclear unit in which the two Li(I) ions are bridged by two carboxylato O atoms, each donated by a different ligand. The dinuclear units related by an inversion center form a tetrameric moiety. One of the Li(I) ions shows a distorted tetrahedral coordination geometry, the other – a distorted trigonal bipyramidal environment. The tetrameric moieties are held together by hydrogen bonds in which coordinated water molecules act as donors, the carboxylato O atoms as acceptors.

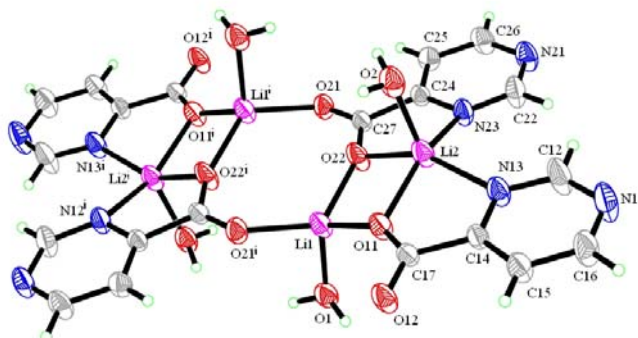


Fig.3. Two structural units of the title compound with atom labelling scheme and 50% probability displacement ellipsoids. Symmetry code: (i) $-x + 1, -y + 1, -z + 1$.

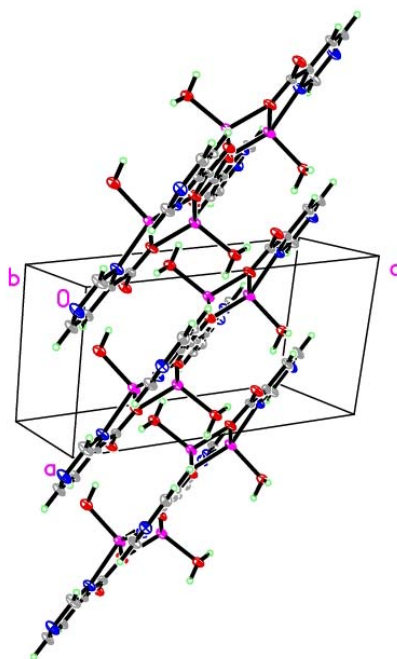


Fig.4. Packing diagram of the structure.

STRUKTURA KOMPLEKSU β -TRYPSYNY BYDLĘCEJ Z NOWYM INHIBITOREM BIAŁKOWYM. BADANIA WSTĘPNE

**Anna Brzuszkiewicz¹, Mirosława Dauter², Zbigniew Dauter², Ewa Brzozowska³,
Tadeusz Wilusz⁴**

¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

²Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute,
Argonne National Laboratory, Argonne, IL 60439, USA

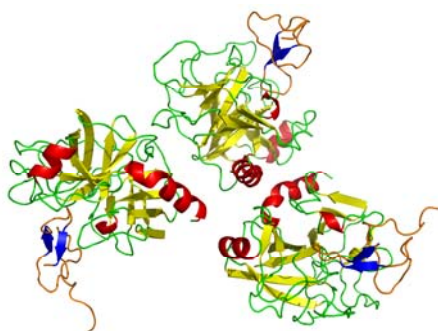
³Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej, PAN,
ul. R. Weigla 12, 53-114, Wrocław

⁴Uniwersytet Wrocławski, Wydział Biotechnologii, ul. Tamka 2, 50-137 Wrocław

Nasiona roślin stanowią bogate źródło inhibitorów proteaz serynowych. Inhibitory te hamują aktywność enzymów proteolitycznych tworząc stechiometryczne kompleksy [1].

Wysoką aktywność antyproteolityczną zaobserwowano w nasionach roślin z rodziny dziwaczkowatych, z których wyizolowano dwa inhibitory o zbliżonych masach cząsteczkowych ~4 kDa [2]. Sekwencja aminokwasowa tych inhibitorów nie wykazuje homologii do jakiegokolwiek z opisanych klas inhibitorów, natomiast jest ona homologiczna do jednej z klas peptydów antybakteryjnych wyizolowanych z roślin dziwaczkowatych [3].

Podjęte dotychczas próby krystalizacji obu inhibitorów w kompleksie z β -trypsyną bydlęcą pozwoliły na ustalenie wstępnych warunków krystalizacyjnych dla jednego z nich. Otrzymane kryształy umożliwiły przeprowadzenie pierwszych eksperymentów dyfrakcyjnych, na podstawie których stwierdzono, że kompleks ten krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1$ a parametry komórki sieciowej wynoszą odpowiednio: $a=48.97$, $b=75.24$, $c=105.49$ Å, $\beta=90.3^\circ$. Wstępny model struktury kompleksu przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Model struktury przestrzennej kompleksu β -trypsyny bydlęcej z nowym inhibitorem wyizolowanym z roślin dziwaczkowatych.

Literatura

- [1] W. Bode, R. Huber, *Biomed. Biochim. Acta*, **50** (1991) 437-446.
- [2] T. Wilusz, informacja prywatna.
- [3] B. P. A. Cammue, M. F. C. De Bolle, F. R. G. Teras, P. Proost, J. Van Damme, S. B. Rees, J. Vanderleyden, W. F. Broekaert, *J. Biol. Chem.* **267** (1992) 2228-2233.

THE LARGEST FUNCTIONALIZED POLYOXOTITANATES TO DATE

Elżbieta Trzop, Jason B. Benedict, Philip Coppens

*SUNY, University at Buffalo, Department of Chemistry,
733 NSc Complex, Buffalo, NY 14260-3000*

Polyoxotitanate (POT) nanoclusters are attractive analogues to the pure-phase TiO₂ polymorphs [1-3]. Moreover their functionalized clusters are used as models for the sensitizer/semiconductors interfaces in dye sensitized solar cells [2,3]. The general formula can be written as Ti_nO_m(OR)_x(L)_y, where OR and L refer to alkoxide groups (methoxides, ethoxides, propoxides, butoxides, etc.) and ligands (typically visible light absorbing molecules), respectively. POT clusters are characterized by different connections of the coordination polyhedra, degree of condensation O/Ti (m/n = k), and coordination number of titanium atoms, as well as, by different coordination modes of the attached ligands. Prior to our work on POT clusters, the crystal structures of Ti₁₇O₂₄(OⁱPr)₂₀ (ⁱPr = isopropoxide) along with Ti₁₈O₂₈H(O^tBu)₁₇ and Ti₁₈O₂₂(OⁿBu)₂₆(acac)₂ (ⁿtBu = n/t-butoxide, acac = acetylacetonate) were the largest Ti/O clusters to date. In 2010, we published, among others, the structure of Ti₂₈O₄₀(O^tBu)₂₀(acac)₁₂, which was the largest POT cluster ever reported to that point [1].

We have recently synthesized a POT cluster with 34 titanium atoms, currently the largest POT cluster synthesized to date. Both the unfunctionalized and the DMABA functionalized form (DMABA = dimethylaminobenzoic acid) have been grown as single crystals suitable for X-ray diffraction. In addition a family of Ti₁₇-oxide cluster functionalized with a series of various carboxylate- and acetylacetonate-linked chromophores will be presented and the binding modes of the adsorbed sensitizers will be discussed [4,5]. Future work will include electronic structure calculations on these functionalized nanoclusters that can be directly compared to spectroscopic measurements which explore size quantization effects and the impact of binding modes on interfacial electron transfer in sensitized semiconductor nanoparticles.

Acknowledgments

This work was funded by the Division of Chemical Sciences, Geosciences, and Biosciences, Office of Basic Energy Sciences of the U.S. Department of Energy through Grant DE-FG02-02ER15372.

References

- [1] J. B. Benedict, R. Freindorf, E. Trzop, J. Cogswell & P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 13669.
- [2] J. B. Benedict & P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 2938.
- [3] R. C. Snoeberger, K. J. Young, J. Tang, L. J. Allen, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, P. Coppens, V. S. Batista & J. B. Benedict, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 8911.
- [4] K. Gigant, A. Rammal & M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 11632.
- [5] J. D. Sokolow, E. Trzop, Y. Chen, J. Tang, J. B. Benedict, P. Coppens, L. J. Allen & R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **000** (2012) 0000.

PLAKATY – SESJA B
POSTERS – SESSION B

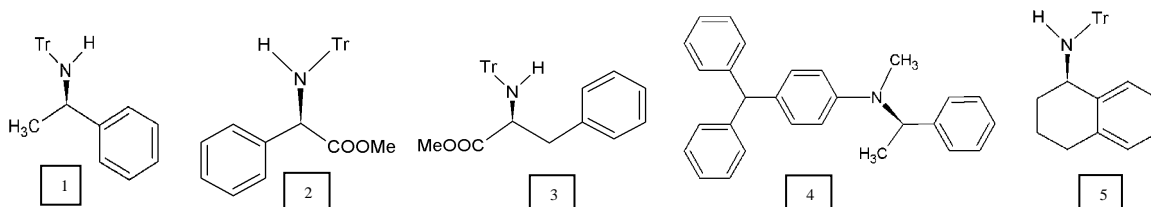
B-1

RENTGENOGRAFICZNE BADANIA CHIRALNYCH N-TRITYLOAMIN

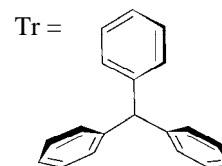
Wioletta Bendzińska, Agnieszka Janiak, Urszula Rychlewska

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

Zbadano struktury krystaliczne wybranych chiralnych *N*-trityloamin. Badania podjęto w celu określenia jak na preferencje konformacyjne cząsteczek wpływa obecność ugrupowania *N*-tritylowego przyłączonego do centrum stereogenicznego, a także w celu określenia charakteru oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych z udziałem aminowego atomu azotu i pierścieni fenylowych.



Nr związku	1	2	3	4	5
Grupa przestrzenna	C_2	$P_{2_1,2_1}$	P_{2_1}	P_{2_1}	P_1
<i>Z</i>	4	4	8	2	2
<i>Z'</i>	1	1	4	1	2



Związki zostały zsyntezowane w Zakładzie Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM kierowanym przez prof. Jacka Gawrońskiego [1]. Do ich otrzymania stosowano substancje enancjomerycznie czyste, przez co otrzymane kryształy są homochiralne.

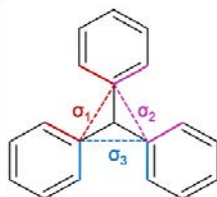
Cechą charakterystyczną grup tritylowych (Tr) jest to, że ich pierścienie fenylowe przyjmują konformację o kształcie śmigła o przybliżonej symetrii C_3 (rys.1). Analiza struktur zdeponowanych w bazie CSD [2] wskazuje, że grupa Tr przyjmuje taką konformację wówczas, gdy do tritylowego atomu węgla jest przyłączony atom wodoru, halogen, hydroksyl lub inny podstawnik o stosunkowo małej objętości. Natomiast znaczne rozbudowanie podstawnika prowadzi do przynajmniej częściowej utraty helikalności przez grupę tritylową.



Rys. 1. Konformacja grupy tritylowej o kształcie śmigła i helikalności *M*.

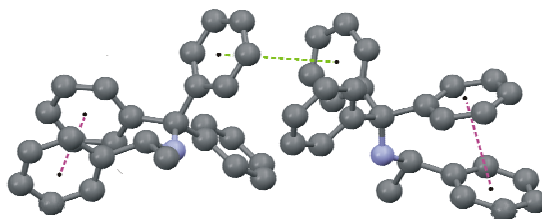
B-1

Celem badań była analiza zgodności przewidzianej struktury cząsteczki z rzeczywistą oraz określenie w jakim stopniu wielkość podstawnika przy grupie Tr i obecność centrum chiralności wpływa na preferencje konformacyjne tej grupy i jej helikalność oraz na konformację cząsteczki. Helikalność grupy Tr określono za pomocą zestawu trzech kątów pseudotorsyjnych σ (rys.2.), którym w zależności od ich znaku plus/minus przypisano odpowiednie symbole *P* lub *M*. Dla konformacji o kształcie śmigła znaki wszystkich trzech kątów torsyjnych są takie same i dlatego jednoznacznie wyznaczają helikalność jako *P* lub *M*. W pozostałych przypadkach helikalność grupy Tr określa przeważający liczebnie symbol *P* lub *M*.



Rys.2. Sposób oznaczania kątów pseudotorsyjnych.

Istnienie korelacji między konfiguracją centrum stereogenicznego a helikalnością grupy Tr potwierdzono dla siedmiu z dziewięciu niezależnych cząsteczek, co wskazuje na możliwość indukcji helikalności przez centrum chiralności. Niewątpliwym wpływem na preferencje konformacyjne cząsteczek zawierających ugrupowanie estrowe (**2** i **3**) wywiera obecność wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego z udziałem drugorzędowej grupy aminowej jako donora i karbonylowego atomu tlenu jako akceptora. Co ciekawe, w żadnym z badanych kryształów drugorzędowa grupa aminowa nie jest zaangażowana w tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych ani też nie tworzy wiązań wewnątrzcząsteczkowych typu NH... π . Niewykluczone, że wśród czynników strukturotwórczych zachowanie odpowiedniej relacji między konfiguracją centrum stereogenicznego a helikalnością grupy Tr przeważa nad możliwością utworzenia słabego wiązania wodorowego typu NH... π . Ilustruje to ograniczenia metody grup funkcyjnych stosowanej przy przewidywaniu struktury kryształów. Obecność w związku **1** podstawnika fenyłowego skutkuje pojawieniem się słabych wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań π ... π pomiędzy tym pierścieniem a jednym z pierścieni fenyłowych grupy Tr (rys. 3). Struktura kryształów stabilizowana jest w głównej mierze przez siły van der Waalsa, jednak obserwuje się również oddziaływania typu C-H... π oraz π ... π (rys. 3).



Rys. 3. Wewnątrz- i międzycząsteczkowe oddziaływania typu π ... π na przykładzie kryształu związku **1**.

Literatura

- [1] J. Ściebura, J. Gawroński, *Chem. Eur. J.*, **17**, (2011), 13138-13141.
- [2] F.H. Allen, *Acta Cryst. B.*, **58** (2002) 389-397

B-2

STRUKTURA KRYSZTALICZNA IZOMORFICZNYCH SOLI $\text{Mn}_4\text{Na}(\text{TPA})_4(\text{THF})_6\text{Cl}_5$ I $\text{Mn}_4\text{K}(\text{TPA})_4(\text{THF})_6\text{Cl}_5$

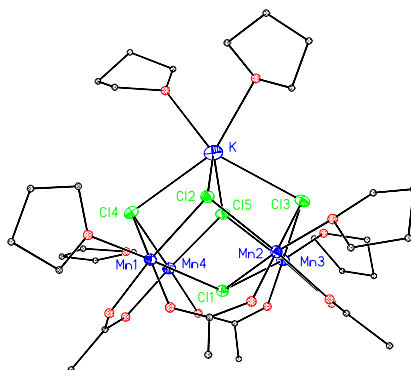
Katarzyna Pawlus, Józef Utko, Tadeusz Lis

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

Dwie różne syntezy kompleksów manganu(II) pozwoliły uzyskać izomorficzne kryształy o wzorach $\text{Mn}_4\text{Na}(\text{TPA})_4(\text{THF})_6\text{Cl}_5$ (1) i $\text{Mn}_4\text{K}(\text{TPA})_4(\text{THF})_6\text{Cl}_5$ (2). Są to pierwsze klasterki manganu(II) o rdzeniu Mn_4Na bądź Mn_4K .

Synteza $\text{Mn}_4\text{Na}(\text{TPA})_4(\text{THF})_6\text{Cl}_5$ polegała na reakcji między metalicznym manganem, kwasem trifenylooctowym (TPAA) i chlorkiem rtęci(II) (zawierającym ok. 1,5% NaCl) w tetrahydrofuranie (THF) i toluenie. Natomiast $\text{Mn}_4\text{K}(\text{TPA})_4(\text{THF})_6\text{Cl}_5$ otrzymano w reakcji trifenylooctanu potasu z chlorkiem manganu(II) w tetrahydrofuranie i toluenie. Obie syntezy prowadzone były na linii próżniowej. Związki wykryły się w układzie jednoskośnym, w typie grup przestrzennych $P2_1/n$. Parametry komórek elementarnych obu kryształów są zbliżone i wynoszą: dla (1) $a=14,434(4)$, $b=28,788(8)$, $c=22,949(6)$ Å, $\beta=98,16(3)^\circ$, $Z=4$, $T=100(2)$ K i dla (2) $a=14,388(4)$, $b=28,901(8)$, $c=23,224(6)$ Å, $\beta=99,04(3)^\circ$, $T=100(2)$ K.

W części asymetrycznej komórki elementarnej znajdują się cztery atomy manganu, pięć atomów chloru, sześć cząsteczek THF oraz cztery reszty TPAA. Ponadto w strukturze (1) obecny jest jeden atom sodu, natomiast struktura (2) zawiera jeden atom potasu. W obu kryształach atomy manganu są sześciokoordynacyjne, a geometria ich sfer koordynacyjnych ma kształt mniej lub bardziej zdeformowanego oktaedru. Każdy atom manganu połączony jest z jedną cząsteczką THF oraz z dwiema resztami TPAA. Oddziałuje także z trzema atomami chloru. Atom chloru Cl1 łączy wszystkie cztery atomy manganu, natomiast pozostałe atomy chloru łączą dwa atomy manganu z atomem sodu (1) lub potasu (2). Zarówno atom sodu jak i potasu posiada L.K. równą sześć. Połączony jest z czterema atomami manganu przez mostkowe atomy chloru oraz z dwiema cząsteczkami THF. Wartości kątów i odległości międzyatomowe wskazują, że wielościan koordynacyjny wokół atomu sodu (1) lub potasu (2) ma kształt zdeformowanego słupa trygonalnego. Struktura (1) stabilizowana jest przez wiązania wodorowe. Donorami protonu są atomy węgla pierścieni fenylowych i cząsteczek THF, a akceptorami atomy tlenu cząsteczek THF. Występuje częściowe nieuporządkowanie atomów węgla i tlenu cząsteczek THF oraz dwóch pierścieni fenylowych. W strukturze (2) wiązania wodorowe nie występują, a nieuporządkowanie występuje tylko w przypadku atomów tlenu i węgla cząsteczek THF.



Rysunek. Struktura krystaliczna $\text{Mn}_4\text{K}(\text{TPA})_4(\text{THF})_6\text{Cl}_5$. Pierścienie fenyłowe oraz atomy wodoru nie zostały uwzględnione na rysunku.

6-CHLORO-2-OXINDOLE: X-RAY AND DFT-CALCULATED STUDY

**Barbara Hachula¹, Piotr Zerzucha¹,
Maria Nowak², Maciej Zubko², Joachim Kusz²**

¹ *Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice*

² *Institute of Physics, University of Silesia, 4 Uniwersytecka Street, 40-007 Katowice*

The structure determination of 6-chloro-2-oxindole is part of a series of structure determinations of indole derivatives [1,2]. There is a considerable chemical interest in the development of oxindole derivatives because the heterocyclic ring of oxindole (indolin-2-one) is the basic nucleus of a number of alkaloids and of many natural and synthetic compounds exhibiting biological and pharmacological activity [2].

The molecule of 6-chloroindolin-2-one is almost planar with a dihedral angle of 1.13(9)° between the planes of the constituent pyrrolidine and benzene rings. Centrosymmetric dimers are formed in the crystal structure by N—H···O hydrogen bonds and these dimers are additionally linked by Cl···Cl and C—H···O interactions (Fig. 1).

Density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31 G(d,p) level of theory were used to optimize the molecular structure and the geometry was best reproduced by optimization of two interacting molecules. The bond orders in the molecule, estimated using the natural bond orbitals (NBO) formalism, are consistent with the observed bond lengths. In particular, the contribution of the lone pair of electrons on the N atom to the N—C bond in the N—C=O group is revealed [2].

In this work the crystal structure of 6-chloro-2-oxindole is compared with the structure of three polymorphs of oxindole [3].

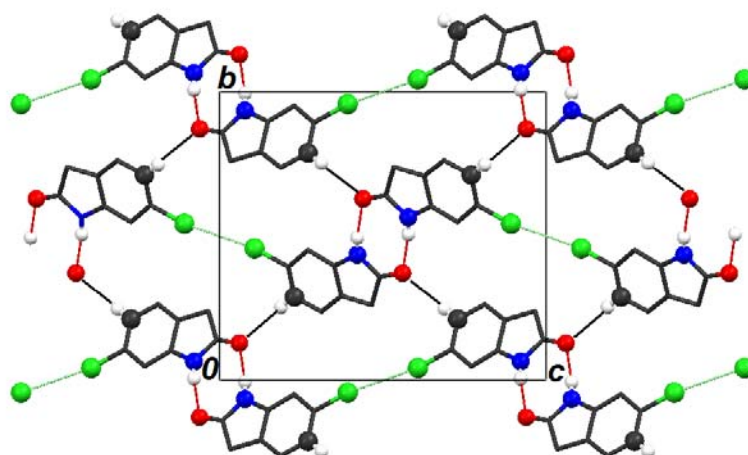


Fig. 1. The molecular packing, viewed along the *a* axis, showing dimers formed by N—H···O hydrogen bonds (red lines), linked by C—H···O (black lines) and Cl···Cl interactions (green lines). H atoms not involved in hydrogen bonding have been omitted.

Reference

- [1] B. Hachula, A. Pyzik, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. C*, **64** (2008), o398.
- [2] B. Hachula, P. Zerzucha, M. Zubko, J. Kusz, *Acta Cryst. C*, **67** (2011), o413.
- [3] H. T. Flakus, B. Hachula, *J. Phys. Chem. A*, **115** (2011), 12150.

B-4

CRYSTAL STRUCTURE OF TETRA(2-ISOPROPYLPHENOXY) SILANE

Agnieszka Jabłońska^a, Krzysztof Ejsmont^b and Anna Dołęga^a

^a Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, *e-mail: anndoleg@pg.gda.pl

^b Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole

Alkoxysilanes are produced for diverse purposes such as sol-gel processes, surface modification, protection of hydroxy groups and others. The industrial method of synthesis is based on the reaction of a chlorosilane with an alcohol [1]. In our laboratory a different method of synthesis of organoxysilicon compounds was developed - in the reaction of silicon disulfide with alcohols and phenols several types of orthosilicic acid derivatives were obtained [2].

Recently we have studied the influence of the number and size of alkyl groups on the outcome of the reactions between silicon sulfide and 2- or 2,6-substituted phenols. In the reactions of 2,6-substituted phenols with silicon disulfide silanethiols [2,3] and tetrakis(2,6-diisopropylphenoxy)cyclodisilthiane were obtained (Fig. 1) whereas the reaction of 2-isopropylphenol with silicon disulfide lead to the formation of the title compound with a very high, almost quantitative yield (~90%).

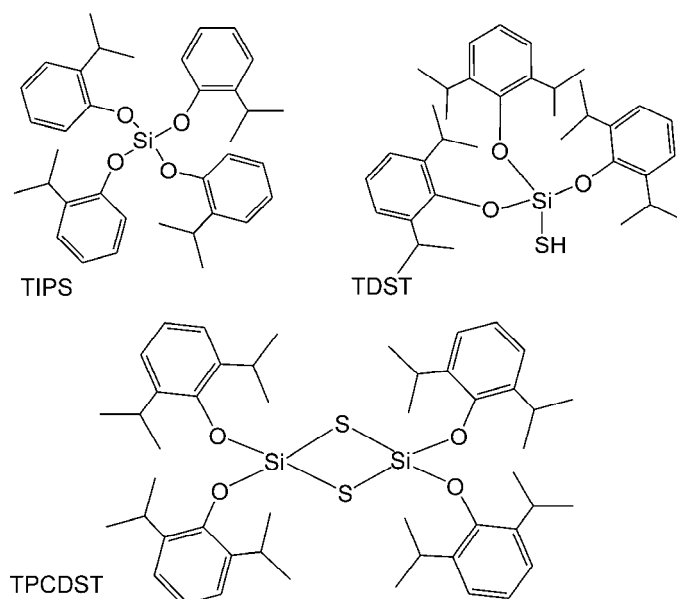


Fig. 1 Selected products of the reaction of SiS_2 with phenols:
TIPS - tetra(2-isopropylphenoxy)silane; TDST - tris(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiol;
TPCDST - tetrakis(2,6-diisopropylphenoxy)cyclodisilthiane

Tetra(2-isopropylphenoxy)silane (TIPS) crystallizes at -18°C from n-hexane as colourless prisms with monoclinic symmetry (space group $P2_1/n$, $Z=4$, $a=16.1798(3)$ Å, $b=8.52100(10)$ Å, $c=23.3860(4)$ Å, $\beta=95.827(2)^\circ$, $T=150$ K). The molecular structure of TIPS is presented in Fig. 2. The compound exhibits a typical tetrahedral coordination

B-4

sphere at the Si-atom. The small distortion of the tetrahedron, with angles ranging from $107.78(5)^\circ$ to $111.59(5)^\circ$, is introduced by the intramolecular CH $\cdots\pi$ interactions between the aromatic rings and the alkyl substituents of their interacting partners. As the result of these interactions two pairs of aryloxy groups in the nearly parallel conformation can be distinguished within the molecule. The Si–O bond lengths are in the expected range for tetracoordinate silicon compounds [4,5].

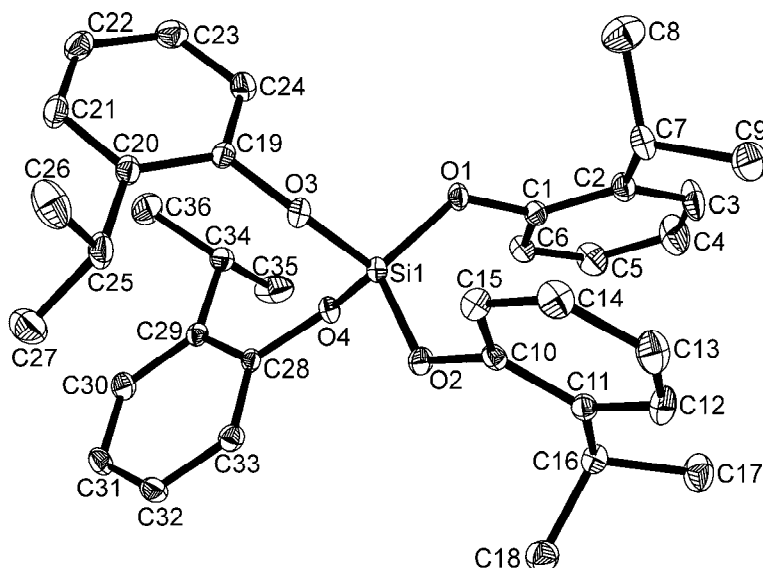


Fig. 2 Molecular structure of TIPS with the labeling scheme (hydrogen atoms are omitted). Thermal ellipsoids drawn at 30% probability level. Important bond lengths [Å]: Si1–O1 1.6150(10), Si1–O2 1.6186(10), Si1–O3 1.6150(9), Si1–O4 1.6160(10), Important angles [°]: O1–Si1–O2 111.46(5), O1–Si1–O3 107.78(5), O1–Si1–O4 109.56(5), O2–Si1–O3 108.57(5), O2–Si1–O4 107.91(5), O3–Si1–O4 111.59(5).

Acknowledgement: Financial support of Polish National Science Centre, Grant No N N204 511639

References

- [1] R. Wakabayashi, Y. Sugiura, T. Shibue, K. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 10708.
- [2] A. Dołęga, W. Marynowski, K. Baranowska, M. Śmiechowski, J. Stangret, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 836 and references cited therein.
- [3] W. Marynowski, T. Klucznik, K. Baranowska, A. Dołęga, W. Wojnowski, *Z. anorg. allg. Chem.* **636** (2010) 685 and references cited therein.
- [4] D. Gerlach, J. Wagler, *Inorg. Chem. Commun.* **10** (2007) 952.
- [5] N.W. Mitzel, A.J. Blake, D.W.H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 4143.

STRUKTURY KRystaliczne MODELOWYCH ZWIĄZKÓW AZOWYCH WYKORZYSTYWANYCH DO ZNAKOWANIA PEPTYDÓW

Agata Arendt, Hubert Bartosz-Bechowski, Tadeusz Lis

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
agata.arendt@chem.uni.wroc.pl

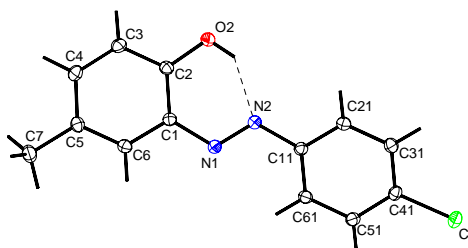
Barwniki azowe znalazły zastosowanie w medycynie, w naukach biologicznych i chemicznych. Mogą być używane do znakowania peptydów, określania aktywności enzymów, detekcji wpływu leków na dany organizm, diagnozowania chorób, analiz immunologicznych, a także w terapii przeciwnowotworowej [1]. Peptydy znakowane azo-aldehydami i azo-ketonami są potencjalnymi inhibitorami α -chymotrypsyny [2, 3]. Metodami krystalograficznymi określono strukturę trzech związków:

2-[(E)-(4-bromofenylo)diazenylo]-4-metylofenolu (p-Br+p-cr),
2-[(E)-(4-chlorofenylo)diazenylo]-4-metylofenolu (p-Cl+p-cr)
4-metylo-2-[(E)-(2-nitrofenylo)diazenylo] fenolu (o-NO₂+p-cr).

Molekuły tych związków zbudowane są z dwóch pierścieni aromatycznych połączonych mostkiem azowym, którego długość ok. 1,27 Å jest charakterystyczna dla wiązania podwójnego. Wiązania pomiędzy atomami azotu oraz atomami węgla z pierścieni aromatycznych mają długości typowe dla wiązania pojedynczego: N1-C1 (ok. 1,40 Å), N2-C11 (ok. 1,42 Å).

Cząsteczki badanych barwników azowych mają konfigurację trans. Pierścienie ułożone są prawie koplanarnie, skręcone są względem siebie o kąt rzędu dziesiątych części stopnia. Struktury krystaliczne stabilizowane są przez międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe (O-H...N).

Związki p-Br+p-cr oraz p-Cl+p-cr wykryły w układzie jednoskośnym w typie grup przestrzennych P₂₁/c, a związek o-NO₂+p-cr w układzie rombowym w typie grup przestrzennych Pbc_a.



Rys. Struktura molekularna 2-[(E)-(4-chlorofenylo)diazenylo]-4-metylofenolu z uwzględnieniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego O2-H2...N2

Literatura

- [1] J. Kapuscinski, *Interactions of nucleic acids with fluorescent dyes: spectral properties of condensed complexes*, J. Histochem. Cytochem., **38** (1990), 1323.
- [2] A.R. Katrizky, Q. Chen, S. R. Tala, *Convenient and Efficient Preparations of Azodye-Labeled Peptides*, Chem Biol Drug Des, 73 (2009), 611.
- [3] D Pearson, A.D. Abell, *Photoswitch inhibitors of α -chymotrypsin-increased substitution and peptidic character in peptidomimetic boronate esters*, Org Biomol Chem 4 (2006), 3618.

CRYSTAL STRUCTURE AND DFT CALCULATIONS FOR 2-METHYLIMIDAZOLE

Barbara Hachula¹, Piotr Zerzucha¹, Maria Nowak², Joachim Kusz²

¹ Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice

² Institute of Physics, University of Silesia, 4 Uniwersytecka Street, 40-007 Katowice

2-Methylimidazole is a simple nitrogen-containing heterocyclic compound that is widely used as chemical intermediate in the manufacture of pharmaceuticals, photographic and photothermographic chemicals, dyes and pigments, agricultural chemicals and rubber [1].

The molecule of 2-methylimidazole is approximately planar. The maximum deviation from the least-squares imidazole plane, calculated for all non-H atoms, is 0.006(2)Å. N–H···N hydrogen bonds link the molecules together, forming infinite chains running approximately along the *c* axis. Two chains, which are almost antiparallel to each other, pass through each unit cell. The dihedral angle between the mean planes of molecules forming these intersecting chains is 76.90(4)°. The result of molecular packing of 2-methylimidazole molecules in crystal structure is the lack of π – π interactions which are typical for imidazole derivatives. No evidence was found for disorder of the hydrogen-bonding proton between the atoms N1 and N3 [1].

In the presented work there are shown the results of density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31 G(d,p) level of theory.

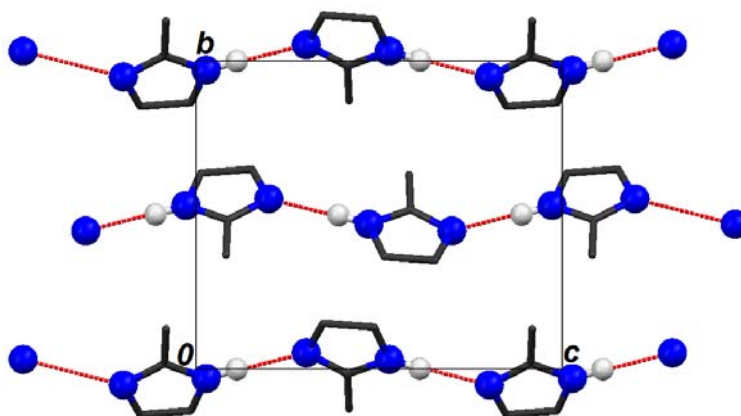


Fig. 1. The part of molecular framework of the title compound, viewed along the *a* axis. The red lines indicate the hydrogen-bonding interactions. For the sake of clarity, all H atoms bonded to C atoms were omitted.

Reference

[1] B. Hachula, M. Nowak, J. Kusz, *J. Chem. Crystallogr.* **40** (2010) 201.

STRUKTURY KRystaliczne silnie luminezującego kompleksu Os(II) oraz jego prekursora

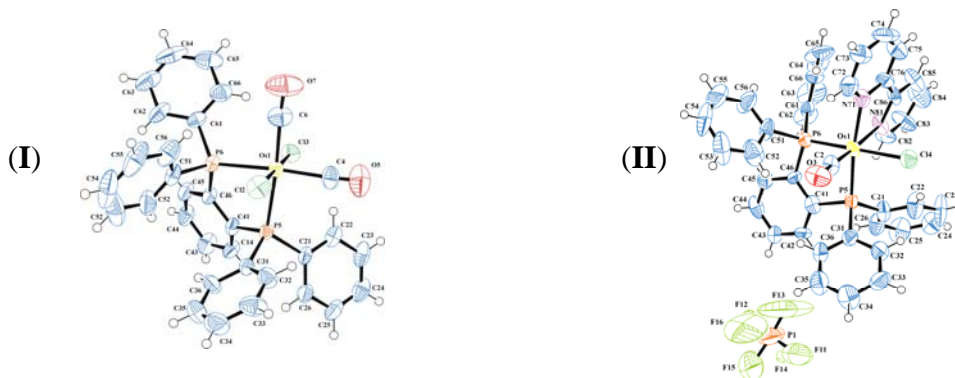
**Waldemar Wysocki, Anna Kamecka, Andrzej Kapturkiewicz
i Zbigniew Karczmarzyk**

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

W ostatnich latach odnotowuje się wzrost zainteresowania luminezującymi związkami kompleksowymi metali przejściowych. Jest to związane z szerokim zakresem ich potencjalnych zastosowań, do których należą m.in. urządzenia elektroluminescencyjne, luminescencyjne sondy biologiczne, czy ogniwa fotoelektryczne [1, 2]. Wśród luminezujących kompleksów jonów d^6 istotne znaczenie mają kompleksy Os(II) zawierające w sferze koordynacyjnej ligandy takie jak tlenek węgla oraz dwukleszczowe fosfiny.

Prezentowane w tym komunikacie kompleksy są rezultatem naszych badań nad możliwością otrzymywania silnie luminezujących kompleksów osmu (II) z wykorzystaniem w tym celu prekursorów powstających w wyniku reakcji K_2OsCl_6 z 1,2-bis(difenylofosfino)benzenem. Przeprowadzone badania rentgenowskie potwierdziły, że w reakcji tej otrzymuje się prekursor $Os(P\cap P)(CO)_2Cl_2$ (**I**), który różni się zasadniczo od opisanego wcześniej w literaturze związku $Os(P\cap P)(P\cap PO)(CO)Cl_2$, powstającego w wyniku analogicznej reakcji K_2OsCl_6 z 1,2-bis(difenylofosfino)etanem [3].

Badając reakcję otrzymanego prekursora (**I**) z 2,2-bipirydylem otrzymano silnie luminezujący kationowy kompleks typu $Os(P\cap P)(N\cap N)(CO)Cl^+$ (**II**), który jest analogiczny do kompleksów powstających w reakcji $Os(P\cap P)(P\cap PO)(CO)Cl_2$ z 1,10-fenantroliną i jej pochodnymi.



Dane krystalograficzne:

Związek (**I**): $C_{32}H_{24}Cl_2O_2P_2Os$, $M_r = 763.58$, układ jednoskośny, $P2_1/n$, $a = 17.098$ (3) Å, $b = 11.011$ (2) Å, $c = 17.653$ (4) Å, $\beta = V = 2974.5$ (2) Å³, $Z = 4$, $D_x = 1.705$ gcm⁻³, $\mu = 4.602$ mm⁻¹, *MoKa*, 116.49 (3), $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 296$ (2) K, $R = 0.0544$ dla 4136 refleksów.

Związek (**II**): $C_{41}H_{32}N_2OP_2Os$, PF_6 , $M_r = 974.24$, układ rombowy, $Pbca$, $a = 18.418$ (4) Å, $b = 14.676$ (3) Å, $c = 29.805$ (6) Å, $V = 8056$ (3) Å³, $Z = 8$, $D_x = 1.607$ gcm⁻³, $\mu = 3.407$ mm⁻¹, *MoKa*, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 296$ (2) K, $R = 0.0730$ dla 2781 refleksów.

Literatura

- [1] Pi-Tai Chou, Y. Chi, *Chem. Eur. J.*, **13** (2007) 380.
- [2] D. Kumaresan, K. Shankar, S.Vaidya, R.H. Schmehl, *Top Curr. Chem.*, **281** (2007) 101.
- [3] S. Anastasova, A.Kapturkiewicz, J. Nowacki, *Inorg. Chem. Commun.*, **8** (2005) 1177.

B-8

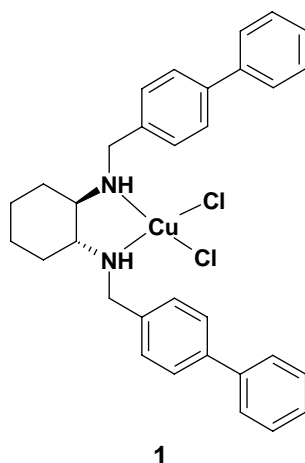
CHIRALNE KOMPLEKSY Cu(II) JAKO ASYMETRYCZNE KATALIZATORY ENANCJOSELEKTYWNEJ REAKCJI ALDOLOWEJ

Przemysław Kalicki,^a Zofia Urbanczyk-Lipkowska,^a Koichi Tanaka^b

^a *Instytut Chemii Organicznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa,*

^b *Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering & High-Tech Research Centre, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan.*

Reakcja aldolowa stanowi jedną z najważniejszych metod tworzenia wiązania węgiel - węgiel. Przeprowadzenie jej w wersji stereoselektywnej wymaga użycia chiralnego katalizatora np. małej cząsteczki organicznej (organokatalizatora), bądź też kompleksów metali przejściowych (np. Zn, Cu) i kompleksów metali ziem rzadkich (np. Sc, Y) z chiralnymi ligandami. W laboratorium prof. K. Tanaki prowadzone są prace nad optymalizacją struktury chiralnych soli Cu(II), w których elementem wprowadzającym chiralność są ligandy zawierające bifenyl lub binafetyl w celu wykorzystania ich w enancjoselektywnych reakcjach organicznych jako katalizatorów.



W komunikacie dyskutowane będą struktury związku **1** w formie racemicznej i optycznie czynnej oraz struktura ich kryształów z punktu widzenia ich przydatności jako katalizatorów w enancjoselektywnej reakcji aldolowej.

**ISOMORPHISM AS EXPLAINED BY AN ACCURATE HIGH
RESOLUTION DIFFRACTION EXPERIMENT**

Agnieszka Poulain (Paul)^{1,2}, **Maria Markovets**², **Maciej Kubicki**¹,
Claude Lecomte²

¹ *Department of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Poland*

² *Lorraine University, CRM2, Institut Jean Barriol, France*

e-mail: agapaul@amu.edu.pl

The standard resolution crystal structure of 1-(4'-chlorophenyl)-2-methyl-4-nitro-5-cyano-1H-imidazole was determined some time ago [1] in the monoclinic $P2_1/n$ space group. In the course of our high resolution studies of the electron density distribution in the crystal structures of 4-nitroimidazole derivatives we obtained a polymorph that crystallizes in the same space group but with different unit cell parameters, that are very close to the ones of 1-phenyl-2-methyl-4-nitro-5-cyano-1H-imidazole [2] and in fact these two structures are isomorphic. The reason of different crystal packing of these two polymorphs may be the bromine 'contamination' (about 2.5%) that replaces the cyano group and probably changes the priority of interactions, forming a solid organic solution. The multipolar parameters for the disordered fragment were transferred from known structures, the MoPro program suite [3] with implemented Hansen-Coppens formalism [4] was used for modeling the deformation charge density and the topological analysis was performed based on Atoms-in-Molecule approach [5].

References

- [1] Kubicki, M. Acta Cryst. (2004), C60, o255-o257.
- [2] Paul, A.; Kubicki, M.; Kubas, A.; Jelsch, C.; Fink, K.; Lecomte C. J. Phys. Chem. A (2011), 115, 12941–12952.
- [3] Jelsch, C., Guillot, B., Lagoutte, A. & Lecomte, C. (2005). J. Appl. Cryst. 38, 38-54.
- [4] Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). Acta Cryst. A34, 909–921.
- [5] R.F.W. Bader 1990. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Oxford University Press.

SOLID-STATE TEMPERATURE-DEPENDENT CHAIR – SKEW CONFORMATIONAL CHANGES IN AN AMMONIUM SALT OF A CYCLIC PHOSPHATE – $(\text{NH}_4)[(\text{MeO})_2\text{cDHAP}]$

Katarzyna Ślepokura

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50–383 Wrocław
e-mail: katarzyna.slepokura@chem.uni.wroc.pl; slep@o2.pl

Six-membered cyclic phosphate esters are constituents of a number of biologically important molecules, such as 3':5'-cyclic nucleotides, e.g. cAMP. On the other hand, small cyclic phosphates occurring in living organisms began to attract attention when their biological activity as signalling molecules was suggested [1].

Cyclic phosphates of small compounds in general exist in chair conformation in solid state. Skew or boat conformation is not observed in these compounds containing the tetra-bonded phosphorus atom. However, solution studies on cyclic nucleotides have shown that skew conformation may be important in cellular media [2].

Several crystal structures of 1,3-cyclic dihydroxyacetone phosphate dimethyl acetal, $(\text{MeO})_2\text{cDHAP}$ (Fig. 1), in the form of different salts, as well as the free acid, have been recently reported [3,4]. Among them also the structure of the ammonium salt $(\text{NH}_4)[(\text{MeO})_2\text{cDHAP}]$ at 240(2) K has been published [3], showing the disordered anion existing in two conformations, 76% of which was the skew conformation.

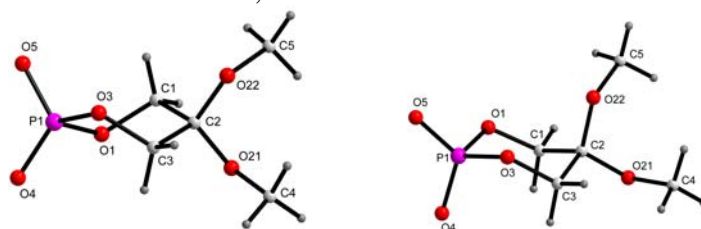


Fig. 1. Skew (left) and chair (right) conformation of $[(\text{MeO})_2\text{cDHAP}]^-$ anion.

Now the full structural analysis of $(\text{NH}_4)[(\text{MeO})_2\text{cDHAP}]$ is presented, revealing different forms of the crystal at different temperatures: triclinic phase **I** (at 290(2) K), monoclinic phase **II** (at 205(2) K) and triclinic phase **III** at 100(2) K. Both phase transitions [at 230 K/285 K (**I**→**II**) and 160 K/190 K (**II**→**III**) for cooling/heating] are accompanied by the change of ring conformations in $[(\text{MeO})_2\text{cDHAP}]^-$ anions (Table).

	phase I; $T = 290(2)$ K	phase II; $T = 205(2)$ K	phase III; $T = 100(2)$ K
	triclinic; $P\bar{1}$	monoclinic; $P2_1/a$	triclinic; $P\bar{1}$
a, b, c (Å);	11.867(4), 14.212(5), 18.249(6);	11.388(5), 6.860(3), 12.212(5);	11.330(5), 20.480(7), 25.353(9);
α, β, γ (°);	72.96(3), 87.02(3), 86.38(3);	97.84(3);	105.59(3), 97.51(3), 90.18(3);
V (Å ³); Z	2935.0(17); 12	945.1(7); 4	5613.2(3); 24
$C : S$	63 : 37 (chair excess)	23 : 77 (skew excess)	33 : 67 (skew excess)

References

- [1] M. Shinitzky, R. Haimovitz, M. Nemas, N. Cahana, R. Mamillapalli, R. Seger, *Eur. J. Biochem.* **267** (2000), 2547.
- [2] K. A. Nelson, W. G. Bentrude, W. N. Setzer, J. P. Hutchinson, *J. Am. Chem. Soc.*, **109** (1987), 4058.
- [3] K. Ślepokura, *Carbohydr. Res.*, **343** (2008), 113.
- [4] K. Ślepokura, I. Mitaszewska, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **C67** (2011), o161.

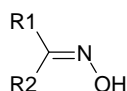
B-11

STRUKTURA KRystaliczna kompleksów kobaltu z oksyMEM benzoiny oraz 2-izonitrozoacetofenonEM

Agata Piaskowska, Wojciech Nitek

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

Bardzo interesującą grupą związków organicznych z punktu widzenia inżynierii krystalicznej są hydroksyliminy nazywane oksymami.



Grupa oksymowa jest ligandem ambidentnym, co oznacza, że donorem pary elektronowej może być zarówno atom azotu, jak i atom tlenu. Dzięki temu ligandy oksymowe mogą wiązać jon centralny na wiele sposobów.

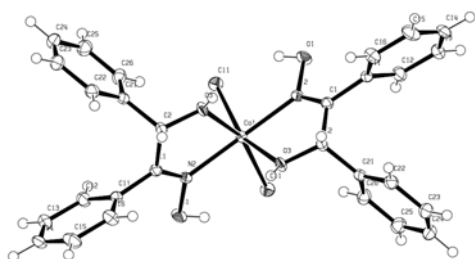
W ramach prac badawczych nad oksymami i ich kompleksami uzyskano między innymi kompleksy kobaltu z oksyMEM benzoiny (**1**) oraz 2-izonitrozoacetofenonEM (**2**), których struktury krystaliczne pragniemy przedstawić.

Dane dyfrakcyjne dla kryształów obydwu związków zostały zmierzone na dyfraktometrze czterokołowym KappaCCD przy użyciu promieniowania o długości fali 0.71073 Å (Mo K α) w temperaturze 130 K.

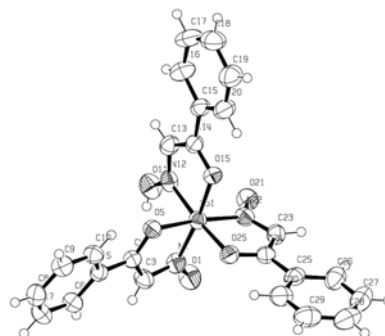
Cząsteczka kompleksu **1** składa się z jednostki asymetrycznej podwojonej w wyniku działania osi dwukrotnej równoległej do kierunku [010], przechodzącej przez atom Co1. W cząsteczce, którą opisuje wzór sumaryczny [Co(L)₂Cl₂] obecne są dwa chelatowe ligandy L oksymu benzoiny, dwa ligandy chlorkowe Cl⁻ oraz jon centralny Co²⁺.

Jednostka asymetryczna komórki elementarnej kryształu związku **2** składa się z cząsteczki kompleksu [Co(LH)(L)₂] utworzonego przez jon centralny Co²⁺ otoczony przez trzy bidentne zdeprotonowane ligandy L 2-izonitrozoacetofenonu i jeden ligand LH, który zachował swój proton.

Rysunki poniżej przedstawiają projekcje cząsteczek omawianych kompleksów z elipsoidami przemieszczeń atomowych na poziomie 30% prawdopodobieństwa.



1



2

WPLYW SURFAKTANTÓW DIKATIONOWYCH NA STRUKTURĘ I DYNAMIKĘ KONFORMACYJNĄ POCHODNEJ FOSFATYDYLOCHOLINY (DPPC)

W. Kida, Z. Pietralik, M. Kozak

*Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki Uniwersytetu im. Adama
Mickiewicza w Poznaniu, Umultowska 85, 61-614 Poznań,*

Dipalmitylofosfatydylocholina (DPPC) jest fosfolipidem zaliczanym do grupy lipidów wchodzących w skład dwuwarstwy lipidowej, będącej podstawowym składnikiem błon komórkowych. Surfaktanty dikationowe (gemini) to związki silnie oddziałujące z fosfolipidami, indukujące zmiany strukturalne, a tym samym wpływające na własności błon komórkowych[1-2].

Przeprowadzone badania miały na celu zbadanie wpływu różnych stężeń czwartorzędowych soli bisimidazoliowych na strukturę i stabilność wodnego roztworu dipalmitylofosfatydylocholiny (DPPC). Prezentowane dane zebrane zostały w laboratorium synchrotronowym MAX-lab w Lund (Szwecja) na linii I911-4. Badania przeprowadzono w zakresie temperaturowym 10 °C - 45 °C przy użyciu promieniowania synchrotronowego o długości fali ($\lambda=0.091$ nm) padającej na detektor MarCCD 165mm. Odległość od próbki do detektora wynosiła 1,9 m co pozwoliło rejestrować dane w zakresie wektora rozpraszania $0.05 < s < 4.81 \text{ nm}^{-1}$. Opracowanie wyników odbywało się za pomocą oprogramowania PRIMUS [3].

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić iż dodanie badanych surfaktantów typu gemini do fosfolipidów skutkuje rozbiciem fazy lamelarniej charakterystycznej dla fosfolipidów takich jak DPPC oraz przy dalszym wzroście stężenia surfaktantu skutkować może utworzeniem się fazy micelarniej. Dodatek surfaktantu obniża również temperaturę głównego przejścia fazowego.

Niniejsze badania uzyskały wsparcie finansowe w ramach projektu NCN (UMO-2011/01/B/ST5/00846)

References

- [1] Moulik, S. P., *Current Science.*, 1996, **71**, 368–376.
- [2] P. Tyagi, R. Tyagi, *Tenside Surfactants Detergents* **46** (2009) 373-382.
- [3] P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun, *J. Appl. Crystallogr.* **36** (2003) 1277-1282.

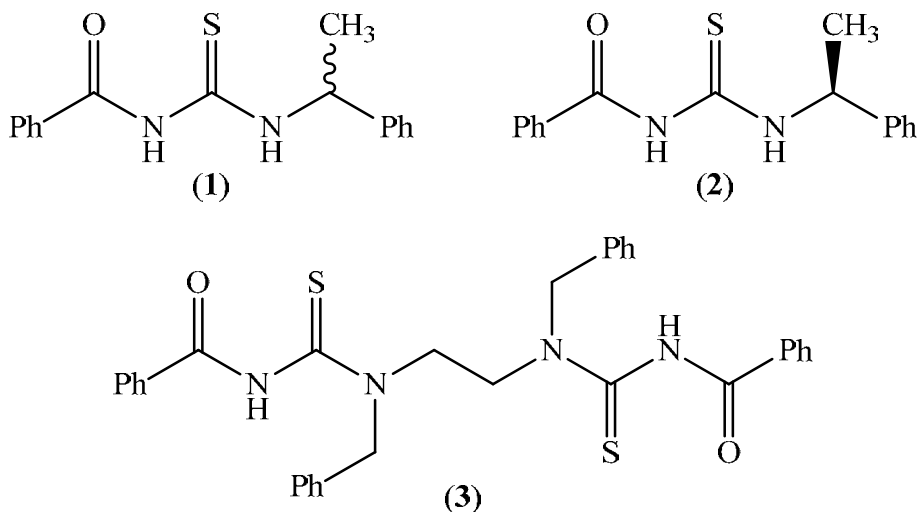
B-13

CRYSTAL STRUCTURES OF NEW *N*-BENZOYLTHIOUREAS

Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki, Barbara Becker

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

Derivatives of *N*-benzoylthiourea can be readily prepared by the reaction of primary and secondary amines with benzoyl isothiocyanate (which has to be prepared first by reaction of benzoyl chloride with thiocyanate salt) [1]. Racemic (*RS*)-*N*-benzoyl-*N'*-(1-phenylethyl)thiourea (**1**), chiral (*S*)-*N*-benzoyl-*N'*-(1-phenylethyl)thiourea (**2**) and ethylenebis(3-benzoyl-1-benzylthiourea) (**3**), were synthesized this way [2, 3]. Chemical structure diagrams are presented below.



In the structures of **1** and **2**, as in majority of *N*-benzoylthioureas obtained from primary amines, there is an intramolecular N–H···O hydrogen bond. Its S(6) bonding pattern [4] fixes the positions of C=S and C=O groups resulting in absolute value of improper SCCO dihedral angle greater than 175° and thus common antiperiplanar conformation. The secondary amine derivative **3** lacks the intramolecular N–H···O hydrogen bond and its structure with the improper SCCO angle of about 63° shows rarely observed synclinal conformation.

Thiourea **1** forms centrosymmetric dimers and crystalizes in *C2/c* space group. This is, obviously, not allowed in the case of optically pure **2** – the compound crystalizes in *P2₁2₁2₁* space group. What more, different crystal packing is accompanied by a slightly different molecular conformation.

Acknowledgment

Financial support from the Polish Ministry of Science and Higher Education (grant N N204 543339).

References

- [1] I. B. Douglass, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 719-721.
- [2] A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker, *Acta Cryst. E* **68** (2012) o619-o620.
- [3] A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker, *Tetrahedron: Asymmetry* (2012) submitted.
- [4] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120-126.

CRYSTAL STRUCTURES OF COMPLEXES FORMED BY COPPER(I) HALIDES WITH THIOACETAMIDE

Andrzej Okuniewski, Barbara Becker

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

Crystal structure of tetrakis(thioacetamide-κS)-copper(I) chloride has been reported in 1962 [1], however it was of poor quality ($R = 9\%$, hydrogen atoms not refined). During our research we have determined structures of $[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{X}$ complexes, where $\text{X} = \text{Cl}$, Br and $\text{ta} = \text{thioacetamide}$. Both compounds are isostructural and crystallize in tetragonal $I4$ space group (see Tab. 1 and Fig. 1).

Tab. 1. Comparison of crystal parameters of $[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{X}$ complexes.

	$[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{Cl}$ [1]	$[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{Cl}$	$[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{Br}$
T, K	298	150	150
$a, \text{Å}$	12.449	12.3611	12.5212
$c, \text{Å}$	5.469	5.4338	5.4895
$R, \%$	~9	3.10	2.97

In both complexes Cu(I) is located in the center of slightly distorted tetrahedron defined by sulfur atoms (there is 4-fold rotoinversion symmetry). Halide ion is an acceptor of four $\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}$ hydrogen bonds. Their geometry also exhibits bisfenoidal 4 symmetry.

The cores of all thioacetamide molecules are generally flat (absolute values of CSNC improper dihedral angles $< 1^\circ$). Lengths of Cu-S bonds approximate to *ca.* 2.348 Å. Hydrogen bonds parameters are given in Tab. 2.

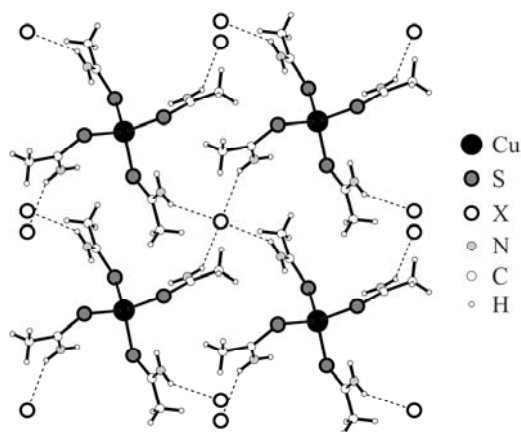


Fig. 1. General structure of $[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{X}$ complexes.

Tab. 2. Parameters of hydrogen bonds found in $[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{X}$ complexes.

	$[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{Cl}$ [1]	$[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{Cl}$	$[\text{Cu}(\text{ta})_4]\text{Br}$
$\text{N}-\text{H}, \text{Å}$	—	0.88	0.88
$\text{H}\cdots\text{X}, \text{Å}$	—	2.445	2.609
$\text{N}\cdots\text{X}, \text{Å}$	3.221	3.193	3.320
$\text{N}-\text{H}\cdots\text{X}^\circ$	—	143	140

Acknowledgment

Financial support from the Polish Ministry of Science and Higher Education (grants: N N204 543339 and N N204 150237.).

References

[1] M. R. Truter, K. W. Rutherford, *J. Chem. Soc.* (1962) 1748-1756.

ON THE REFINEMENT OF ROUTINE SINGLE CRYSTAL X-RAY DATA ONLY TO MIMIC SINGLE CRYSTAL NEUTRON STRUCTURAL RESULTS

W. Fabiola Sanjuán Szklarz, A. Hoser, K. Woźniak

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

In the case of organic compounds single crystal neutron diffraction is a source of reliable structural data particularly hydrogen atom positions and their ADPs. In consequence, neutron geometry of organic molecules is usually more reliable than single crystal X-ray diffraction structural data, although no doubt this is the X-ray diffraction technique which is by far the most popular among crystallographers to acquire structural information.

One can ask then a question whether it is possible to refine single crystal X-ray diffraction data only in such a way as to mimic the geometry of molecules obtained from single crystal neutron diffraction experiments.

In this contribution will present results of our analysis focused on comparison of structural neutron and X-ray results obtained for a series of five crystals of model compounds of increasing complexity and quality of data.

For each crystal, we have performed series of refinements as a function of resolution ($\sin \theta/\lambda$, in fact as a function of diffraction 2θ angle) using the neutron structural results as the reference ones. Will present a number of dependences of different parameters characterising the quality of X-ray data sets and average differences between particular neutron and X-ray structural parameters on 2θ diffraction angle. The results obtained influence understanding of benchmarks commonly accepted by IUCr and used in different checkcif programs, in particular 2θ limit equal to 50° for the MoK α X-ray radiation. One example of such a dependence is shown in figure below.

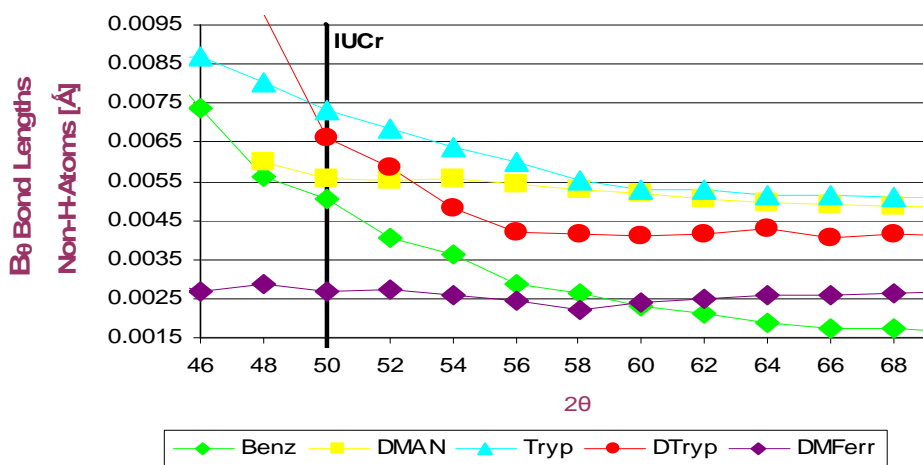


Fig. 1. Average differences between the neutron and X-ray bond lengths for the non-H-atoms obtained for a series of model compounds as a function of diffraction 2θ angle.

B-16

THE STRUCTURE AND THERMAL BEHAVIOUR OF ALKALI METAL COORDINATION COMPOUNDS WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

Ewelina Czubacka, Rafał Kruszyński

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

The alkali metal ions play important roles in biological systems, for example they incorporate into important biological molecules such as enzymes, proteins and peptides, nucleotides and membrane lipids [1,2,3,4]. The coordination chemistry of alkali metal cations and their interactions with ligands have been widely studied in the past years [5] including the chemistry of molecular clusters [6] or macrocyclic compounds [7]. Many of the obtained compounds have potential applications in biological, inorganic and synthetic chemistry [8] and in biotechnology [9]. The coordination chemistry of cations such as Li^+ , Na^+ and K^+ is of the utmost importance because of their significant role in different biological processes [10], especially in the cell biology [11] and natural fluids biochemistry [12].

The reaction of alkali metal halogenides with hexamethylenetetramine leads to the formation of coordination complex compounds, mononuclear in case of lithium compounds, dinuclear in sodium and polymeric in potassium and rubidium compounds. It shows that the ability to formation of multinuclear species depends only on the type of metal and increases with atomic number. In lithium compounds the hexamethylenetetramine molecules are located in the outer coordination sphere and in sodium, potassium and rubidium compounds in the inner coordination sphere. The thermal decomposition of studied compounds proceeds *via* halogenides or metal oxides with evolving halogens.

Literatura

- [1] J.J.R.F.D. Silva, R.J.P. Williams *The Biological Chemistry of the Elements* Clarendon Press, Oxford, (1991)
- [2] M.N. Hughes *The Inorganic Chemistry of Biological Processes, 2nd Edn.* Wiley, New York, (1972)
- [3] R.M. Smith, A.E. Martell, Y. Chen *Pure Appl. Chem.* **63** (1991) 1015
- [4] C.B. Black, H.W. Huang, J.A. Covan *Coord Chem Rev* **135** (1994) 165
- [5] U. Olsher, R.M. Izatt, J.S. Bradshaw, N.K. Dalley *Chem Rev* **91** (1991) 13
- [6] K.M. Fromm *Coord Chem Rev* **252** (2008) 856
- [7] J.W. Steed *Coord Chem Rev* **215** (2001) 171
- [8] N.S. Poonia *J Am Chem Soc* **96** (1974) 1974
- [9] N.S. Poonia, R.M. Izatt, J.J. Christensen (eds) *Progress In macrocyclic chemistry*, vol 1. Wiley, New York (1979) p 115
- [10] R.R. Crichton *Biological inorganic chemistry – an introduction*, Elsevier, Belgium (2008)
- [11] K.L. Haas, K.J Franz *Chem Rev* **109** (2009) 4921
- [12] P.G. Daniele, C. Foti, A. Gianguzza, E. Renesti, S. Sammartano *Coord Chem Rev* **252** (2008) 1093

MOLECULAR COMPLEXES OF 4-HYDROXYPHENYLBORONIC ACID WITH AZA-DONOR COMPOUNDS

Dorota Stepień¹, Łukasz Dobrzycki¹, Roland Boese², Michał K. Cyrański¹

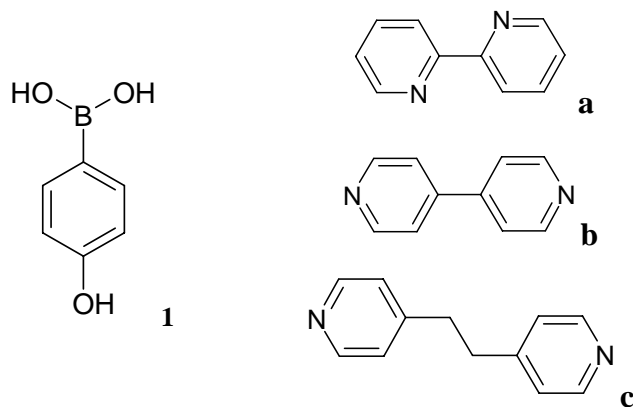
¹ Faculty of Chemistry, University of Warsaw, ul. Pasteura 1 02-093 Warsaw

² Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen,
Universitätsstrasse 7, 45117 Essen, Germany

The rapid expansion in supramolecular chemistry over the past 25 years has resulted in an enormous diversity of chemical systems, both rationally designed and/or accidentally stumbled upon [1].

Boronic acids are objects of increasing interest due to their new application in organic synthesis, catalysis, supramolecular chemistry, biology and medicine. Following the research on molecular recognition, phenylboronic acid have also recently been employed as promising building blocks in crystal engineering [2].

In this communication we report novel crystal structures of molecular complexes of 4-hydroxyphenylboronic acid (**1**) with heteroaromatic nitrogen bases like 2,2'-bipyridine (**a**), 4,4'-bipyridine (**b**) or 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (**c**). The latter molecules are well known as a spacer molecules which are commonly used as ligands for the preparation of the supramolecular assemblies of desired architectures and properties [3-5].



The structures of molecular complexes were investigated by X-ray diffraction on a single crystal. It has been found that the complexes were stabilized by a net of O-H...N and O-H...O strong hydrogen bonds and van der Waals interactions.

Literature

- [1] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, John Wiley and Sons, Chichester, UK (2009).
- [2] A. Abramczyk-Woźniak, M. K. Cyrański, A. Dąbrowska, B. Gierczyk, P. Klimentowska, G. Schroeder, A. Żubrowska, A. Sporzyński, *Jurnal of Mol. Struct.* **920** (2009) 430-435
- [3] K. K. Arora, M. S. Talwelkar, V. R. Pedireddi *New J. Chem.*, **33** (2009) 57-63.
- [4] V. R. Pedireddi, N. Seethalekshmi, *Tetrahedron Lett.* **45** (2004), 1903-1906
- [5] M. Talwelkar, V. R. Pedireddi, *Tetrahedron Lett.* **51** (2010), 6901-6905.

**POLIMER KOORDYNACYJNY ZAWIERAJĄCY MOSTKUJĄCE
JONY RODANKOWE ORAZ TERMINALNE CZĄSTECZKI
TIOMOCZNIKA ZWIĄZANE Z JONAMI KADMU(II)**

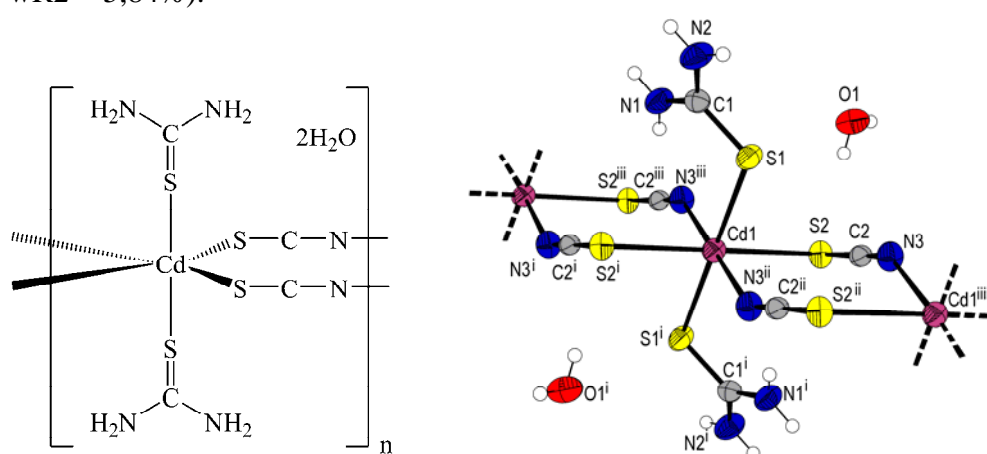
Anna Mietlarek-Kropidłowska, Jarosław Chojnacki

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

Związki zawierające dwa różne ligandy S-donorowe są interesujące nie tylko ze strukturalnego punktu widzenia, ale również z racji możliwości ich zastosowania do uzyskania warstw odpowiednich siarczków [1, 2]. W trakcie badań, ukierunkowanych na poszukiwanie nowych prekursorów molekularnych, które mogłyby posłużyć do osadzania prostych związków nieorganicznych, takich jak CdS, otrzymano układ zawierający jednocześnie skoordynowane z centrum metalicznym jony rodankowe oraz cząsteczki tiomocznika.

Do reakcji, prowadzonej w środowisku wodnym, wzięto 0,50 g rodanku kadmu(II), Cd(SCN)₂, oraz 1,34 g tiomocznika (stosunek molowy 1:8). Mieszaninę ogrzewano (70°C) i mieszano przez 50 minut za pomocą mieszadła magnetycznego, a następnie pozostawiono do krystalizacji. Po kilku dniach wytrąciły się kryształy dwójakiego pokroju: igły (0,2 g) oraz bloczki (0,1 g), które rozdzielono. Kryształy w kształcie igieł, jak się okazało w wyniku przeprowadzonych dalej badań, stanowiły opisany już wcześniej polimeryczny związek o wzorze ogólnym [Cd(SCN)₂{μ-SC(NH₂)₂}]_n [3] (*t.t.* 189°C). Z kolei kryształy o kształcie bloczków (*t.t.* 187°C) okazały się nowym związkiem, w przypadku którego to jony rodankowe (a nie atomy siarki z tiomocznika) mostkują centra metaliczne. Takie mostkowanie przez dwie grupy tiocyjanianowe prowadzi do utworzenia charakterystycznych [4–6], ośmioczłonowych pierścieni typu [Cd–SCN]₂, łączących się ze sobą przez atomy kadmu.

[[Cd{SC(NH₂)₂]₂(SCN)₂·2H₂O]_n krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P* $\bar{1}$ (*a* = 5,8533(3) Å; *b* = 7,3527(3) Å; *c* = 8,8630(4) Å; α = 73,413(4)°; β = 76,926(4)°; γ = 88,856(4)°; *V* = 355,69(3) Å³; *Z* = 1; *T* = 293(2) K; *R*₁ = 2,81%, *wR*₂ = 5,84%).



Rys. 1. Wzór (po lewej) oraz budowa przestrzenna (po prawej) związku C₄H₈CdN₆S₄·2H₂O. Elipsoidy drgań termicznych 50%. Kody symetrii: (i) -x+1, -y+1, -z; (ii) -x, -y+1, -z; (iii) x+1, y, z

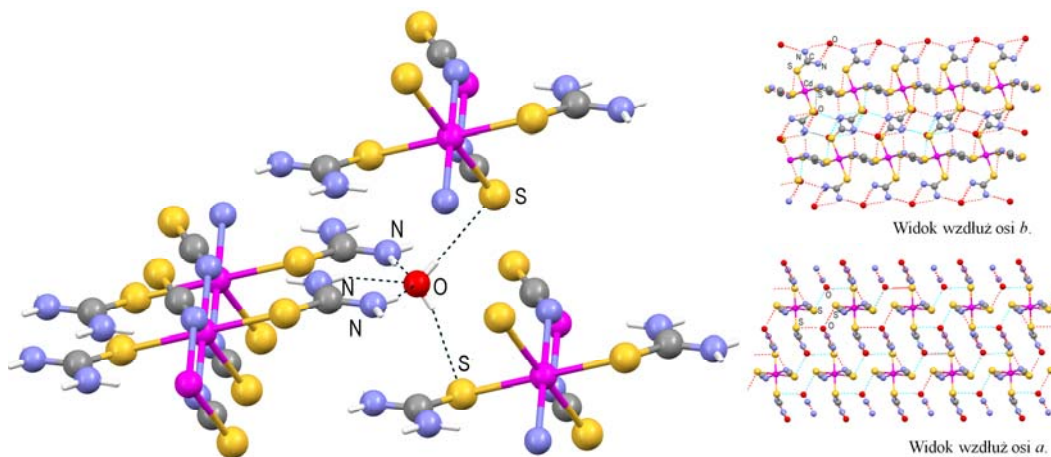
B-18

Kompleks charakteryzuje się jednowymiarową strukturą łańcuchową, z atomami Cd usytuowanymi równoległe do osi *a*. Każdy z atomów metalu jest skoordynowany na sposób oktaedryczny z dwoma atomami siarki pochodzącymi z cząsteczek tiomocznika, z dwoma atomami siarki dwóch anionów rodanowych oraz dwoma atomami azotu z dwóch pozostałych ligandów tiocyjanianowych. Długości wiązań Cd–S i Cd–N (Tabela 1) są typowe dla oktaedrycznych kompleksów tiocyjanianowych kadmu [3–6].

Tabela 1. Wybrane długości wiązań /Å	Wybrane wartości kątów /°
Cd1—N3 ⁱ = 2,3734(19)	N3 ⁱ —Cd1—S1 = 95,01(6)
Cd1—S1 = 2,6431(6)	N3 ⁱⁱ —Cd1—S1 = 84,99(6)
Cd1—S2 = 2,7585(6)	N3 ⁱⁱ —Cd1—S2 = 89,81(5)
S1—C1 = 1,714(2)	N3 ⁱ —Cd1—S2 = 90,19(5)
S2—C2 = 1,649(2)	S1—Cd1—S2 ⁱⁱⁱ = 92,043(19)
C2—N3 = 1,154(3)	S1—Cd1—S2 = 87,957(19)
	N3—C2—S2 = 179,5(2)

W strukturze przestrzennej kompleksu bis(tiocyjaniano)di(tiomocznik)kadm(II), krystalizującego z dwoma cząsteczkami wody, można zauważyć występowanie sieci wiązań wodorowych. Każda z molekuł H₂O oddziałuje z atomami S bądź N pochodzącymi z trzech pobliskich łańcuchów o polimerycznej budowie. Może zatem pełnić rolę donora słabych oddziaływań do atomów siarki z cząsteczki tiomocznika, O1(H1D)—S1^{viii}=3,377Å (165°), oraz z liganda rodankowego O1(H1C) —S2=3,340Å (177°). Warto zwrócić także uwagę na sąsiedztwo grup NH z ligandów tiomocznikowych: N2(H2B) —O1^{vii}=3,050Å (175°), N1(H1A) —O1^v=3,049Å (153°) oraz N2(H2A) —O1^v=3,159Å (147°).

Stosowane kody symetrii: (v) $-x+1, -y+1, -z+1$; (vi) $x, y-1, z+1$; (vii) $-x, -y+1, -z+1$; (viii) $x, y+1, z$.



Rys. 2. Oddziaływania w sieci krystalicznej związku C₄H₈CdN₆S₄·2H₂O.

Literatura

- [1] G. Barone, T. Chaplin, T. G.Hibbert, A. T.Kana, M. F.Mahon, K.C. Molloy, I. D.Worsley, I. P.Parkin, L.S. Proce, *Dalton Trans.*, 2002, 1085.
- [2] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, A. Fahmi, B. Becker, *Dalton Trans.*, 2008, 6825.
- [3] X. Q. Wang, W. T. Yu, D. Xu, M. K.Lu, D. R.Yuan, *Acta Cryst. C* **58** (2002) m336.
- [4] H.-G. Zhu, G. Yang, X.-M. Chen, S. W. Ng, *Acta Cryst. C* **56** (2000) e430.
- [5] H.-J.Chen, G.Yang, X.-M.Chen, *Acta Cryst. C* **55** (1999) 2012.
- [6] G. G. Ram, P. H. William, J. O. Marc, L. B. Andre, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 3924.

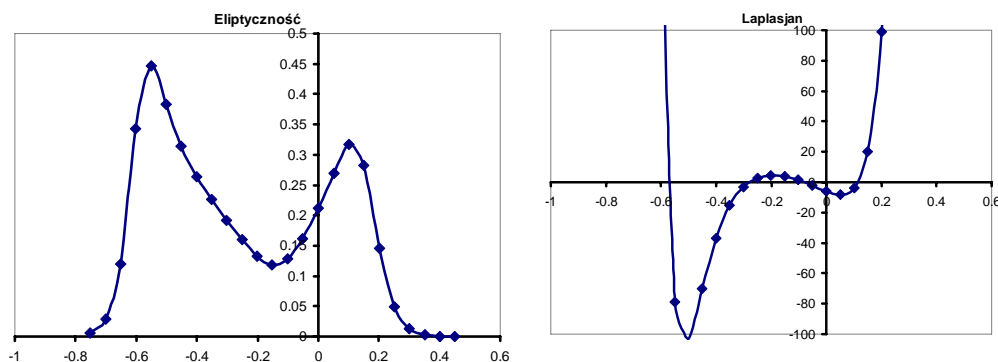
Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektów badawczych N N204 543339 i N N204 150237.

ROZKŁAD GĘSTOŚCI ELEKTRONOWYCH W FOSFOGLIKOLANIE MONOPOTASOWYM

Tadeusz Lis, Adrian Mermer, Przemysław Starynowicz

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

Fosfoglikolan jest jednym z produktów procesu fotooddychania zachodzącego w roślinach na skutek aktywności dwufunkcyjnego enzymu - karboksylo/oksygenazy rybulozo-1,5-bisfosforanu [1]. W celu zbadania natury wiązań występujących w tym związku wyznaczono eksperymentalne gęstości elektronowe a także przeprowadzono obliczenia metodą DFT dla izolowanego anionu, anionu w pełnym otoczeniu kordynacyjnym, jak również obliczenia dla klastru imitującego otoczenie krystaliczne. Opracowane wyniki pozwalają stwierdzić duże podobieństwo wielkości topologicznych określających wiązania P-O badanej grupy fosforanowej z wcześniej zbadanymi wiązaniami tego typu w metylofosfonianach [2]. Duże dodatnie wartości $\nabla^2\rho_c$ i ρ_c świadczą o tym, że wiązania te mają charakter spolaryzowany, z dość dużym rozseparowaniem ładunku. Potwierdzają to również uzyskane profile $\nabla^2\rho_c$ wzdłuż ścieżki wiązania [3], jak i wartości scałkowanych ładunków topologicznych. Podobnie jak w metylofosfonianach stwierdzono również charakterystyczne dla związków zawierających wiązania fosfor-tlen zjawisko hiperkoniugacji i jego niewielką modyfikację pod wpływem koordynacji.



Wykresy eliptyczności i laplasjanu wzdłuż ścieżki wiązania atomu tlenu estrowego z atomem węgla.
Na osi odciętych przedstawiono odległość od punktu krytycznego.

Literatura

- [1] Berg, J.M., Stryer, L., Tymoczko, J.L., *Biochemia*, PWN Warszawa, 2011.
- [2] Mermer, A., Starynowicz, P. (2011). *Acta Cryst.* **B67**, 399–408.
- [3] Love, I., (2009) *J. Phys.Chem. A*, 113, 2640-2646.

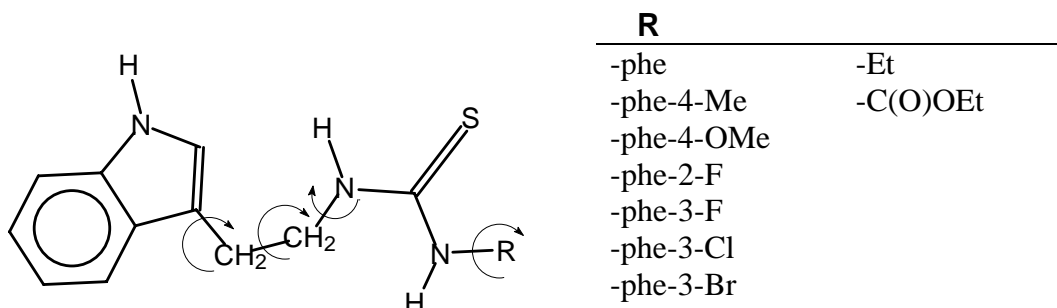
MODYFIKACJA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W KRYSZTAŁACH DIPODSTAWIONEGO TIOMOCZNIKA

**Aleksandra Sawczenko, Barbara Mirosław, Anna E. Koziół,
Daniel Szulczyk*, Marta Struga***

Zakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin

**Zakład Chemii Medycznej, Uniwersytet Medyczny, 02-007 Warszawa*

Otrzymano grupę nowych pochodnych tiomocznika o spodziewanej i potwierdzonej aktywności biologicznej. W każdej z cząsteczek jednym z podstawników był fragment tryptaminowy, natomiast drugim podstawnikiem (R) była grupa aryłowa lub alkilowa.



Konformacje cząsteczek są zmienne, głównie dzięki możliwościom rotacji wokół czterech wiązań fragmentu liniowego. Jedynie trzy cząsteczki przyjmują w kryształach konformację rozciągniętą, spośród jedenastu analizowanych.

Budowa chemiczna cząsteczek powoduje występowanie stałych potencjalnych miejsc oddziaływań międzycząsteczkowych poprzez wiązania wodorowe; są to trzy grupy NH i jedna S=C. We wszystkich analizowanych strukturach krystalicznych występuje stały motyw oddziaływań międzycząsteczkowych tiomocznik...tiomocznik. Wiązania wodorowe N-H...S tworzą centrosymetryczne dimery $R_2^2(8)$; wyjątkiem jest tylko pochodna 3-bromofenyłowa, gdzie dimer jest tworzony przez dwie cząsteczki symetrycznie niezależne. Ponadto, fragment NH tryptaminy oddziałuje z atomem S układu tiomocznika sąsiadujących cząsteczek, z dwoma wyjątkami, w których obserwowane są kontakty NH... π pomiędzy parą układów tryptaminy.

Najbardziej interesujące są oddziaływania pomiędzy cząsteczkami 3-fluorowco-pochodnych. W kryształach tworzą się wiązania wodorowe N-H...X (X = F, Cl, Br) z udziałem grupy NH tiomocznika a kowalencyjnie związanym fluorowcem. Odległości N...X w tych strukturach wynoszą 3.22, 3.44, 3.53 i 3.58 Å, dla N...F, N...Cl i N...Br. Analiza geometrii wiązań wodorowych N-H...X-C pomiędzy obojętymi cząsteczkami (znalezionymi w bazie CSD) wykazała: 120 kontaktów z odległością N...F w przedziale 2.93 – 3.22 Å, 66 kontaktów N...Cl w zakresie 3.26 – 3.50 Å oraz 16 kontaktów N...Br z odległościami 3.49 – 3.60 Å.

Natomiast obecność podstawników alkilowych [-Et lub -C(O)OEt] powoduje utworzenie oddziaływań NH... π pomiędzy grupą NH tiomocznika a układem tryptaminy.

ANALIZA STRUKTURALNA KOMPLEKSÓW METALI Z POCHODNYMI KWASU CYNAMONOWEGO

**Aleksandra Drzewiecka¹, Marcin T. Klepka¹, Anna Wolska¹, Marta Struga²,
Joanna Stefańska³, Wiesława Ferenc⁴**

¹*Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, 02-668 Warszawa*

²*Katedra i Zakład Chemii Medycznej Uniwersytetu Medycznego, 02-007 Warszawa*

³*Zakład Mikrobiologii Farmaceutycznej Uniwersytetu Medycznego, 02-007 Warszawa*

⁴*Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin*

Kwas cynamonowy znajduje szerokie zastosowanie w medycynie ze względu na przeciwbakteryjne i przeciwgrzybicze właściwości. Kwas ten i jego estry wchodzi w skład żywic roślinnych stosowanych w dermatologii jako środki redukujące i antyseptyczne (np. balsam peruwiański) oraz w przemyśle kosmetycznym jako składniki perfum.

Dane literaturowe wskazują, że ligandy aktywne biologicznie mogą zwiększyć swoją aktywność w połączeniach z jonami metali przejściowych. Dlatego też zsyntetyzowano kompleksy anionów pochodnych kwasu cynamonowego z jonami Cu(II), Co(II) i Ni(II). W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analizy strukturalnej trzech związków: kompleksu Cu(II) z anionem kwasu 4-nitrocynamonowego oraz kompleksów Co(II) i Ni(II) z anionem kwasu 4-metoksycynamonowego.

Otrzymane związki zostały przebadane pod kątem ich aktywności przeciwdrobnoustrojowej wobec szczepów wzorcowych bakterii Gram-dodatnich, Gram-ujemnych i grzybów drożdżopodobnych z rodzaju *Candida*. Pochodne kwasu 4-metoksycynamonowego wykazały aktywność wobec szczepów *C. albicans* i *C. parapsilosis*.

Analizowane kompleksy zostały zbadane przy użyciu rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej. Pomiar krawędzi absorpcji K dla miedzi, kobaltu i niklu przeprowadzono na synchrotronie DORIS III w DESY (Hamburg). Zastosowano transmisyjny sposób detekcji widm. Celem badań było potwierdzenie stopnia utlenienia jonu metalu oraz określenie sposobu koordynacji grup karboksylanowych z kationem metalu. Na podstawie wyników zaproponowano wielościany koordynacyjne analizowanych kompleksów.

Analiza widm EXAFS dostarczyła informacji o rodzaju i odległości sąsiadujących atomów oraz ich względnym nieporządku. Do przeprowadzenia analizy niezbędny był realistyczny model na podstawie którego, z zastosowaniem programu FEFF, oblicza się amplitudy i fazy rozpraszania dla atomów sąsiadujących. W tym celu przeszukano bazę Cambridge Structural Database (CSD) pod kątem ligandów i ewentualnych modeli koordynacji z metalami przejściowymi. Do przygotowania danych eksperymentalnych oraz wykonania dopasowań wykorzystano pakiet IFFEFIT zawierający m. in. programy Athena oraz Artemis.

Analiza widm XANES dostarczyła informacji o chemicznym stanie badanych pierwiastków. Ponadto, obliczenia teoretyczne widm XANES, dla modeli uzyskanych z analizy EXAFS wykonane za pomocą programu FEFF 8.4, pozwoliły na zweryfikowanie proponowanych wielościanów koordynacyjnych analizowanych kompleksów.

WZMACNIANIE I PRZESTRAJANIE EMISJI KOMPLEKSÓW JONÓW LANTANOWCÓW Z β -DIKETONAMI W CIENKICH FILMACH

Katarzyna Buczko, Mirosław Karbowski

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot - Curie 14, 50-303 Wrocław

Kompleksy jonów ziem rzadkich z β -diketonami cieszą się powszechnym zainteresowaniem ze względu na ich właściwości luminescencyjne m.in.: ostre pasma emisji oraz wysoka wydajność kwantowa. Takie związki są badane pod względem zastosowań w laserach [1], jako wydajne organiczne diody (OLED) [2] oraz do analizy śladowych związków organicznych i biomolekuł [3]. Jony lantanowców mogą tworzyć z β -diketonami dwa typy kompleksów: tris $[\text{LnL}_3]\text{A}$ i tetrakis $[\text{C}^+\text{LnL}_4^-]$, gdzie (A oznacza ligand uzupełniający sferę koordynacyjną, C oznacza kation uzupełniający ładunek, Ln – jon lantanowca (III) oraz L- β -diketon). Zaletą stosowania pierwiastków ziem rzadkich jest długi czas życia stanów wzbudzonych. Natomiast kompleksy typu tetrakis charakteryzują się dodatkowo lepszą trwałością termiczną w porównaniu do tris.

W 1964 r. [4] oraz w 1967 r. [5] stwierdzono, że emisja Eu^{3+} (lub Sm^{3+}) w kompleksach z β -diketonami w obecności jonów Gd^{3+} lub Yb^{3+} znacząco wzrosła [4]. To wzmocnienie nazwano współ-fluorescencją (*co-fluorescence effect*). Oparte jest na międzycząsteczkowym transferze energii z kompleksu zawierającego jon wzmacniający (np.: Gd^{3+}) do kompleksu zawierającego jon emitujący (np.: Eu^{3+}). Do tej pory efekt ten był obserwowany tylko dla kompleksów w zawiesinach koloidalnych lub w środowisku micelarnym.

Dlatego też głównym celem badań było opracowanie materiału (cienkiego, przezroczystego filmu) o lepszych właściwościach luminescencyjnych łącząc dwie unikalne właściwości kompleksów z β -diketonami, czyli stabilność termiczną i predyspozycje do współ-fluorescencji.

Zostały otrzymane kompleksy tetrakis jonów lantanowców: Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} oraz Lu^{3+} z ligandami hfa (hexafluoroacetylaceton) i btfac (benzoiotrifluoroacetylaceton) w postaci stałej. Kompleksy poddano pomiarom skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w celu analizy termicznej, wykonano zdjęcia kompleksów mikroskopem polaryzacyjnym oraz zmierzono dyfraktogramy proszkowe (XRD).

Cienkie filmy zostały otrzymane ze stopionych kompleksów techniką próżniowego osadzania z par. Zmierzono widma emisji i wzbudzenia dla układów zawierających kompleksy $\text{Sm}(\text{hfa})_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ i $\text{Lu}(\text{hfa})_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ oraz $\text{Tb}(\text{hfa})_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ i $\text{Sm}(\text{hfa})_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)$ w celu sprawdzenia występowania międzycząsteczkowego transferu energii. Otrzymywanie cienkich warstw poprzez sekwencyjne napylenie stwarza możliwość uzyskiwania przestrajalności emisji. W tym celu zostały zbadany układ składający się z $\text{Eu}(\text{btfac})_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ i $\text{Tb}(\text{hfa})_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$.

Analiza otrzymanych wyników wskazuje, że intensywność luminescencji kompleksów Tb^{3+} i Sm^{3+} w filmach znacznie wzrasta w obecności kompleksu Gd^{3+} lub Lu^{3+} . Przestrajalność barwy emisji w tych materiałach można osiągnąć nie tylko

B-22

poprzez zmianę względnego stężenia jonu Ln^{3+} ale również przez zmianę długości fali wzbudzenia.

Literatura

- [1] A. Lempicki, H. Samelson, Phys. Lett., 4 (1963) 133.
- [2] L.S. Hung, C.H. Chen, Mater. Sci. Eng. R, 39(2002) 143.
- [3] E.Soini, T. Lovgren, Rev. Anal. Chem., 18 (1987) 105.
- [4] L. Kononenko, N. Poluektov, M. Nikonova, Zavod. Lab., 30 (1964) 779.
- [5] E. Melenteva, N. Poluektov, L. Kononenko, Zh. Anal. Khim. 22 (1967) 187.

ALANYLOWE POCHODNE FLAWONU - SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE

Magdalena Welke, Andrzej Wojtczak

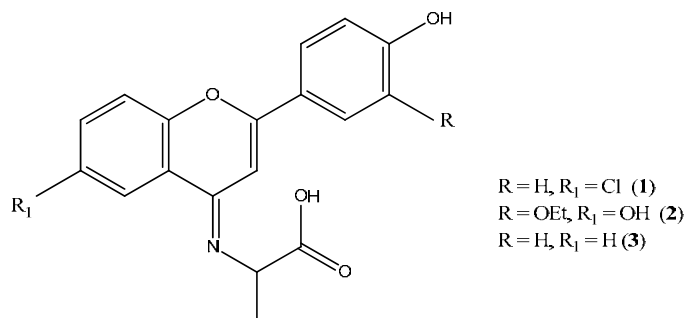
*Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii, Wydział Chemii UMK,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*

Flawonoidy to związki pochodzenia roślinnego o różnorodnej aktywności biologicznej. Są wiązane przez transtyretynę, lipooksygenazy i topoizomery DNA. Podobieństwo strukturalne otrzymanych związków do cząsteczek ATP wskazuje na możliwość wiązania ich do hydrolazy ATP (apirazy) i kinazy adenylanowej, które wpływają na agregację płytek krwi w naczyniach krwionośnych.

Biodostępność flawonoidów jest ograniczona przez ich słabą rozpuszczalność. Wprowadzenie podstawnika alanylowego w pozycji C4 skutkuje wzrostem polarności całej cząsteczki flawonoidu i zwiększeniem jego biodostępności.

Pochodne alanylowe uzyskano na drodze syntezy dwuetapowej analogicznej do [1]. W pierwszym etapie w wyniku reakcji typu krzyżowej kondensacji aldolowej otrzymano odpowiednie sole etoksyflawylowe, które w drugim etapie modyfikowano w pozycji C4 za pomocą L-alaniny. Końcowymi produktami są 4-alanylo-6-chloro-4'-hydroksyflawon (**1**), 4-alanylo-3'-etoksy-4',6-hydroksyflawon (**2**), 4-alanylo-4'-hydroksyflawon (**3**).

Struktury krystaliczne otrzymanych związków określono metodami bezpośrednimi. Badania strukturalne wykazały racemizację centrum chiralnego na atomie węgla C α fragmentów aminokwasowych. Długość wiązania C4-N1 dla otrzymanych pochodnych wynosi od 1.307(4) do 1.338(6) Å. Wartości kątów torsyjnych C4-N1-C α -C (od -150.6(5) do 70.2(4)) wskazują na łatwość zmian konformacji wokół wiązania N1-C α .



Literatura

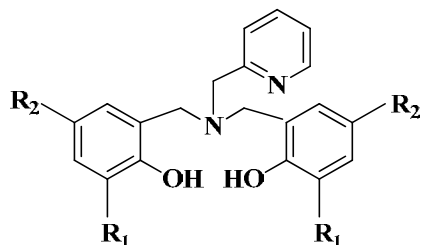
[1] Ishchenko et al., *Chem. Het. Comp.* (2002), 38, 2, 274.

KOMPLEKSY Fe(III) – ANALOGI CENTRUM KATALITYCZNEGO DIOKSYGENAZY KATECHOLOWEJ

Andrzej Wojtczak, Anna Kozakiewicz, Agnieszka Błaszczak

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

Kompleksy Fe(III) z wielokleszczowymi ligandami są badane jako strukturalne odpowiedniki centrum katalitycznego dioksygenazy katecholowej. Mechanizm działania dioksygenazy obejmuje zmianę geometrii sfery koordynacyjnej Fe(III) z bipiramidy trygonalnej na oktaedryczną. Zbadano serię kompleksów [FeL(acac)] oraz [(FeL)₂ox] zawierających ligandy N₂O₂-donorowych **1-4** (Rys.1). Analogami substratu są wiązane dwukleszczowo acac i szczawian. We wszystkich badanych kompleksach stwierdzono oktaedryczną geometrię sfery koordynacyjnej. W związkach **2-4** położenie *cis* grup fenolowych jest analogiczne do budowy centrum 1,2-dioxygenazy katecholowej. Jedynie w przypadku ligandu **1** z podstawnikami bromkowymi stwierdzono położenie *trans* grup fenolanowych. Analogicznie do geometrii centrum katalitycznego dioksygenazy katecholowej stwierdzono różne długości wiązań Fe-O(fenolowy) co jest zgodne z rolą przypisywaną Tyr447 (1YKK) [1]. Analogi substratu (acac, ox) tworzą wiązania Fe-O o różnej długości, analogicznie do proponowanej struktury stanu pośredniego dla dioksygenazy (1YKL) [1].



Ligand	R ₁	R ₂
1	-Br	-Br
2	-Cl	-Cl
3	-C(CH ₃) ₃	-CH ₃
4	-C(CH ₃) ₃	-OCH ₃

Rys.1 Schemat wielokleszczowych ligandów L.

Literatura

- [1] M.P. Valley, C.K. Brown, D.L. Burk, M.W. Vetting, D.H. Ohlendorf, J.D. Lipscomb, *Biochemia*, **44** (2005) 11024.

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW LANTANOWCÓW Z AMINĄ MAKROCYKLICZNĄ

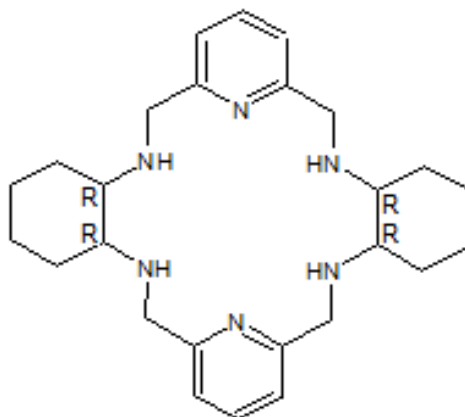
Aleksandra Gerus, Jerzy Lisowski, Katarzyna Ślepokura

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

Nieorganiczna chemia supramolekularna cieszy się rosnącym zainteresowaniem nie tylko ze względu czysto poznawczych oraz piękna i złożoności układów jakimi się zajmuje, ale także ze względu na potencjalne zastosowania nieorganicznych połączeń supramolekularnych. Od czasu pionierskich prac Jean-Marie Lehna, Donalda J. Crama oraz Charlesa J. Pedersena, którzy w 1987 r. otrzymali za swoje badania związane z chemią supramolekularną Nagrodę Nobla [1, 2, 3], dziedzina ta przeżyła niesłychany rozwój.

Kompleksy z makrocyklicznymi ligandami chiralnymi stanowią połączenie dwóch ważnych klas struktur w nieorganicznej chemii supramolekularnej – makrocykli i helikatów. Ze względu na swoje właściwości, chiralne związki makrocykliczne cieszą się dużym zainteresowaniem w badaniu oddziaływań typu gość – gospodarz odgrywających znaczącą rolę w rozwoju chemii supramolekularnej. W wyniku przeprowadzonych syntez, zostały otrzymane, a następnie scharakteryzowane nowe chiralne związki makrocykliczne.

Przedmiotem prezentowanych badań są kompleksy lantanowców z chiralnym makrocyklem przedstawionym poniżej (Rys. 1). Ligand został zsyntezowany w oparciu o zmodyfikowaną syntezę templatowaną jonami Pb^{2+} [4]. Pierwsza publikacja, w której pojawiła się chiralna amina makrocykliczna, oraz fakt istnienia jej kompleksów, został po raz pierwszy ogłoszony w komunikacie S. W. A. Bligh, N. Choi, E. G. Evagorou, W. -S. Li, M. McPartlin [5].



Rys. 1. Ligand makrocyklicznej aminy.

Efektom prowadzonych przeze mnie badań było otrzymanie zupełnie nowych kompleksów lantanowców z powyższym ligandem. W wyniku serii syntez uzyskano i zbadano kryształy kompleksów liganda z lantanowcami z końca szeregu, czyli holmem, erbem, tujem, iterbem i lutetem, przy czym struktura krystaliczna kompleksu iterbu została już wcześniej zbadana i opisana [4]. Pomimo stosowania jednej, tej samej drogi

B-25

syntetycznej, nie wszystkie z otrzymanych struktur kompleksów są ze sobą izomorficzne.

W wykrystalizowanych kompleksach jony lantanowców (III) mają liczbę koordynacyjną 9 dla Ho(III) i Er(III), oraz 8 dla Tm(III), Yb(III) i Lu(III). Każdy jon lantanowca (III) w wykrystalizowanych kompleksach jest skoordynowany do sześciu atomów azotu makrocyklu. Ponadto Ho(III) i Er(III) są skoordynowane przez dwa atomy tlenu pochodzące od anionu azotanowego oraz przez atom tlenu pochodzący od cząsteczki wody. Natomiast Tm(III) i Lu(III) są skoordynowane przez dwa atomy tlenu należące do dwóch cząsteczek wody. Sfera koordynacyjna wokół kationu lantanowca (III) we wszystkich przypadkach jest bardzo zniekształcona. Ponadto cechą charakterystyczną struktury molekularnej otrzymanych kompleksów jest heliakalne skręcenie makrocyklu.

Literatura

- [1] J. -M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Scope and Perspectives. Molecules – Supramolecules – Molecular Devices*, Nobel lecture, December 8, **1987**.
- [2] D. J. Cram, *The Design of Molecular Hosts, Guests, and Their Complexes*, Nobel Lecture, 8 December **1987**.
- [3] C. J. Pedersen, *The Discovery of Crown Ethers*, Nobel lecture, December 8, **1987**.
- [4] J Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7923.
- [5] S. W. A. Bligh, N. Choi, E. G. Evagorou, W. -S. Li, M. McPartlin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 2399.

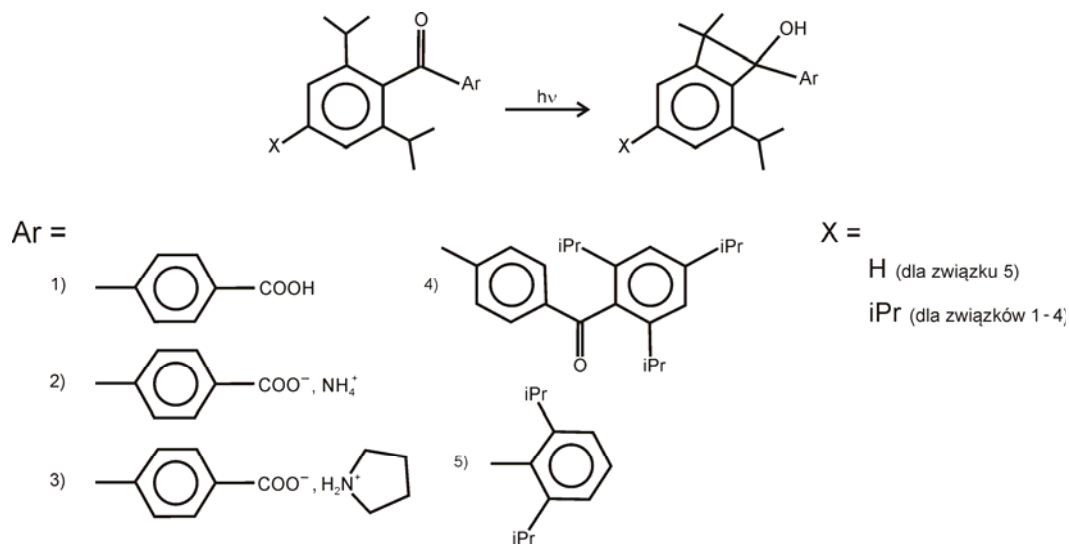
B-26

MONITOROWANIE REAKCJI FOTOCHEMICZNYCH W KRYSZTAŁACH WYBRANYCH POCHODNYCH 2,6-DIIZOPROPYLOBENZOFENONU

Joanna Olejarz, Julia Bąkowicz, Ilona Turowska-Tyrk

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

Plakat przedstawiał będzie wyniki monitorowania reakcji fotochemicznej Norrisha-Yanga dla kryształów kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoowego, jego soli amonowej i piroolidyniowej, 1,4-fenylenobis[(2,4,6-triizopropylfenylo)metanonu] oraz bis(2,6-diizopropylfenylo)metanonu.



Reakcję fotochemiczną wywołano w kryształach związków **1-3**, jednak nie udało się jej monitorować za pomocą metod krystalograficznych do końca, ze względu na postępujący zanik budowy translacyjnej kryształów. Związki **4** i **5** nie wykazywały reaktywności, pomimo braku ograniczenia wynikającego z wartości parametrów geometrycznych cząsteczki, jednakże również wykazywały zanik budowy translacyjnej pod wpływem promieniowania UV.

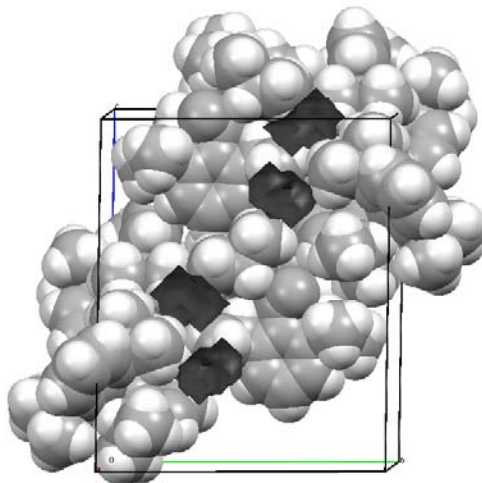
Dla związków **2** i **3** wyznaczono struktury dla kryształu częściowo przereagowanego. W przypadku związku **2** po 30 s działania promieniowania UV stopień przereagowania wynosił 46,9%, natomiast dla związku **3** po 5 min. - 28,0%. Zaobserwowano znaczące zmiany położenia atomów w centrum reakcji po napromieniowaniu.

Przeprowadzono analizę wpływu wartości wewnętrznych parametrów geometrycznych na reaktywność związków. Reaktywność badanych związków można uszeregować w kolejności od najbardziej reaktywnego: **2**, **3**, **1** i **4**. W takiej samej kolejności można zestawić te związki pod względem wartości parametrów geometrycznych (od wartości najbliższych wartościom idealnym), co wskazuje na istotną zależność między geometrią a reaktywnością w kryształach. Wyjątek stanowi

B-26

niereaktywny związek **5**, dla którego wszystkie analizowane wartości wewnętrzzasteczkowych parametrów geometrycznych są zbliżone do wartości związku **2**.

Wyznaczona struktura kryształu związku **5** ujawniła występowanie w niezależnej części komórki elementarnej czterech cząsteczek oraz dwóch dużych wnek o objętości ok. 50 \AA^3 każda (układ jednoskośny, grupa przestrzenna Pc). Najbliższe plany dotyczą wysokociśnieniowych badań tego związku.



Rys. Komórka elementarna kryształu związku 5 z zaznaczonymi wnękami (kolor czarny).

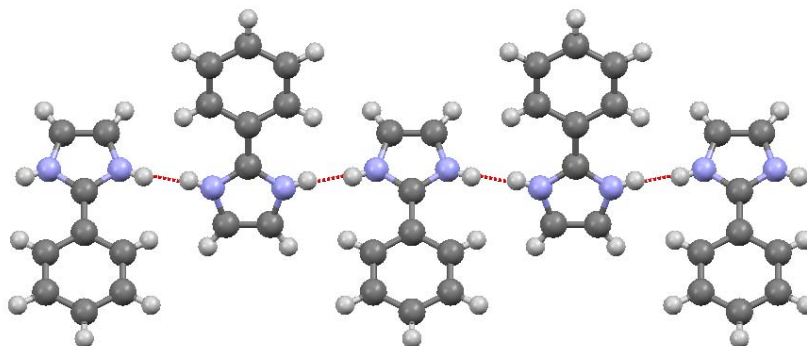
COMPRESSED 2-PHENYLIMIDAZOLE CRYSTALS

Magdalena Sikora, Andrzej Katrusiak*Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry,
Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

Hydrogen-bonded compounds are promising materials for electronic and optoelectronic applications. Till now a lot of attention has been focused on the KDP-type systems, where $\text{OH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds can switch over the crystal polarization.¹ There are now many known crystals of this kind where OHO bonds are connected with ferroelectric properties. In contrast to the $\text{OH}\cdots\text{O}$ bonded structures, $\text{NH}\cdots\text{N}$ -bonded ferroelectrics are hardly described. First ferroelectric materials with $\text{NH}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds were reported a decade ago.^{2,3} High-pressure studies of pyrazole⁴ and imidazole⁵ revealed that molecular compounds exhibit proton-transfer effect³ within $\text{NH}\cdots\text{N}$ bonded chains analogous to the ferroelectric and relaxor ionic $\text{NH}^+\cdots\text{N}$ bonded dabcHI crystals.

Recently, we have investigated the structure and transformations of 2-phenylimidazole. At normal condition the compound is polar (orthorhombic space group *Ama2*). The H-atoms are disordered in the H-bonds.

The effect of pressure on the structure and hydrogen bonds of 2-phenylimidazole will be presented.



NH \cdots N hydrogen-bonded chains in 2-phenylimidazole

This study was supported by the TEAM grant No. 2009-4/6 from the Foundation for Polish Science.

References

- [1] J. C. Slater, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 16.
- [2] A. Katrusiak, M. Szafranski *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 57.
- [3] M. Szafranski, A. Katrusiak and G. J. McIntyre, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 1.
- [4] M. Sikora, A. Katrusiak – submitted for publication.
- [5] D. Paliwoda, K. F. Dziubek, A. Katrusiak – submitted for publication.



SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND SPECTRAL PROPERTIES OF DIAMMONIUM DIHYDROGEN N-(2-PYRIDYLMETHYL)-IMINODI(METHYLPHOSPHONATE) SALT

Rafał Janicki

*Faculty of Chemistry, University of Wrocław,
F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland,
E-mail: rafal.janicki@chem.uni.wroc.pl*

The X-ray structure analysis revealed that in the ammonium dihydrogen N-(2-pyridylmethyl)-iminodi-(methylphosphonate) crystals ((NH₄)₂H₂NP₂py) two of the six oxygen atoms from phosphonic groups are protonated and form strong hydrogen bonds. The acid–base properties of studied compound in aqueous solution indicated that the dissociation of the two first protons from the phosphonic groups occurs between pH – 0.5 and 1.5. In spite of that in crystal of (NH₄)₂H₂NP₂py the N(imino) atoms are deprotonated, in water solution in broad pH range (–0.5 ÷ 10) the N(imino) atoms are protonated. This is brought about by different conformations of the compound in solution and in the crystal.

**DIMETHYL
(4-METHYLPHENYLSULFONYL)AMIDOPHOSPHATE
AS A NEW SENSITIZER OF VISIBLE AND
NEAR-INFRARED LUMINESCENCE IN Ln³⁺ COMPLEXES**

**E. Kasprzycka¹, V.A Trush², L. Jerzykiewicz¹, T.Krachko², V.M. Amirkhanov²,
P. Gawryszewska¹**

¹ Faculty of Chemistry, University of Wrocław,
14 F. Joliot-Curie Str., 50-383 Wrocław, Poland.

² Department of Chemistry, National Taras Shevchenko University,
Volodymyrska Str. 64, Kyiv, 1601, Ukraine

This work presents a detailed study of series of lanthanide complexes with dimethyl (4-methylphenylsulfonyl)amidophosphate (HMSP). Na[Ln(MSP)₄] (**Ln1**) and Ag[Ln(MSP)₄] (**Ln2**) (where Ln = Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺ and Yb³⁺) complexes were synthesized. Ag[Ln(MSP)₄] crystallizes with the *P* $\bar{1}$ and Na[Ln(MSP)₄] with *P*2₁/*c* or *C*2/*c* space groups depending on the synthesis conditions. Absorption (at 295, 4 K), excitation (at 295, 77 K) and emission (at 295, 77 K) spectra as well as luminescence decay times were used to characterize the photophysical properties of the complex obtained. Decay times, the overall (Φ_{Ln}^o) and intrinsic (Φ_{Ln}^i) quantum yields are used to determine a contribution of the radiative and non-radiative processes to the excited state deactivation and to estimate the efficiency of the ligand-to-metal energy transfer (η_{sens}). The work also focuses on the role of the LMCT state on the ligand-to-metal energy transfer in the complexes of the Eu³⁺ ion.

Photophysical properties in combination with the thermodynamic stability of the complexes, their resistance to UV radiation, and even on synchrotron radiation, create potential possibilities for constructing of light converting molecular devices.

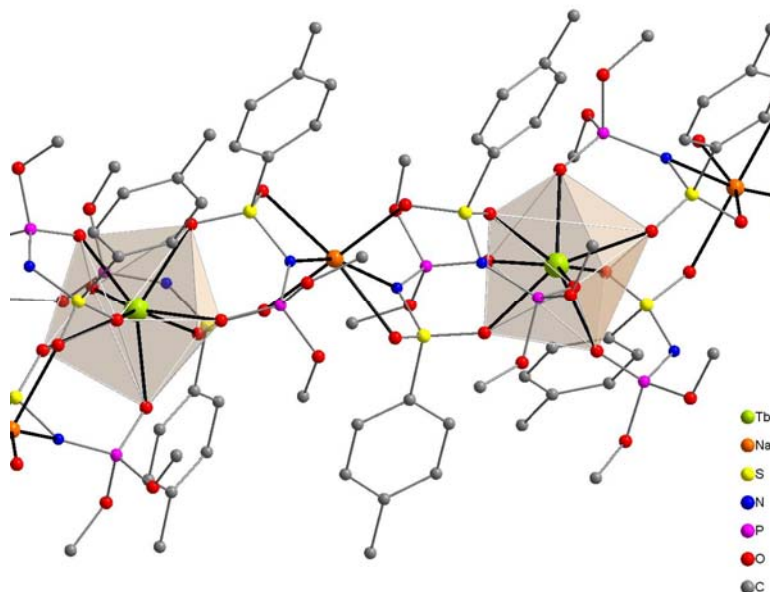


Fig. 1 The polymeric structure of Tb1.

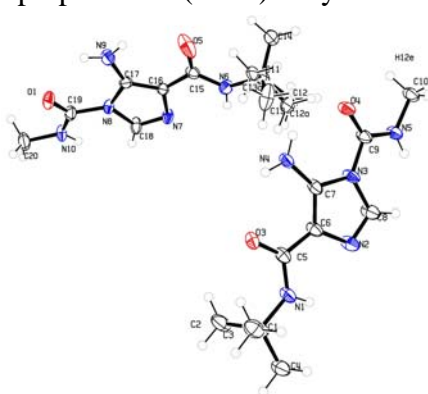
ZNACZENIE BADAŃ RENTGENOSTRUKTURALNYCH W ANALIZACH SUBSTANCJI OTRZYMANÝCH W SYNTEZIE FARMACEUTYCZNEJ NA PRZYKŁADZIE TEMOZOLOMIDU

Marta Łaszcz, Kinga Trzecińska, Łukasz Kaczmarek

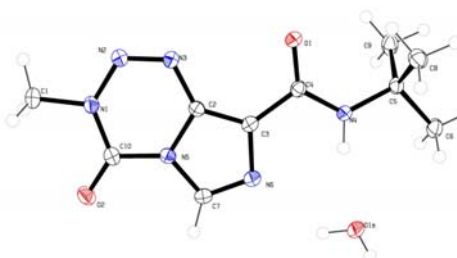
*Instytut Farmaceutyczny, ul. Rydygiera 8, 01 -793 Warszawa, Zakład Analityki
Badawczej, *Zakład Chemii*

Jednym z wymogów dokumentacji rejestracyjnej dla substancji czynnych jak również surowców i półproduktów oraz zanieczyszczeń jest potwierdzenie ich tożsamości [1]. Również diagnostyka polimorfizmu substancji czynnej jest narzucona przez wymagania ICH Q6A [2]. Kluczowe znaczenie w identyfikacji mają badania rentgenostrukturalne. Ogromną zaletą tych badań jest możliwość jednoznacznego ustalenia struktury chemicznej. Poprzez porównanie symulowanego dyfraktogramu proszkowego otrzymanego na podstawie danych rentgenostrukturalnych z kolejnymi seriami eksperymentalnych dyfraktogramów proszkowych analizowanych próbek można w prosty sposób wykazać obecność krystalicznych zanieczyszczeń.

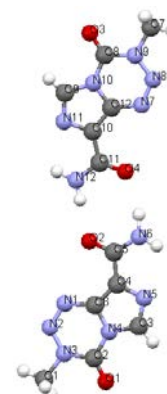
Temozolomid jest cytostatykiem o działaniu alkilującym, lekiem stosowanym w chemioterapii glejaka złośliwego i gwiaździka anaplastycznego. Polimorfizm temozolomidu został opisany w publikacjach jak również zgłoszeniach patentowych. Pierwszą publikacją na temat struktury kryształu temozolomidu była praca z 1992 roku [3]. W niniejszej pracy przedstawiono badania rentgenostrukturalne surowca (TZ-1) i półproduktu (TZ-2) w syntezie temozolomidu..



TZ-1



TZ-2



TZ-3
temozolomid [3]

Wzór sumaryczny	$C_{10}H_{17}N_5O_2$ (TZ-1)	$C_{10}H_{14}N_5O_2 \cdot H_2O$ (TZ-1)	$C_6H_8N_6O_2$ (TZ-3), [3]
Masa cząsteczkowa	239,29	268,29	194,16
Układ krystalograficzny	trójskośny	trójskośny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P -1	P -1	P 2 ₁ /c
Parametry komórki elementarnej	[Å]: a=10,4130(11); b=11,425(2); c=12,2354(12) [°]: α=99,703(7); β=114,649(5); γ=102,470(7)	[Å]: a=6,5042(3); b=7,5629(4); c=13,1645(7) [°]: α=78,729(3); β=85,280(3); γ=87,848(3)	[Å]: a=17,332(3), b=7,351(2), c=13,247(1) [°]: α=90, β=109,56(1), γ=90
Objętość komórki elementarnej	1235,7(3) Å ³	632,77(6) Å ³	1590,4(5) Å ³
Liczba cząsteczek w komórce elementarnej, Z	4	2	8
Gęstość (obliczona)	1,286 Mg/m ³	1,408 Mg/m ³	1,622 Mg/m ³

B-30

Literatura

1. Dz. U. 2003, Nr 154, poz. 1506, moduł 3.2.S,
2. Wytyczne ICH Q6A,
3. P. R. Lowe i inni, J. Med. Chem., 35, 1992, 3377-3382.

Podziękowania

Pomiary rentgenostrukturalne dla TZ-1 i TZ-2 wykonano w Laboratorium Badań Strukturalnych na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Badania nad temozolomidem wykonano w ramach projektu: „Innowacyjne technologie leków onkologicznych o szczególnym znaczeniu terapeutycznym i społecznym” nr UDA-POIG.01.03.01-14-069/08-00.

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE KOMPLEKSÓW Tb³⁺ I Dy³⁺ Z KWASEM ALENDRONOWYM

Michał Babij, Anna Mondry

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego ul. F. Joliot-Curie 14, 50-303 Wrocław

Jony lantanowców na trzecim stopniu utlenienia (w szczególności Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) od dawna znajdują się w polu zainteresowania naukowców. Dzięki ich fluorescencyjnym właściwościom oraz podobieństwu do jonów wapnia i magnezu (podobny promień jonowy) możliwe jest konstruowanie, przy ich pomocy, biologicznie kompatybilnych sond luminescencyjnych [1]. Jak dotąd do konstrukcji takich sond używane były kwasy karboksylowe [2]. Jednakże w obecnym czasie zwiększa się zainteresowanie związkami fosforoorganicznymi, takimi jak fosforany i fosfoniany, występującymi w organizmach żywych. Fosfoniany biorą udział w gospodarce wapnia i magnezu w organizmach żywych [3]. Pamiętając o podobieństwie jonów Ln³⁺ do jonów Mg²⁺ i Ca²⁺ kompleksy ligandów fosfonowych z lantanowcami mogą być potencjalnie dobrymi sondami luminescencyjnymi.

Nasze badania zostały skupione na kompleksie dysprozu i terbu z kwasem alendronowym (kwas (4-amino-1,1-hydroksylobutynylo)bisfosfonowy, NH₂CH₂CH₂CH₂COH(H₂PO₃)₂ - H₄A) jako potencjalnych sondach luminescencyjnych. Krystaliczne proszki kompleksów zostały otrzymane poprzez powolne odparowanie roztworów powstałych z mieszaniny chlorków odpowiednich lantanowców z roztworem soli sodowej kwasu alendronowego w stosunku molowym M:L = 1:1 w różnych pH w zakresie od 4 do 8. Tak otrzymane proszki zostały poddane analizie elementarnej w celu określenia ich składu. Następnie zmierzono dyfraktogramy proszkowe XRD, które porównano z wcześniej otrzymanymi XRPD dla czystego kwasu oraz dla zbadanych już kompleksów Ln³⁺ z kwasem alendronowym. Analizę widm absorpcyjnych w zakresach UV-vis-NIR-IR w różnych temperaturach wykonano w celu zbadania sposobu koordynacji jonu Tb³⁺ i Dy³⁺ przez ligand kwasu alendronowego. Wykonane widma emisyjne i wzbudzeniowe zmierzono w celu sprawdzenia właściwości luminescencyjnych kompleksów.

Wyniki analiz elementarnych oraz dyfraktogramy proszkowe sugerują, iż kompleksy Tb³⁺ i Dy³⁺ z kwasem alendronowym są homologiczne w stosunku do wcześniej zbadanych kompleksów Nd³⁺ i Eu³⁺ z tym kwasem gdzie jon lantanowca jest koordynowany przez dwie grupy fosfonowe oraz grupę hydroksylową cząsteczki kwasu alendronowego i trzy cząsteczki wody. W wynikach spektroskopii emisyjnej kompleksów obserwowane są emisje z poziomu ⁵D₄ do poziomów ⁷F_j dla terbu oraz z poziomu ⁴F_{9/2} do poziomów ⁶H_j dla dysprozu. Na widmach wzbudzeniowych nie obserwuje się ani efektu: przeniesienia energii ani przeniesienia ładunku[4].

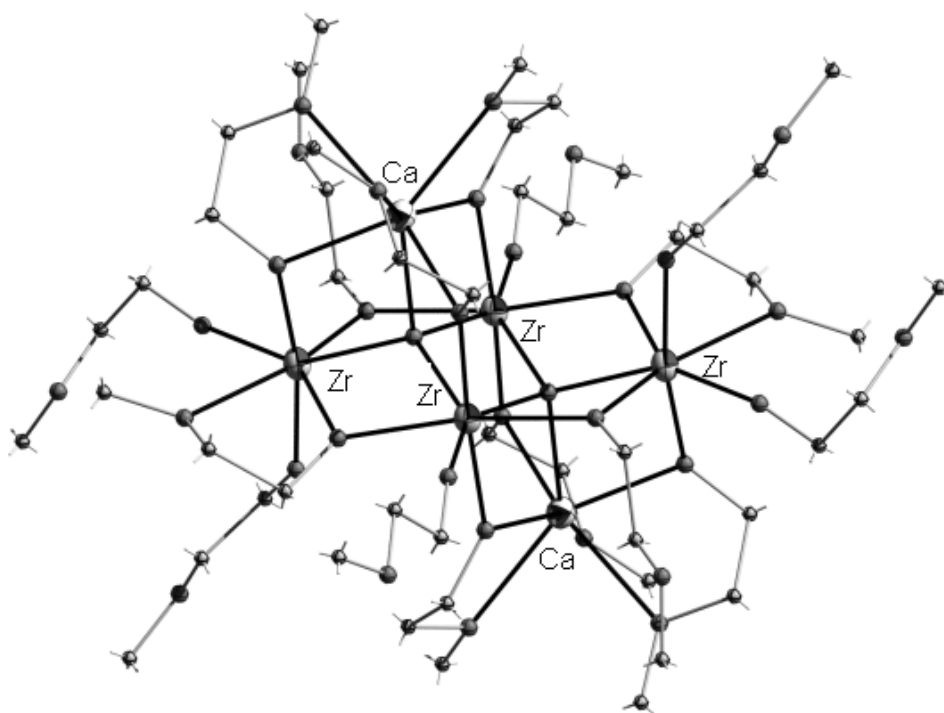
Literatura

- [1] Binnemans K., *Chem. Rev.* **109** (2009) 4283–4374.
- [2] Eliseeva S.V., Bünzli J.-C. G., *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 189–227.
- [3] Murphy P.D., *Organophosphorus reagents: a practical approach in chemistry* Oxford 2004.
- [4] Mondry A., Starynowicz P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **9** (2006) 1859–1867.

**BADANIA STRUKTURALNE BIMETALICZNEGO ZWIĄZKU
KOMPLEKSOWEGO WAPNIA I CYRKONU****Lucjan Jerzykiewicz, Józef Utko, Piotr Sobota***Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Otrzymywanie heterometalicznych związków kompleksowych należy do jednej z najszybciej rozwijających się dziedzin nowoczesnej chemii koordynacyjnej. Szczególna uwaga w tych badaniach skierowana jest na otrzymywaniu katalizatorów procesów polimeryzacji, prekursorów materiałów tlenkowych, nowych materiałów magnetycznych oraz modelowych centrów aktywnych występujących w naturalnych metaloenzymach.

W niniejszym komunikacie przedstawione zostaną wyniki badań strukturalnych, nowego prekursora materiału tlenkowego - bimetalicznego związku kompleksowego wapnia i cyrkonu, stabilizowanego przez ligandy O-donorowe $[\text{Zr}_4\text{Ca}_2(\mu_4\text{-O})_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_{16}]$. Związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym (grupa przestrzenna $C2/c$ (parametry komórki: $a=27.435(5)$ Å, $b=19.587(5)$ Å, $c=16.258(5)$ Å, $\beta=120.94(5)^\circ$).



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

METALLOSUPRAMOLECULAR ORGANIZATION IN A NEW COPPER COMPLEX WITH SULFOIZOFTALIC ACID

T. Kurc, I. Turowska-Tyrk, V. Videnova-Adrabińska

*Department of Chemistry, Wrocław University of Technology,
27 Wybrzeże Wyspiańskiego, 50-370 Wrocław*

A new complex copper(II) salt has been synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. The basic building unit of the crystal is a coordination dimer $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2(\text{HSIP})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$, where H_3SIP is 5-sulfoizoftalic acid (Figure1). The compound crystallizes in the triclinic space group P-1. The unit cell parameters are as follows: $a = 6.8260(14) \text{ \AA}$, $b = 8.7302(17) \text{ \AA}$, $c = 11.776(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 74.00(3)^\circ$, $\beta = 73.43(3)^\circ$, $\gamma = 83.20(3)^\circ$, and $Z = 1$. The asymmetric unit consists of one copper ion, one acid dianion and four water molecules. The six-coordinate copper ion is in a distorted octahedral environment, formed by one carboxylic O3 oxygen atom and five water O atoms. The neighboring metal ions share one of their aqua ligands to produce dinuclear cores $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2]$, which are further arranged into inorganic monolayers. The bridging water molecule Ow1 serves both: as μ_2 -ligand between two Cu ions to form the dimer with R2,2(4) coordination ring motif, and as hydrogen-bond donor to extend the Cu dimers into 1D ribbons along the a-direction (Figure2). The intradimer Cu-Cu(i) distance is $3.6576(8) \text{ \AA}$ and the interdimer Cu...Cu distances are $6.8260(14) \text{ \AA}$ between the translation related and $7.3180(22) \text{ \AA}$ between the inversion related copper centers.

The sulfonate group of the SIP ligand serves to bridge the copper dimers via water-sulfonate hydrogen bonds in order to arrange them into inorganic monolayers, while the carboxylic groups serve to link the monolayers in 3D structure (Figure3). Additionally, the aromatic rings are stacked with off-set face-to-face interactions along the a-crystallographic direction. The distances between the neighboring inversion related ring centroids along the stack are $3.6199(13) \text{ \AA}$ and $3.6082(13) \text{ \AA}$, and the slippage between the rings are 1.384 \AA and 1.397 \AA .

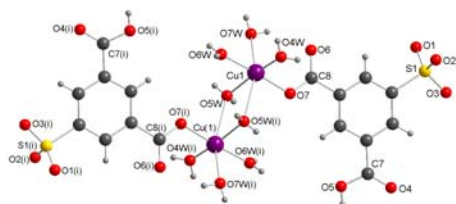


Figure1.
The basic building unit: $[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-OH}_2)_2(\text{HSIP})_2(\text{H}_2\text{O})_6]$.

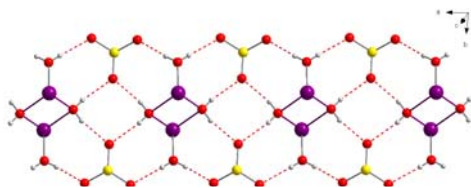


Figure2.
1D ribbons containing R2,2(4) coordination ring motif.

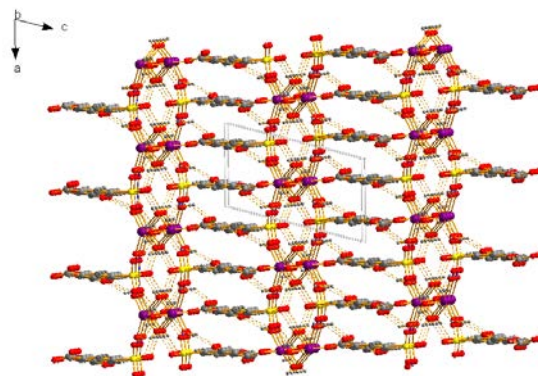


Figure3.
3D structure built via hydrogen bond between building units.

SOLVENT EFFECT ON PSEUDOPOLYMORPHISM OF 4-(PHOSPHONOMETHYL)BENZOIC ACID

**Magdalena Wilk¹, Maura Malińska², Krzysztof Woźniak²,
Ilona Turowska-Tyrk¹ and Veneta Videnova-Adrabińska¹**

¹*Department of Chemistry, Wrocław University of Technology,
27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland*

²*Department of Chemistry, University of Warsaw,
1 Pasteura St., 02-093 Warsaw, Poland*

The term *pseudopolymorphism* refers to a situation, in which a compound is obtained in crystalline forms that differ in the nature and/or stoichiometry of included solvent molecules [1]. To increase our knowledge of this phenomenon, we have structurally and spectroscopically characterized two pseudopolymorphs of 4-(phosphonomethyl)benzoic acid, **1**.

The monohydrated form of **1** (pseudopolymorph **A**) crystallizes in the monoclinic crystal system with a space group $P2_1/n$. The acid molecules are linked into chains along the *a* axis *via* (P)O–H \cdots O(P) hydrogen bonds. The inversion-related chains are organized in ribbons *via* $R_2^2(8)$ ring motifs, formed between the carboxylic groups. The ribbons are further supported by C–H \cdots π and C=O \cdots π interactions. Each water molecule serves to connect three neighbouring ribbons *via* O_w–H \cdots O(P) and (P)O–H \cdots O_w hydrogen bonds into 3D supramolecular network (Figure 1).

On the other hand the ethanol solvate of **1** (pseudopolymorph **B**) is triclinic and crystallizes in the space group $P\bar{1}$. The asymmetric unit consists of two unique acid molecules, which are extended along the [011] direction *via* alternating carboxylic-carboxylic and phosphonic-phosphonic interactions to arrange into zig-zag chains with two different $R_2^2(8)$ ring motifs. The opposite chains are combined into ribbons *via* an additional (P)O–H \cdots O(P) hydrogen bond generating a centrosymmetric $R_4^2(12)$ ring motif. The ethanol molecules serve to cross-link the ribbons with O_{et}–H \cdots O(P) and (P)O–H \cdots O_{et} hydrogen bonding interactions in order to form a layer (Figure 2). The crystal packing is stabilized by C–H \cdots O hydrogen bonds and hydrophobic interactions.

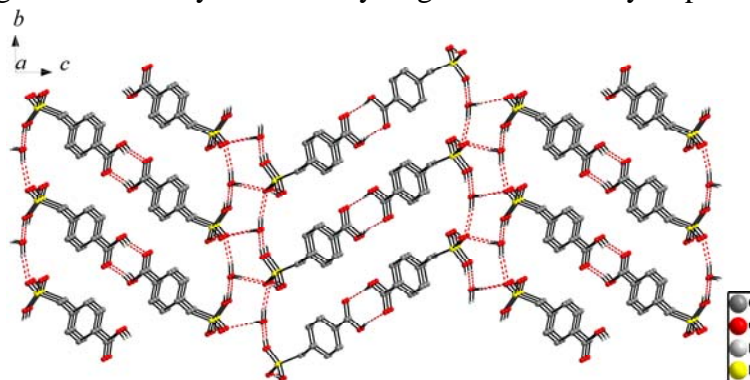


Figure 1. The 3D hydrogen-bonded network in pseudopolymorph A formed with the help of water molecules. The H atoms not involved in the hydrogen bonds have been omitted for clarity.

B-34

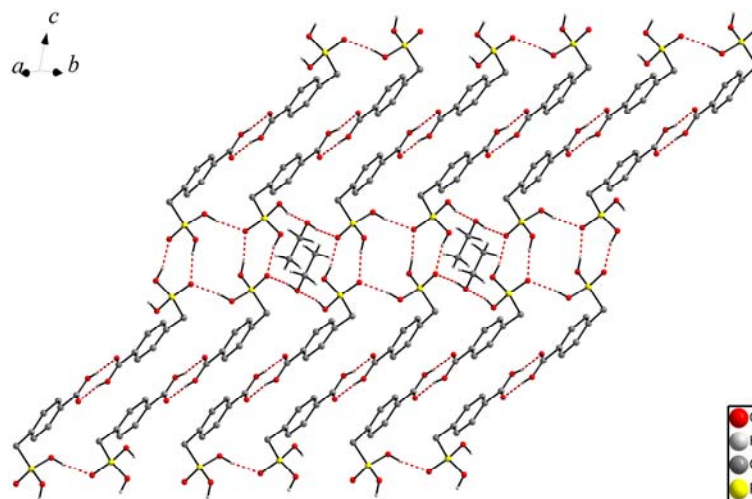


Figure 2. The 2D hydrogen-bonded network in pseudopolymorph B created with the aid of ethanol molecules. The H atoms of the benzene rings and the methylene groups have been omitted for clarity.

Acknowledgment

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

Reference

- [1] T. L. Threlfall, *Analyst*, **120** (1995) 2435.

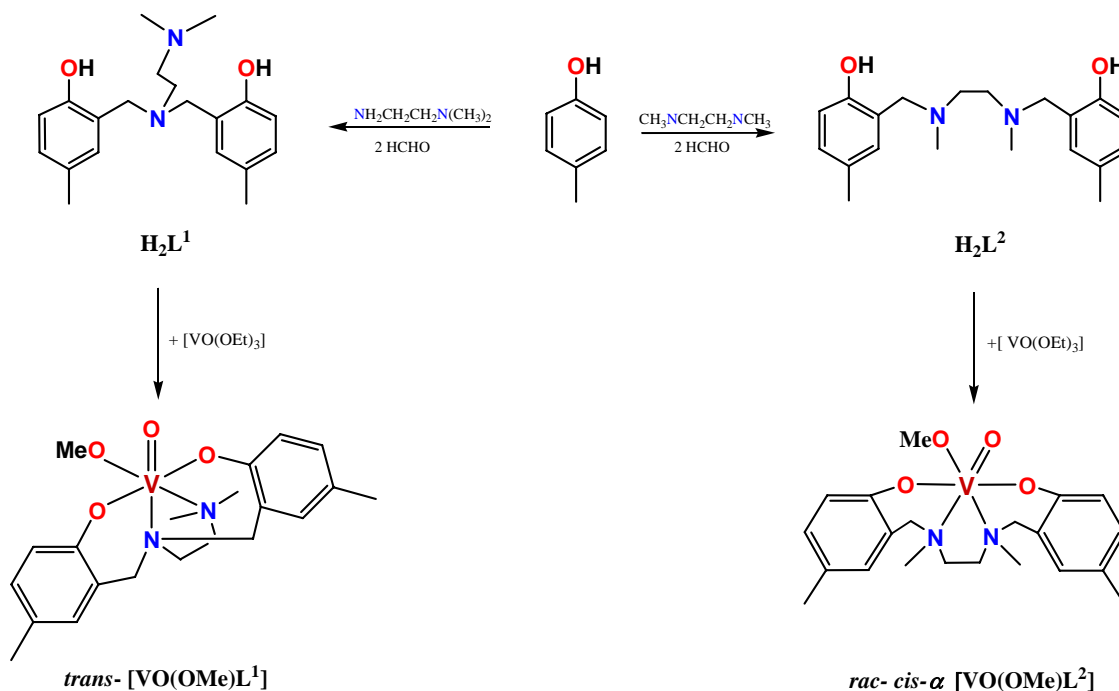
BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW WANADU(V) Z LIGANDAMI DIAMINOBISFENOLANOWYMI

Ewa Kober, Zofia Janas

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

Wanad odgrywa szczególną rolę wśród biometali, głównie z powodu swojej obecności w wielu układach biologicznych^[1]. Badania nad **związkami kompleksowymi wanadu**, chemicznymi modelami centrów aktywnych enzymów cieszą się dużym zainteresowaniem w aspekcie wykorzystania ich w **procesach katalitycznych** przebiegających w warunkach konkurencyjnych do stosowanych już w przemyśle. Chemia koordynacyjna wanadu odgrywa bardzo ważną rolę w katalitycznych procesach organicznych takich jak polimeryzacja olefin^[2], dehydrogenacja czy dekarboksylacja^[3].

Przedmiotem prezentowanych wyników jest synteza, badania spektroskopowe i strukturalne nowych monomerycznych oktaedrycznych kompleksów wanadu. Do realizacji tego celu wybrano ligandy **diaminobisfenolanowe**, w których grupy fenolanowe połączone są mostkami aminowymi. Prekursory tych ligandów otrzymany są w jednoetapowej reakcji Mannicha^[4].



Schemat 1. Strategia syntezy kompleksów wanadu(V) z ligandami diaminobisfenolanowymi.

Literatura

- [1] D. Crans, J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 849.
- [2] Ch. Lorber, F. Wolff, R. Choukroun, L. Vendier, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 2850.
- [3] T. Hirao, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2707.
- [4] Z. Janas, T. Nerkowski, E. Kober, L. B. Jerzykiewicz, T. Lis, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 442.

ON THE COORDINATION CHEMISTRY OF A MAGNESIUM CATION

Tomasz Sierański, Rafał Kruszyński

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

The study of bonding in metal-ligand systems containing alkaline earth metal cations has started developing rapidly in the recent years [1,2]. Especially, the coordination chemistry of a magnesium cation is of a considerable interest. Magnesium plays vital roles in biological processes, many of which are not fully understood yet. For example, magnesium cations participate in homeostasis [3] and are present in many enzymes, including all those synthesising or hydrolysing the adenosine triphosphate – ATP [4].

Although many works have been published on different aspects of magnesium coordination chemistry, and the interest concerning this subject is continuously growing, no general review on this metal structural chemistry has been published and statistical data associating structures with the type of a used ligand have been not present. There are around 1600 known structures of magnesium coordination compounds in the Cambridge Structural Database [5]. According to the performed investigations, the coordination number of a magnesium cation differs from 2 to 10 and it can create complex compounds with various ligands acting in both monodentate and multidentate modes. Some of the used ligands can act as a crosslinking agent in binuclear and multiclear magnesium compounds.

The aim of the study was gathering the data concerning the coordination chemistry of a magnesium cation and describing the dependences between the magnesium coordination number, type of a used ligand and the locations of ligands in the inner and outer coordination spheres. Additionally, the magnesium coordination geometry was discussed in terms of ligands types and binding characteristics. The presented study allows determination of coordinative preferences of a magnesium cation and predicting its behaviour under given conditions in different systems, thus it permits understanding of self-assembly processes occurring in the magnesium ion environment.

References

- [1] A. Torvisco, A.Y. O'Brien, K. Ruhlandt-Senge, *Coordin Chem Rev.*, **255** (2011) 1268.
- [2] K.M. Fromm, *Coordin Chem Rev.*, **252** (2008) 856.
- [3] D. Radford Shanklin, *Exp. Mol. Pathol.*, **83**, (2007) 224.
- [4] Y.H. Ko, S. Hong, P.L. Pedersen, *J. Biol. Chem.*, **274** (1999) 28853.
- [5] F.H. Allen, *Acta Crystallogr B.*, **58** (2002).

WPLYW PODSTAWNIKÓW PIERŚCIENIA FENYLOWEGO W POZYCJI ORTO NA JEGO USTAWIENIE W POCHODNYCH KWASU HYDRAZYDODITIOKARBAZOWEGO

**Adam Truchlewski^{1,2}, Angelika Becht^{1,3}, Małgorzata Szczesio², Andrzej Olczak²,
Marek L. Główka²**

¹*Koło Naukowe „TROTYL”, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

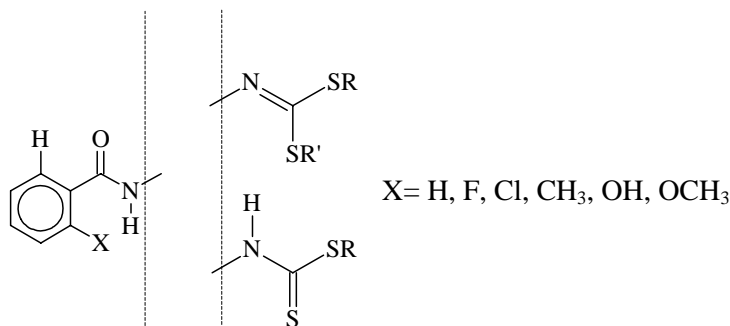
²*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

³*Instytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

Początkowo syntezowane (przez zespół H. Foksa z Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego) były pochodne 2-pirydynowe i 2-pirazonowe, w których koplanarność pierścienia aryłowego wynika z wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego między azotem w pozycji *orto* pierścienia aryłowego, a wodorem sąsiedniej grupy amidowej. W wyniku przeprowadzonych przez nas badań rentgenograficznych tych związków (z których wiele wykazuje aktywność tuberkulostatyczną) stwierdziliśmy, że duże znaczenie dla aktywności ma możliwość zachowania planarności cząsteczki [1,2].

W kolejnym cyklu badań okazało się, że pochodne 3,4-dichlorofenyłowe wykazują podobną aktywność, choć pierścień fenyłowy musi być w nich skręcony w stosunku do ugrupowania hydrazydowego [3]. Analizie wielkości tego skręcenia jest poświęcona niniejsza praca, oparta również na danych z Bazy CSD [4].

Analiza związków podstawionych w pozycji *orto* (H, F, Cl, CH₃, OH, OCH₃), wykazała, że największe skręcenie pierścienia aromatycznego występuje w związkach zawierające atom chloru. Jest to spowodowane dużą zawadę steryczną, kąt ten średnio wynosi 52°, najmniejsze – grupą wodorotlenową i metoksyłową około 6-7°, w tym przypadku istnienie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego determinuje wypłaszczenie cząsteczki.



Literatura

- [1] A. Olczak, M. Szczesio, J. Gołka, C. Orlewska, K. Gobis, H. Foks, M. L. Główka, *Acta Cryst. C*, **67** (2011), o37.
- [2] M. Szczesio, A. Olczak, J. Gołka, K. Gobis, H. Foks, M. L. Główka, *Acta Cryst. C*, **67** (2011), o235.
- [3] M. Szczesio, A. Olczak, K. Gobis, H. Foks, M. L. Główka, *Acta Cryst. C*, **68** (2012), o99.
- [4] Allen, F. H. , *Acta Cryst.*, **58** (2002) , 380.

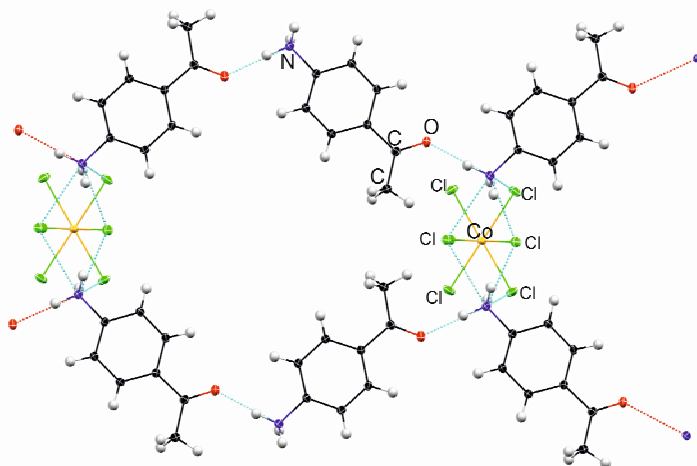
HYBRYDY ORGANICZNO-NIEORGANICZNE WYBRANYCH POCHODNYCH BENZENU Z HALOGENKAMI METALI PRZEJŚCIOWYCH

Roman Gajda, Krzysztof Woźniak

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Badania nad kryształami hybryd organiczno-nieorganicznych, zbudowanych z kationów organicznych, którymi są pochodne benzenu, oraz nieorganicznych anionów takich jak jony chlorkowe czy halogenki metali, zapoczątkowane zostały już wiele lat temu [1-2]. Ostatnio publikowane struktury zawierają w swej budowie aniony halogenków metali przejściowych [3-4]. Badania nad strukturami tego typu są kontynuowane i rozwijane ze względu na istotną rolę podobnych struktur w chemii supramolekularnej[5], przy konstruowaniu nanokompozytów[6].

Niniejszy praca przedstawia wyniki badań strukturalnych dotyczących nowych hybrydowych struktur tworzonych przez acetyloanilinę oraz p-toluidynę z halogenkami metali przejściowych. Wymienione pochodne benzenu krystalizowano między innymi z chlorkiem i bromkiem kadmu, oraz chlorkami cynku i kobaltu (rys. 1). Zarówno w przypadku p-toluidyny jak i acetyloaniliny uzyskano nowe, różniące się od znanych do tej pory struktury hybrydowe tych związków. W przypadku kokryształów tworzonych z acetyloaniliną molekuly agregują w charakterystyczny sposób tworząc luki wystarczająco duże dla cząsteczek rozpuszczalnika. Na ich obecność wewnątrz luk wskazują badania gęstości elektronowej tych związków.



Rys. 1 Upakowanie molekuł w kryształach hybrydy acetyloaniliny z chlorkiem kobaltu. Widok wzdłuż stałej sieciowej *c*. Cząsteczki połączone wiązaniami wodorowymi agregują tworząc luki dostatecznie duże dla cząsteczek rozpuszczalnika.

Literatura

- [1] G. von Eller, *Bull. Soc. Fr. Mineral, Cristallogr.*, **78** (1955) 275-300.
- [2] M. Colapietro, A. Domenicano, G. Portalone, *Acta Cryst. B.*, **38** (1982) 2825-2829.
- [3] S. Souissi, W. Smirani, M. Rzaigui, *Acta Cryst. E.*, **65** (2009) m442.
- [4] X. W. Song, R. T. Xue, S. G. Chen and Y. S. Yin, *Acta Cryst. E.*, **67** (2011) m653.
- [5] A. B. Descalzo, R. Martinez-Manez, F. Sancenon, K. Hoffmann, K. Rurack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45** (2006) 5924-5948.
- [6] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 3559-3592.

WPLYW WIĄZAŃ WODOROWYCH NA STRUKTURĘ KRYSTALICZNĄ WYBRANYCH TIOAMIDÓW

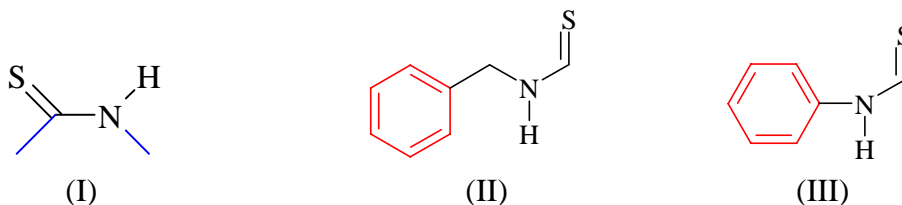
Wioleta Śmiszek-Lindert^a, Katarzyna Stadnicka^b, Maria Nowak^c, Joachim Kusz^c

^a Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 14, 40 - 007 Katowice

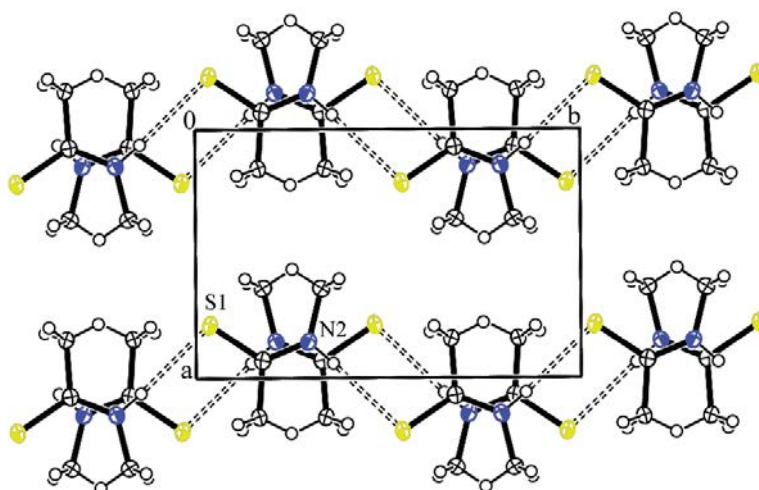
^b Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30 - 060 Kraków

^c Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice

Wiązanie wodorowe to specyficzny rodzaj oddziaływań cząsteczkowych, powszechnie występujących w przyrodzie. Odgrywa ono zasadniczą rolę w budowie materii, procesach biologicznych, biofizycznych, jak również biochemicznych. Istotny wpływ na upakowanie molekuł w sieci krystalicznej wykazują różnej mocy mostki wodorowe, a o ich rozmieszczeniu decyduje, w głównej mierze, budowa związku i odpowiednie przestrzenne rozmieszczenie grup funkcyjnych (efekt steryczny).

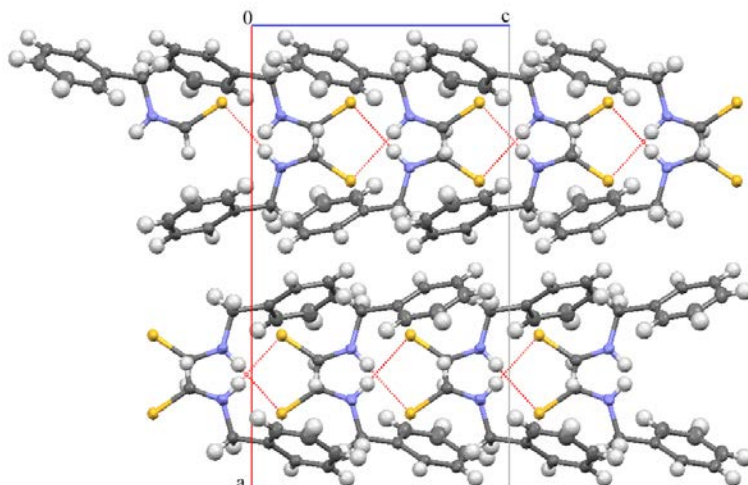


Cząsteczki N-metylotioacetamidu (I) oraz N-benzyltioformamidu (II) połączone są w nieskończenie długie, zygzakowate łańcuchy, poprzez międzymolekularne wiązania wodorowe typu N-H...S. Oddziaływania te są relatywnie silne w przypadku (I) i słabe w (II) [1, 2, 3]. Rzut na komórki elementarne prezentowanych związków, obrazujący ułożenie łańcuchów wiązań wodorowych w sieci krystalicznej przedstawiono poniżej.



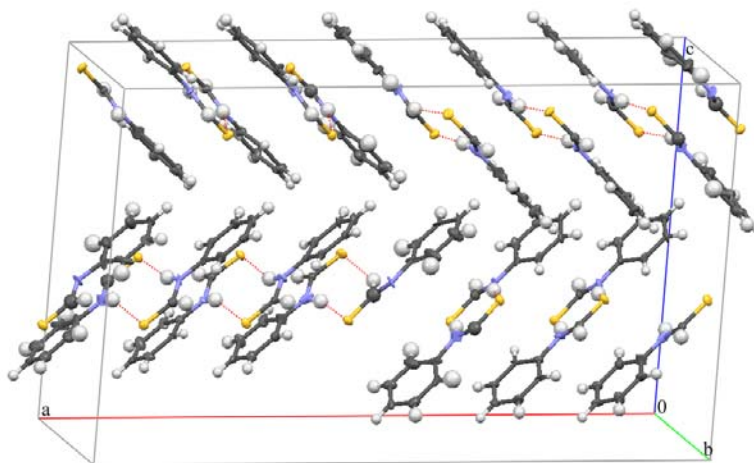
Rys.1. N-metylotioacetamid (I) - widok wzdłuż kierunku [001].

B-39



Rys. 2. N-benzyltioformamid (II) - widok wzdłuż kierunku [010].

Z kolei spójność struktury krystalicznej tioformanilidu (III) utrzymują molekuly zasocjowane w quasi-centrosymetryczne dimery, połączone za pośrednictwem mostków wodorowych N-H \cdots S. Na uwagę zasługuje fakt, iż w sieci kryształu tioformanilidu nie występuje tylko jeden rodzaj dimerów, jak również jeden typ wiązań wodorowych, o ściśle określonej geometrii. Na podstawie uzyskanych danych krystalograficznych stwierdzono, iż w sieci kryształu znajduje się sześć rodzajów mostków wodorowych [4]. Rysunek 3. ilustruje ułożenie wiązań wodorowych w komórce elementarnej sieci.



Rys. 3. Tioformanilid (III) - widok wzdłuż kierunku [010].

Literatura

- [1] H.T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, K. Stadnicka, *Chemical Physics*, 335 (2007) 221-232.
- [2] W. Śmiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. E.*, 63 (2007) 4587.
- [3] G. R. Desiraju & T. Steiner (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. New York: Oxford University Press.
- [4] W. Śmiszek-Lindert (2009). *Warianty mechanizmu dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w łańcuchowych układach wiązań wodorowych w oparciu o spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów wybranych amidów i tioamidów* (rozprawa doktorska).

SYNTEZA, BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE N-BENZYLOACETAMIDU ORAZ N-BENZYLOTIOACETAMIDU

Wioleta Śmiszek-Lindert^a, Olaf Lindert^b, Maria Nowak^c, Joachim Kusz^c

^a *Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 14, 40 - 007 Katowice*

^b *Katedra Zdrowia Kobiety, Wydział Opieki Zdrowotnej, Śląski Uniwersytet Medyczny,
ul. Medyków 12, 40 - 752 Katowice*

^c *Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice*

N-Benzyloacetamid (I) uzyskano w reakcji 30g (0.28 mola) benzyloaminy i 170g (2.83 mola) lodowatego kwasu octowego. Otrzymany produkt kilkakrotnie krystalizowano z eteru naftowego. W kolejnym etapie 2.06g (0.014 mola) N-benzyloacetamidu zmieszano z 0.61g (0.003 mola) pięciosiarczku fosforu, prowadząc do produktu końcowego N-benzylotioacetamid (II) [1, 2].

Kryształy (I) i (II) przebadano przy użyciu czteroosiowego dyfraktometru rentgenowskiego Xcalibur z kamerą CCD Sapphire3 firmy Oxford Diffraction z monochromatorem grafitowym, wykorzystując promieniowanie Mo K α . Rentgenograficzne badania monokryształów N-benzyloacetamid i N-benzylotioacetamid dostarczyły informacji, iż krystalizują one, odpowiednio, w układzie jednoskośnym i ortorombowym, z komórką elementarną sieci obsadzoną czterema translacyjnie nierównocennymi molekułami, należącymi do różnych łańcuchów wiązań wodorowych [3, 4]. Molekuły zasocjowane są w nieskończenie długie łańcuchy mostków wodorowych, odpowiednio typu N-H \cdots O i N-H \cdots S, należące do relatywnie słabych międzymolekularnych oddziaływań [5]. Ponadto badania dowiodły, iż molekula N-benzylotioacetamid nie jest płaska, grupa tioamidowa – CS–NH– jest obrócona w stosunku do płaszczyzny pierścienia benzenowego. Wartości kątów torsyjnych C2–C1–C7–N1 i C6–C1–C7–N1 wynoszą odpowiednio -143.30 (12) $^{\circ}$ oraz 39.01 (17) $^{\circ}$. Z kolei kąt dwuścienny pomiędzy płaszczyzną pierścienia benzenu i płaszczyzną grupy tioamidowej jest równy 86.30 (7) $^{\circ}$ [4].

Analiza struktur krystalograficznych (I) i (II), w znaczący sposób, była pomocna w wyjaśnieniu mechanizmu generacji widm IR wodorowo związanych kryształów molekularnych [6, 7]. Na widmach, omawianych związków, zaobserwowano charakterystyczne efekty spektroskopowe w zakresie częstości pasm protonowych i deuteronowych drgań rozciągających ν_{N-H} i ν_{N-D} [1]. Pomiar widm IR monokryształów (I) i (II) wykonano metodą transmisyjną z użyciem spektrometru *Magna 560 FT IR* firmy Nicolet, w temperaturze pokojowej oraz temperaturze ciekłego azotu [1].

Literatura

- [1] W. Śmiszek-Lindert (2009). *Warianty mechanizmu dynamicznych oddziaływań kooperatywnych w łańcuchowych układach wiązań wodorowych w oparciu o spolaryzowane widma w podczerwieni kryształów wybranych amidów i tioamidów* (rozprawa doktorska).
- [2] K. Kotera, T. Okada, S. Miyazaki, *Tetrahedron*, 24 (1968) 5677-5690.
- [3] W. Śmiszek-Lindert, J. Kusz, *Acta Cryst. E.*, 63 (2007) 3713.
- [4] W. Śmiszek-Lindert, O. Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. C.*, 64 (2008) 599-603.
- [5] G. R. Desiraju & T. Steiner (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. New York: Oxford University Press.
- [6] H.T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, K. Stadnicka, *Chem. Phys.*, 335 (2007) 221-232.
- [7] H.T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, B. Hachuła, *J. Phys. Chem. A*, 115 (2011) 7511-7520.

B-41

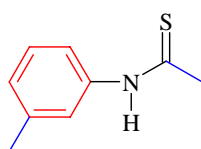
SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE WIAZAŃ WODOROWYCH N-(m-TOLYLO)TIOACETAMIDU, N-(p-TOLYLO)TIOACETAMIDU ORAZ N-METYLOTIOBENZAMIDU

Wioleta Śmiszek-Lindert^a, Maria Nowak^b, Joachim Kusz^b

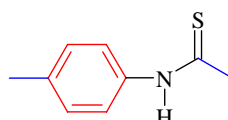
^a Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 14, 40 - 007 Katowice

^b Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice

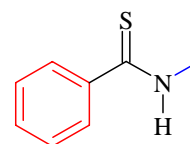
Tytułowe związki, N-(m-tolylo)tioacetamid (I), N-(p-tolylo)tioacetamid (II) i N-metylotiobenzamid (III), uzyskano poprzez reakcję odpowiednich analogów tlenowych z pięciosiarczkiem fosforu [1, 2, 3].



(I)



(II)



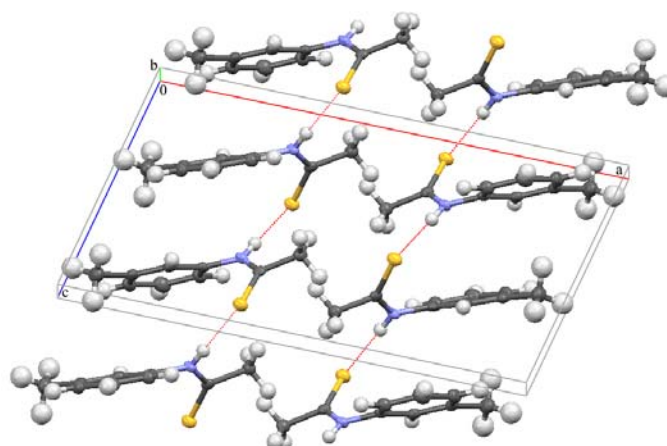
(III)

Molekuły (I), (II) oraz (III) w kryształach połączone są poprzez słabe międzycząsteczkowe mostki wodorowe N-H...S, tworząc w przestrzeni nieskończenie długie, otwarte łańcuchy typu zyg-zag (rys. 1). Oddziaływanie następuje między protonem atomu azotu (N1) a elektronami atomu siarki (S1) grupy tionowej (C=S) [1-4]. Parametry geometrii wiązań wodorowych wynoszą odpowiednio:

(I) - $r_{\text{N-H}} = 0.808$ (15) Å, $R_{\text{H...S}} = 2.520$ (16) Å, $R_{\text{N...S}} = 3.3233$ (14) Å, $i < \text{N-H...S} = 173.0$ (15)° [1].

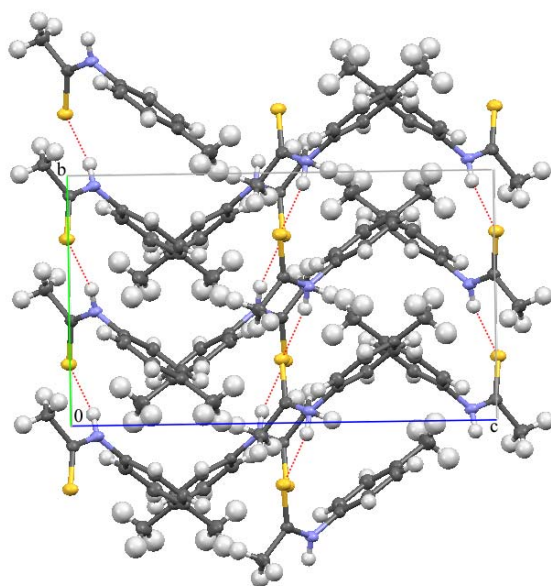
(II) - $r_{\text{N-H}} = 0.875$ (14) Å, $R_{\text{H...S}} = 2.555$ (15) Å, $R_{\text{N...S}} = 3.3926$ (10) Å, $i < \text{N-H...S} = 160.6$ (12)° [2].

(III) - $r_{\text{N-H}} = 0.86$ (4) Å, $R_{\text{H...S}} = 2.67$ (3) Å, $R_{\text{N...S}} = 3.338$ (2) Å, $i < \text{N-H...S} = 135$ (3)° [3].

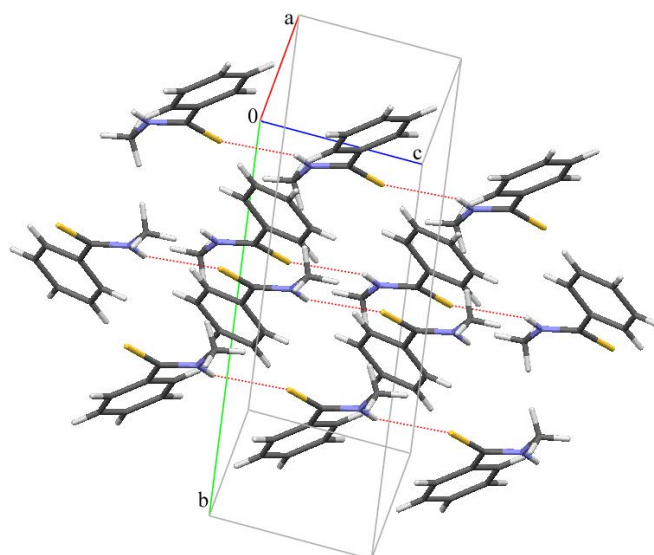


1a

B-41



1b



1c

Rys. 1. Komórka elementarna N-(m-tolyl)tioacetamidu (1a), N-(p-tolyl)tioacetamidu (1b) i N-metylotiobenzamidu (1c) z uwzględnieniem układu mostków wodorowych.

Literatura

- [1] W. Śmiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. E.*, 63 (2007) 4161.
- [2] W. Śmiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. E.*, 63 (2007) 3917.
- [3] W. Śmiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, *Acta Cryst. E.*, 63 (2007) 4030.
- [4] G. R. Desiraju & T. Steiner (1999). *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. New York: Oxford University Press.

**CRYSTAL STRUCTURE AND PHASE TRANSITION
IN DIAMMONIUM TETRABROMOCUPRATE DIHYDRATE
STUDIED BY X-RAY AND NEUTRON DIFFRACTION
AT 296, 120 AND 20 K**

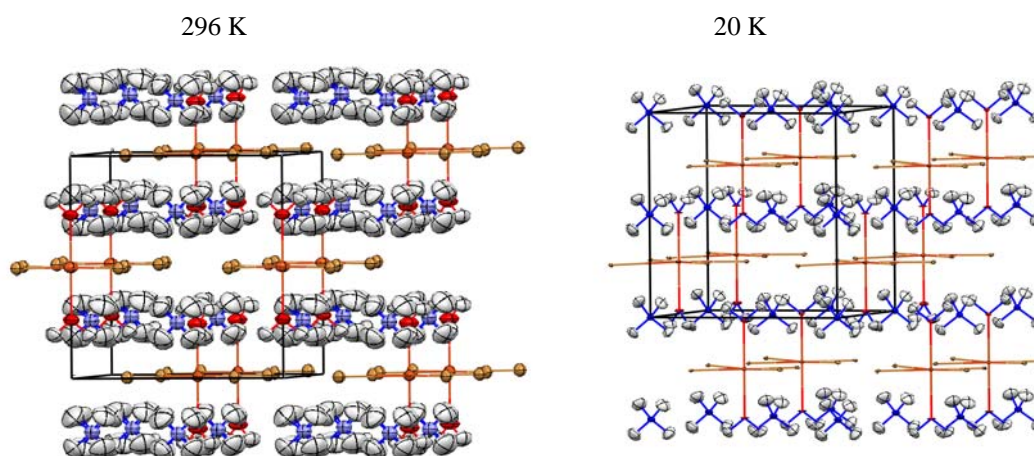
Hanna Maluszyńska¹, Alain Cousson²

¹*Faculty of Physics, A. Mickiewicz University,
Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland*

²*Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS),
CEA Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

The diammonium tetrabromocuprate dihydrate, $(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hereafter referred as DABrH) was studied by calorimetric, X-ray and neutron diffraction. The compound undergoes a weak second order phase transition at 156 K changing the symmetry from $P4_2/mnm \rightarrow P-42_1m$. The X-ray diffraction studies performed at 296 K and 120 K and the neutron diffraction at 296 K and 20 K determined structure of both crystal phases with high precision. The studies at 296 K confirmed the results of X-ray data of DABrH presented in [1] but not the results of the low temperature phase of [1] and confirmed the neutron results of the isostructural $(\text{NH}_4)_2\text{CuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 296 K [2]. Due to the multidomain structure and large absorption only neutron results allowed to describe the mechanism of the phase transition, which is entirely connected with the orientational ordering of the ammonium groups. The phase transition is classified as order-disorder continuous one. The crystal structure of the DABrH can be described as hydrogen bonded two-layers structure consisting of hydrogen donors (the water and NH_4 molecules) and hydrogen acceptors - the bromine atoms. This two-layer structure is preserved in both crystal phases.

The piezoelectric effect observed below 156 K confirmed the non-centrosymmetric low temperature crystal phase.



Crystal structure of $(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ viewed down the a axis at 296 and 20 K – neutron results.

References

- [1] K. Zavodnik, V. K. Belskii, I. Dias, V. Fernandez, *Kristallografiya* **44** (1999) 62.
[2] S. N. Bhakay-Tamhane, A. Sequeira, R. Chidambaram, *Acta Crystallogr. B* **36** (1980) 2925.

COMPLEX HYDROGEN BONDING PATTERNS. INTERRELATION AMONG GRAPH-SET DESCRIPTORS

Marek Daszkiewicz

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

The hydrogen bonding patterns can be described on the basis of the graph-set approach. Since a set of individual hydrogen bonds create the hydrogen bonding pattern, these individuals can be described independently by the graph-set descriptors [1]. The descriptors can be added to each other resulting in a descriptor of the pattern. Algebraic equations based on the graph-set descriptors are given. Alternatively, the hydrogen bonding pattern can be considered as an ordered molecular assembly. Therefore, the proper *elementary* graph-set descriptor, $E_d^a(n)$, associated with the molecules can be utilized to obtain a descriptor of hydrogen bonding patterns. The procedure of the appropriate graph-set summation, leading to the complex pattern, is showed based on the exaple crystal structures.

Literature

- [1] M. Daszkiewicz, *Struct. Chem.* **23** (2012) 307

CRYSTAL STRUCTURE OF $R_3Mn_{0.5}GeS_7$ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er)

Marek Daszkiewicz¹, Olga V. Marczuk², Lubomir D. Gulay³

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, Volyn National University,
Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine*

³*Department of Ecology and Protection of Environment, Volyn National University,
Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine*

Syntheses of compounds with increasingly complex compositions, such as ternary, quaternary etc., has become a principle direction in a modern material science. Among the multicomponent systems an important place belongs to the complex rare-earth chalcogenides. The rare-earth chalcogenides are being intensively studied during last years due to their specific thermal, electrical and optical properties, which for example make them prospective materials in the field of infrared and nonlinear optics. Therefore the synthesis and the investigation of the crystal structures of complex chalcogenides is an important step in the search for new materials [1].

The samples with the composition $R_3Mn_{0.5}GeS_7$ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er) were obtained with the use of high purity elements (the purity of the ingredients was better than 99.9 wt. %) in evacuated silica ampoules. The ampoules were heated (30 K/h) to 1420 K in a tube furnace. The samples were kept at the maximal temperature during 3 hours. Then they were cooled (10 K/h) to 770 K and annealed at this temperature during 240 hours. After annealing the ampoules with the samples were quenched in cold water.

Small single crystals of $R_3Mn_{0.5}GeS_7$ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er) suitable for crystal structure investigations were selected from all samples. The X-ray intensities data were collected on a KUMA Diffraction KM-4 four-circle diffractometer equipped with a CCD camera, using graphite-monochromatized MoK_{α} radiation ($\lambda = 0.071073$ nm). 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 structures were solved by Patterson methods and refined by the full-matrix least-squares method using SHELXL-97.

The $R_3Mn_{0.5}GeS_7$ (R = Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho and Er) compounds crystallize in hexagonal unit cell (space group $P6_3$, Pearson symbol $hP23$, $a = 9.7960(8)$ Å, $c = 5.7484(7)$ Å, $R1 = 0.0302$, $wR2 = 0.0496$ for $Y_3Mn_{0.5}GeS_7$). The R atoms are surrounded by distorted trigonal prisms with two additional atoms. The Mn atoms are located practically in the centres of octahedra. Tetrahedral surrounding exists for the Ge atoms.

References

- [1] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, [in] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Edited by: Karl A. Gschneidner, Jr., Jean-Claude G. Bünzli and Vitalij K. Pecharsky Vol. 41, Ch. 250 (2011) 157.
- [2] K. Mitchell and J.A. Ibers, *Chem. Rev.* **102** (2002) 1929.

**STRUCTURAL ANALYSIS OF THE DICUBANE-LIKE
TETRAMERS $[\text{Zn}_4(\text{Et})_2(\text{OEt})_2(\text{MalO})_4]$ AND $[\text{Zn}_4(\text{GeuO})_4(\text{MalO})_4]$
(MalOH = MALTOL; GeuOH = GUETHOL)**

Rafal Petrus, Piotr Sobota

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

Alkoxo zinc complexes have been found to be used as initiators for the ring-opening polymerization of cyclic esters [1], electroluminescent compound for light-emitting diodes [2] and precursor for the preparation of high-purity zinc oxide employed in numerous applications [3]. We report herein synthesis and structural characteristics of new tetranuclear $[\text{Zn}_4(\text{R})_2(\text{OR})_6]$ and $[\text{Zn}_4(\text{OR})_8]$ precursors of ZnO based on defective dicubane-like core.

The double-open dicubane core is a common structural motif in metal coordination chemistry, however, this kind of structural disposition for a zinc-tetramer is not very common, as illustrated by the fact that only eight tetramers of this type have been so far reported and solid-state characterized.

In both structures the two open cubanes are related by a centre of symmetry located at the centroid of the face (i). Thus, the vertices of the common face of the dicubane unit are occupied by the Zn2 and Zn2ⁱ ions, being doubly bridged through alkoxo oxygen atoms, sited on the other two vertices. These O atoms act as triple bridges since they are also linked to Zn1 and Zn1ⁱ atoms, respectively, along the edges of both cubic subunits. The external vertices of defective dicubanes are defined by Zn1 and Zn1ⁱ ions, supported by four doubly-bridged oxygen atoms, as shown in Figure 1.

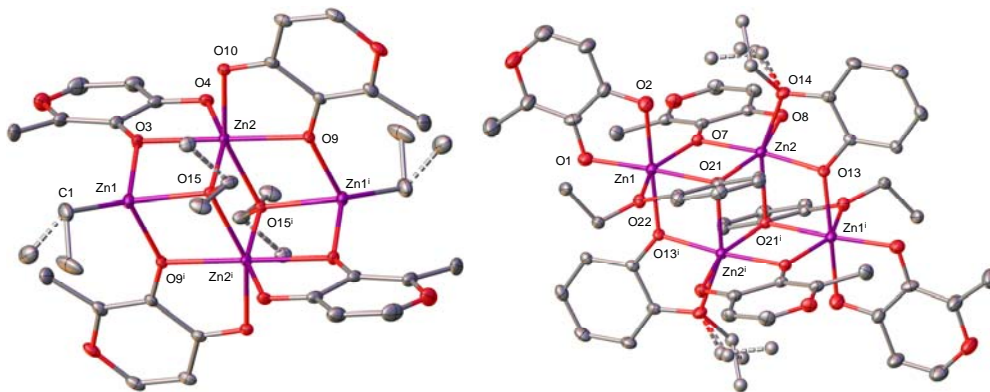


Figure 1. The molecular structures and atom-numbering schemes for $[\text{Zn}_4(\text{Et})_2(\text{OEt})_2(\text{MalO})_4]$ (I) and $[\text{Zn}_4(\text{GeuO})_4(\text{MalO})_4]$ (II).

References

- [1] B. Chamberlain, M. Cheng, D. Moore, T. Ovitt, E. Lobkovsky, G. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 3229.
- [2] H. Kajii, T. Taneda, Y. Ohmori, M. Onoda, A. Yoneda, *J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **7** (2001) 845.
- [3] Z. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **16** (2004) R829D.

STRUCTURAL INVESTIGATION OF $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6 - (\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ REACTION PRODUCTS

Vasyl Kinzhybalo^a, Katarzyna Ślepokura^b

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

^b Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: kinzhybalo@gmail.com

Recently attention has been drawn to hypodiphosphoric acid ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) and its salts between others due to discovery of ferroelectric behaviour of the ammonium dihydrogen hypodiphosphate [1]. Hypodiphosphoric acid is a tetrabasic acid with a direct P–P bond, first discovered by Salzer in 1877 [2]. On the other hand, hexamethylenetetramine (urotropine, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) is known to be a versatile building block in coordination polymers and acid-base adducts [3]. The results of structural investigation of reaction products between urotropine and hypodiphosphoric acid will be presented.

Depending on the ratio between the reactants different products are formed. The 1:1 ratio reaction mixture due to its acidic character leads to partial decomposition of urotropine along with formation of the compounds with following compositions: $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ [1,4] and $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4(\text{CH}_2\text{OH})]_4(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)_2$. In the reaction mixture containing the excess amount of urotropine the formation of $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4\text{H}]_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is observed. The details on the crystal structures of two latter compounds will be presented.

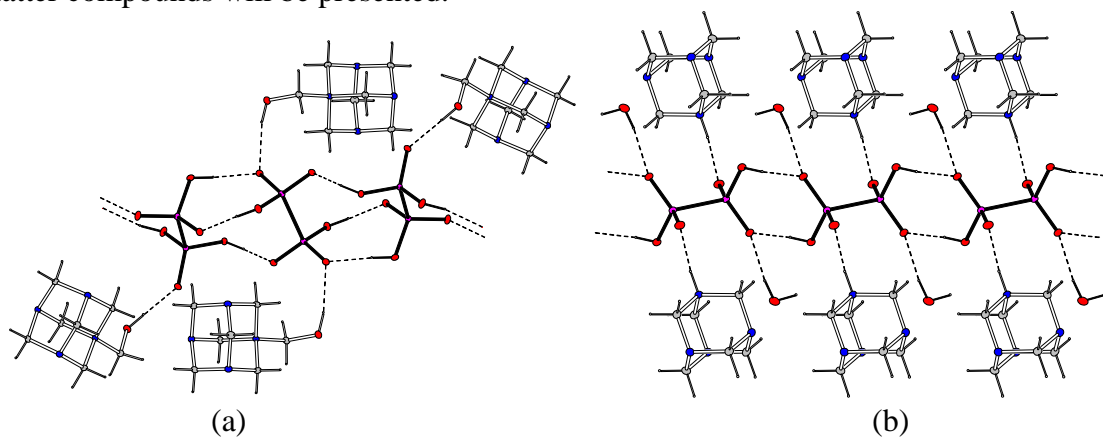


Fig. 1. Views of crystal structures of (a) $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4(\text{CH}_2\text{OH})]_4(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_6)_2$ and (b) $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4]_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

The crystal packing of both compounds is governed by the formation of hydrogen-bonded chains of di- and/or trihydrogen hypodiphosphates (Fig. 1).

References

- [1] P. Szklarz, M. Chański, K. Ślepokura, T. Lis, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 1082.
- [2] T. Salzer, *Ann. Chem.*, **187** (1877) 322.
- [3] A.M. Kirillov, *Coord. Chem. Rev.* **255** (2011) 1603.
- [4] A. Wilson, H. McD. McGeachin, *Acta Cryst.*, **17** (1964) 1352.

HYDRATED SODIUM HYPODIPHOSPHATES

Vasyl Kinzhybalo^a, Katarzyna Ślepokura^b, Barbara Szafranowska^b, Ewa Karaś^b

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

^b *Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
e-mail: kinzhybalo@gmail.com*

Recently, attention has been drawn to hypodiphosphoric acid ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) and its salts between others due to discovery of ferroelectric behaviour of the ammonium dihydrogen hypodiphosphate [1]. Hypodiphosphoric acid is a tetrabasic acid with a direct P–P bond, first discovered by Salzer in 1877 [2]. Sodium dihydrogen hypodiphosphate hexahydrate, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was one of the first x-ray structurally described hypodiphosphates [3]. Structural information on the other sodium hypodiphosphates is unavailable. Systematic studies on hydrated sodium hypodiphosphates were undertaken. The compounds of the following compositions: $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ were obtained in the crystalline form. The details on structural features of the obtained compounds will be presented.

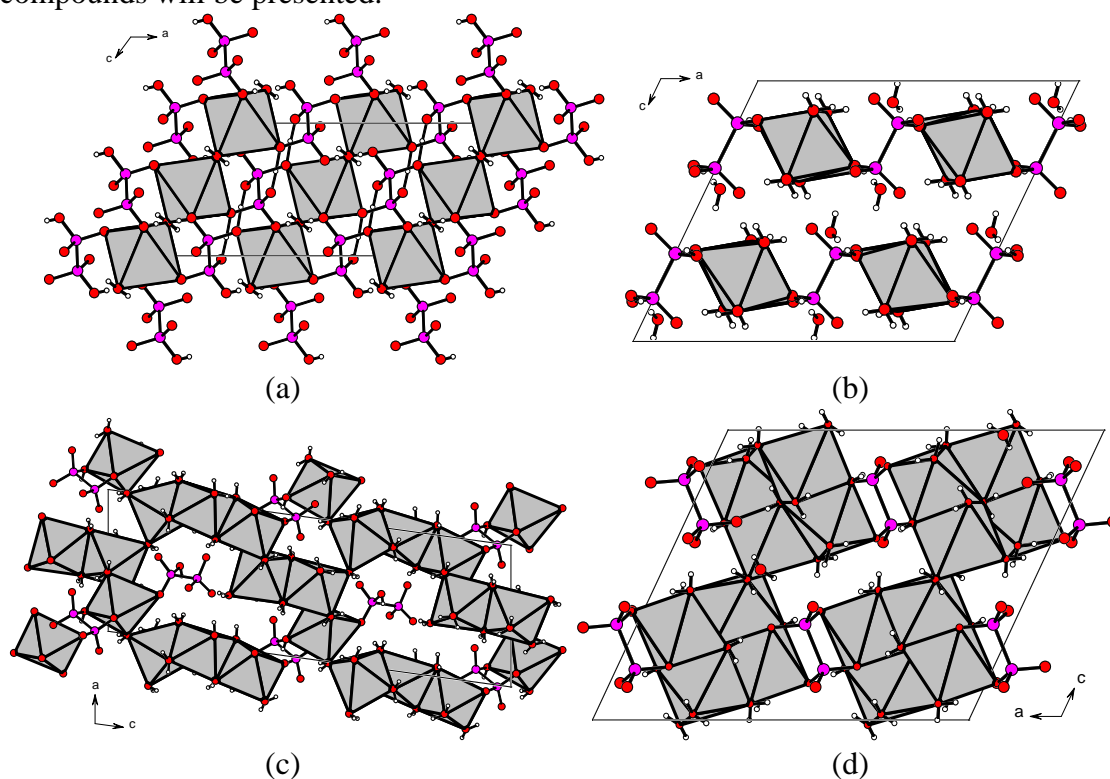


Fig. 1. Views of the crystal packing of (a) $\text{NaH}_3\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (b) $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (c) $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and (d) $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ compounds.

References

- [1] P. Szklarz, M. Chański, K. Ślepokura, T. Lis, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 1082.
- [2] T. Salzer, *Ann. Chem.*, **187** (1877) 322.
- [3] R.L. Collin, M. Willis, *Acta Cryst.* **B27** (1971) 291.

INTERACTIONS IN HIGH-PRESSURE POLYMORPH OF (+)-SUCROSE

Ewa Patyk, Marcin Podsiadło, Andrzej Katrusiak

*Department of Materials Chemistry Adam Mickiewicz University,
Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

(+)-Sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), well known table sugar, until now exemplified a monomorphic material. Despite the innumerable crystallizations, both scientific and industrial, it crystallized only in one monoclinic form, space group $P2_1$. In 1982 Sirota stated: '[polymorphism] is now believed to be characteristic of all substances, its actual non-occurrence arising from the fact that a polymorphic transition lies above the melting point of the substance or in the area of yet unattainable values of external equilibrium factors or other conditions providing for the transition' [1]. Following his 'advice' we used high pressure as a factor destabilizing the sucrose I structure.

A pressure-induced strains and molecular rearrangement lead to a reversible isostructural phase transition at 4.80(5) GPa [2]. In the new phase II of sucrose not only unit-cell packing is changed but also molecular interactions are considerably modified compared to phase I. Changes in molecular positions and conformation are accompanied by a reshuffle of O-H...O hydrogen bonds. The transition also affects the types of hydrogen bonds and the Jeffrey-Takagi's classification [3]. Weaker interactions are also modified. The number of C-H...O contacts doubles and hydrogen...oxygen distances become shorter in high-pressure polymorph, which can be an evidence of increased importance of C-H...O interactions at high pressure, particularly that O-H...O bonds become longer at the transition pressure.

Our high-pressure study on sucrose sheds new light on the concept of monomorphic and polymorphic compounds. The sucrose molecule with its excessive number of H-donors and H-acceptors proved to be a suitable model for the analysis of non-bonding interactions in molecular solids.

Acknowledgement:

The study was supported by the TEAM Programme of the Foundation for Polish Science, grant 2009-4/6



**INNOVATIVE
ECONOMY**
NATIONAL COHESION STRATEGY



ADAM MICKIEWICZ
UNIVERSITY
POZNAŃ



Fundacja na rzecz Nauki Polskiej

EUROPEAN
UNION



References

- [1] N.N. Sirota, *Cryst. Res. Technol* **17**, (1982) 661.
- [2] E. Patyk, J. Skumiel, M. Podsiadło, A. Katrusiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, (2012) 2146.
- [3] G. A. Jeffrey, Sh. Takagi, *Acc. Chem. Res.* **11**, (1978) 264.

**NEW CRYSTAL STRUCTURE OF PERINDOPRILAT,
THE ACTIVE METABOLITE OF PERINDOPRIL**

**Joanna Bojarska^a, Waldemar Maniukiewicz^a, Lesław Sieroń^a, Andrzej Fruziński^a,
Piotr Kopczacki^b, Krzysztof Walczyński^c, Milan Remko^d**

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

^b*Polfarmex S.A., Józefów 9, 99-300 Kutno, Poland,*

^c*Department of Synthesis and Technology of Drugs, Medical University, Łódź,
Muszyńskiego 1, 90-145 Łódź, Poland,*

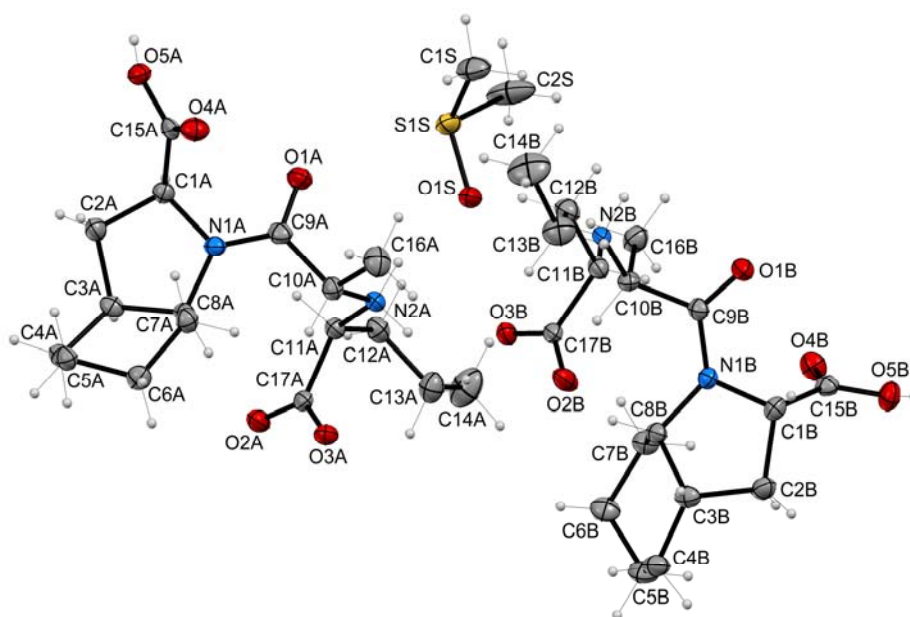
^d*Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University
Bratislava, Odbojárov 10, SK-832 32 Bratislava, Slovakia*

Perindopril is a popular powerful angiotensin converting enzyme (ACE) inhibitor, a zinc metalloenzyme involved in the control of blood pressure [1]. Perindopril is metabolized *in vivo* to its biologically active form - perindoprilat, by hepatic esterase through the hydrolysis of ester groups [2]. Commercially used, pharmaceutically effective forms of perindopril are its *tert*-butylamine and *L*-arginine salts. Although perindopril was first synthesized in 1982 its 3D structure was unknown until 2011, when we presented the first crystal structures of the *tert*-butylamine salts (*see* IVEGIA and IVEGOG refcodes, CSD, ver. 5.31) [3] as part of our studies on the perindoprilat polymorphism. Up to now only one crystal structure of perindoprilat has been reported by Pascard [4] (SIWBUV) in the form of its ethanol disolvate (II).

This work reveals the crystal structure of perindoprilat dimethyl sulfoxide hemisolvate (systematic name: (2*S*,3*aS*,7*aS*)-1-(*N*-(1(*S*)-carboxy-*n*-butyl)-(*S*)-alanyl)-2-carboxyperhydroindole dimethyl sulfoxide hemisolvate), C₁₇H₂₈N₂O₅ · 0.5C₂H₆OS. Perindoprilat was synthesized according to Vincent *et al.* [5]. Solvate crystals were obtained by controlled evaporation of dimethyl sulfoxide-ethanol solution at room temperature. Solvate structure was studied at 100K and refined to *R* factor of 2.7%. Like as its ethanol disolvate analogue compound crystallize in the orthorhombic *P*2₁2₁2₁ space group (unit cell: *a* = 10.3504(7), *b* = 16.0908(11) and *c* = 24.4828(16) Å, *Z* = 4, *V* = 4077.5(5) Å³) in the same zwitterionic form with protonated alanine nitrogen and anionic carboxyl at the *n*-alkyl chain. The three structural units present in the unit cell (two zwitterions and solvate molecule) are held together by rich system of O–H···O, N–H···O and C–H···O hydrogen contacts.

At the conference results will be presented and discussed.

B-49



Molecular structure of the DMSO hemisolvate of perindoprilat. (Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level).

References

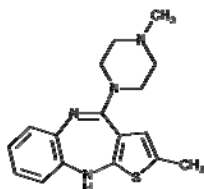
- [1] L.H. Opie, *Angiotensin Converting Enzyme Inhibitors*, second ed. Wiley-Liss, New York (1994) 229.
- [2] J.G. Kelly & K. O'Malley, *Clin. Pharmacokinet.* **19** (1990) 177.
- [3] M. Remko, J. Bojarska, P. Jeżko., L. Sieroń, A. Olczak & W. Maniukiewicz, *J. Mol. Struct.*, **997** (2011) 103.
- [4] C. Pascard, J. Guilhem, M. Vincent, G. Remond, B. Portevin & M. Laubie, *J. Med. Chem.*, **34** (1991) 663.
- [5] M. Vincent, G. Remond, B. Portevin, B. Serkiz & M. Laubie, *Tetrahedron Lett. B*, **23** (1982) 1677.

CRYSTAL STRUCTURE OF TWO SOLVATED OLANZAPINES

Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Lesław Sieroń

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

Olanzapine, [systematic name: 2-methyl-4-(4-methyl-1-piperazinyl) 10H-thieno [2,3b] [1,5]benzodiazepine], C₁₇H₂₀N₄S, serotonin-dopamine antagonist, is used as a second generation, atypical drug, in the treatment of various psychoses, such as schizophrenia or psychotic depression [1,2]. Nevertheless, the production process of the solid drug is complex because of its ability to create polymorphs and solvates. The search of the CSD, (ver. 5.31, 2011) [3, 4] revealed 15 olanzapine crystal forms, characterized by single crystal diffraction studies so far: three polymorphs [5, 6, 7], five hydrates [6, 8] and seven other solvates [5, 8, 9, 10, 11].



Structure of olanzapine

This report is a further step in our work on new crystal forms of olanzapine and presents its crystal structures of isopropanol-water and acetic acid solvates. Both crystallize as monoclinic but in different space groups. The olanzapine acetic acid solvate crystallizes in *P*₂₁/*c* group [*a* = 10.14740(10), *b* = 12.85620(10), *c* = 14.54940(10) Å, β = 92.92°, *V* = 1895.60(3) Å³ and *Z* = 4], while the water-isopropanol solvate exists in *C*2/*c* space group [*a* = 24.5414(4), *b* = 12.5088(3), *c* = 15.3096(4) Å, β = 125.3140 (10)°, *V* = 3835.01(15) and *Z* = 4]. The structures are stabilized by N-H···O, C-H···O and C-H···π interactions between the phenyl ring and the piperazine system. We will discuss detailed analysis of the conformational, hydrogen bonding and crystal packing preferences of olanzapine.

References

- [1] B. Fulton, K.L. Goa, *Drugs*, **53**(2) (1997) 281.
- [2] G.D. Tollefson, C.M. Beasley, P.V. Tran, J. Street, J.A. Kruger, R.N. Tamura, K.A. Graffeo, M.E. Thieme, *Am. J. Psychiatry*, **154**(4) (1997) 457.
- [3] Cambridge Structural Database, Ver. 5.31, Cambridge Crystallographic Data Centre: Cambridge, UK (2011).
- [4] F.H. Allen; *Acta Crystallogr., Sect.B*, **58** (2002) 380.
- [5] I. Wawrzycka-Gorczyca, A.E. Koziół, M. Glice, J. Cybulski, *Acta Cryst. E.*, **60** (2004) o66.
- [6] S.M. Reutzel-Edens, J.K. Bush, P.A. Magee, G.A. Stephenson, S.R. Byrn, *Cryst. Growth Des.*, **3** (2003) 897.
- [7] R. Thakuria, A. Nangia, *Acta Cryst. C*, **67** (2011) o461.
- [8] I. Wawrzycka-Gorczyca, P. Borowski, J. Osypiuk-Tomasik, L. Mazur, A.E. Koziół, *J. Mol. Struct.*, **830** (2007) 188.
- [9] G.I. Polla, D.R. Vega, H. Lanza, D.G. Tombari, R. Baggio, A.P. Ayala, J.M. Filho, D. Fernandez, G. Leyva, G. Dartayet, *Int. J. Pharm.*, **301** (2005) 33.
- [10] B. Capuano, I.T. Crosby, G.D. Fallon, E.J. Lloyd, E. Yuriev, S.J. Egan, *Acta Cryst. E*, **59** (2003) o1367.
- [11] K. Ravikumar, G.Y.S.K. Swamy, B. Sridhar, S. Roopa, *Acta Cryst E*, **61** (2005) o2720.

CHARAKTERYSTYKA KATALIZATORÓW Fe-Co/SiO₂, ZrO₂ oraz SiO₂-ZrO₂

J. Bojarska, P. Kwintal-Ogórek, W. Maniukiewicz, J. M. Rynkowski

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

Synteza Fischera-Tropscha (F-T) to reakcja w wyniku której mieszanina tlenku węgla i wodoru w obecności katalizatora jest przetwarzana do ciekłych węglowodorów, wykorzystywanych jako paliwa silnikowe. Skład produktów zależy m. in. od zastosowanego katalizatora. Ze względów zarówno ekonomicznych jak i technologicznych, w procesach przemysłowych stosuje się głównie katalizatory oparte na Fe i Co [1].

W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej PŁ od kilku lat prowadzone są badania nad bimetalicznymi katalizatorami Fe-Co, które charakteryzują się większą aktywnością i selektywnością niż monometaliczne [2, 3]. Dotychczasowe badania pozwoliły na stwierdzenie, że metoda preparatyki katalizatorów ma znaczący wpływ na ich mikrostrukturę krystaliczną. Katalizatory otrzymane metodą współstrącania mają charakter amorficzny, natomiast metodą impregnacji – krystaliczny. Katalizatory naniesione na SiO₂ ulegają spiekaniu, co prowadzi do zmniejszenia dyspersji fazy aktywnej na nośniku i obniżenia aktywności katalitycznej. Zastosowanie jako nośnika ZrO₂ zapobiega spiekaniu. Ponadto, w przypadku układów naniesionych na ZrO₂ nie zaobserwowano tworzenia stopów międzymetalicznych, co miało miejsce w przypadku SiO₂. O aktywności katalizatora decydują warunki, w których zachodzi reakcja F-T. Nieodpowiednio dobrane, mogą wpływać na jego dezaktywację w wyniku odkładania się na powierzchni katalizatora depozytu węglowego. Wykazano, że występuje on w formie grafitu.

Do badań wybrane zostały katalizatory bimetaliczne Fe-Co w formie tlenkowej (po kalcynacji) oraz metalicznej (po redukcji) naniesione metodą mokrej impregnacji na nośniki SiO₂, ZrO₂ oraz SiO₂-ZrO₂. Katalizatory poddano kalcynacji w temp. 400°C oraz redukcji w temp. 350°C i 700°C. Celem badań było wyznaczenie składu fazowego badanych układów w zależności od zastosowanego składu katalizatorów (7%Fe/3%Co, 3%Fe/7%Co) oraz rodzaju nośnika. Analiza wykazała, że w przypadku katalizatorów kalcynowanych dominującą fazą jest dwutlenek cyrkonu, występujący w dwóch formach polimorficznych – jednoskośnej i tetragonalnej, oraz tlenki żelaza i kobaltu, natomiast w przypadku katalizatorów redukowanych – oprócz dwutlenku cyrkonu obecne są metaliczne fazy żelaza i kobaltu. Nie zaobserwowano natomiast połączeń chemicznych metal-nośnik.

Wnikliwa dyskusja wyników badań XRD, TPR oraz TOF-SIMS, przedstawiona zostanie na konferencji.

Literatura

- [1] H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and related syntheses*, New York: Wiley (1951).
- [2] M. Luo, B.H. Davis; *Appl. Catal. A.*, **246** (2003) 171.
- [3] Y. Bi, A.K. Dalai; *J. Chem. Eng.*, **81** (2006) 230.

THE ORTHORHOMBIC POLYMORPH OF PERINDOPRIL CYCLIZATION PRODUCT

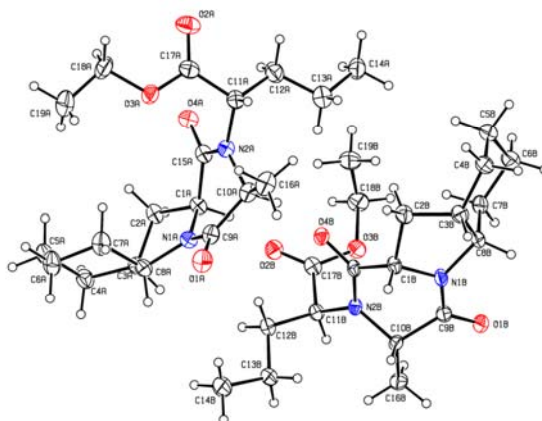
Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Lesław Sieroń

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

Perindopril belongs to Angiotensive-Converting Enzyme - inhibitors, which show high biological activity in the treatment of cardiovascular diseases [1,2]. Nevertheless, perindopril is liable to degradation *via* isomerization at some chiral centres, hydrolysis of the side-chain ester group or intramolecular cyclization [3]. Diketopiperazine derivatives are degradation products of perindopril, arised from its intramolecular cyclization, assigned as Y31, Y32 and Y33 [4]. Y31 is the main byproduct (known also as impurity F - in European Pharmacopea 5.0). It's worth to mention that the degradation products can result in toxic or unexpected pharmacological effects [5].

Last year we presented the tetragonal structure of this cyclization product [systematic name:(*R*)-ethyl2-((3*S*,5*aS*,9*aS*,10*aS*)-3-methyl-1,4-dioxo-decahydropyrazino [1,2-*a*]indol 2(1*H*)-yl) pentanoate, C₁₉H₂₆N₂O₅]. In the current report we present the new crystal form of perindopril cyclization product, which crystallize as orthorhombic in *P*2₁2₁2₁ space group with *a* = 9.2089(10), *b* = 17.9875(17), *c* = 23.697(2) Å, and *Z* = 8. The crystal packing exhibits weak C--H...O hydrogen bonds.

A discussion of the structural features concerning geometry and crystal packing and also comparison with the tetragonal form will be presented in details.



ORTEP drawing of the title structure.
Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

References

- [1] R. Ferrari, *European Heart Journal Supplements*, **G13** (2008) 10.
- [2] R. Ferrari, *Expert Review of Cardiovascular Therapy* **3** (2005) 15.
- [3] US Patent No. US 2010/0016614 A1
- [4] M. Medenica, D. Ivanović, M. Mašković, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **44** (2007) 1087.
- [5] US FDA, *Guidance for Industry ANDAs: Impurities in Drug Products* (2010).

STRUKTURA DIMERYCZNEGO KOMPLEKSU MANGANU(II) Z LIGANDAMI TRIFENYLOOCTANOWYMI

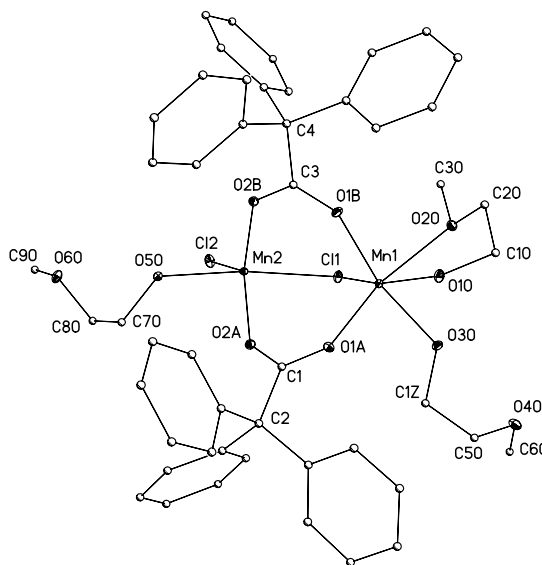
Alicja Mikołajczyk, Józef Utko, Tadeusz Lis

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

Badany kryształ o wzorze $C_{49}H_{54}Cl_2Mn_2O_{10}$ otrzymano w reakcji metalicznego manganu z kwasem trifenylooctowym w mieszaninie toluenu, tetrahydrofuranu oraz 2-metoksyetanolu. Po zatężeniu mieszaniny reakcyjnej przeprowadzono krystalizację z heksanu. Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym, w typie grup przestrzennych $P2_1/n$, a jego parametry sieciowe mają następujące wartości: $a = 9.615$, $b = 25.662$, $c = 18.788$ Å, $\beta = 93.90^\circ$, $Z = 4$, $T = 100$ K.

W części niezależnej komórki sieciowej znajdują się dwa jony manganu(II), trzy cząsteczki 2-metoksyetanolu, dwie reszty kwasu trifenylooctowego oraz dwa jony chlorkowe. Jony manganu są ze sobą połączone przez atom chloru oraz dwie reszty kwasu trifenylooctowego. Atom Mn1 jest sześciokoordynacyjny, a jego sferę koordynacji dopełniają dwie cząsteczki 2-metoksyetanolu, z czego jedna koordynuje przez dwa atomy tlenu. Drugi atom manganu Mn2 jest pięciokoordynacyjny. Jego poliedr (bipiramidę trygonalną) uzupełnia dodatkowy atom chloru oraz cząsteczka 2-metoksyetanolu.

W kryształach tworzą się trzy wiązania wodorowe typu O-H...O oraz trzy typu C-H...Cl. Donorami protonu w wiązaniach typu O-H...O są trzy grupy hydroksylowe 2-metoksyetanolu.



Rysunek Struktura kompleksu μ -chloro(chloro)(2-metoksyetanolo-1κO)(2-metoksyetanolo-2κO) [2-(metoksy-1κO)etanol-1κO]{bis[μ-trifenylooctanu(2-)-1κO¹:2κO¹]}-dimanganu(II)
Atomy wodoru nie zostały uwzględnione.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE SQUARE PLANAR NICKEL(II) COMPLEX WITH AMMONIA AND SILANETHIOLATO LIGANDS

Agnieszka Pladzyk, Łukasz Ponikiewski, Anna Dołęga*

*Department of Inorganic Chemistry, Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, *e-mail: anndoleg@pg.gda.pl*

Thiolate ligands tend to create bridges between metal ions with the formation of oligomeric species. Neutral, mononuclear metal thiolates can be stabilized by the use of the sterically demanding thiolato ligands [1]. Tris(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiol (TDST) is one of the rare examples of hydrolytically stable silanethiols with bulky substituents that prevent the formation of polymeric species in reactions with metal substrates [2]. In this communication we present the crystal structure of the first transition metal complex incorporating TDST as thiolato ligand.

Diammine-bis(tris(2-isopropylphenoxy)silanethiolato)nickel(II) trichloromethane solvate crystallizes from trichloromethane as purple blocks with monoclinic symmetry (space group $P2_1/c$, $Z=2$, $a=14.3971(7)$ Å, $b=17.3487(12)$ Å, $c=16.9667(10)$ Å, $\beta=97.240(5)^\circ$, $T=293$ K). The molecular structure of the compound is shown in Fig. 1. The coordination sphere of the Ni-atom has a square planar geometry with small deviations of the N-Ni-S angles from 90° degrees (N1-Ni1-S1 $88.37(9)$, N1-Ni1-S1# $91.63(9)$, where # $-x+1, -y+1, -z+1$). In the polar interior of the complex ammonia forms well-defined hydrogen-bonded NH---O and NH--- π interactions, whereas the intermolecular forces are van der Waals attractions. Hydrophobic voids are occupied by the randomly oriented molecules of chloroform modelled as split over three positions.

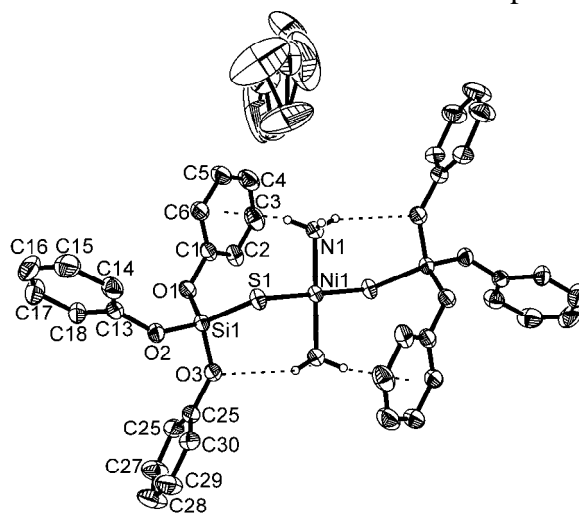


Fig. 1 The molecular structure of $[\{[C_6H_3(C_3H_7)_2O_3]_2SiS\}_2Ni(NH_3)_2]$. Isopropyl substituents and all hydrogen atoms were removed for clarity of the picture.

Acknowledgement: Financial support of Polish National Science Centre, Grant No N N204 511639

References

- [1] A. Dołęga, A. *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 916.
- [2] A. Dołęga, W. Marynowski, K. Baranowska, M. Śmiechowski, J. Stangret, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 836.

CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(II) PIVALATE WITH 2-ISO-PROPYLIMIDAZOLE CO-LIGAND

Sylwia Godlewska, Katarzyna Baranowska, Anna Dolega*

*Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, *e-mail: anndoleg@pg.gda.pl*

Searching for the precursors to biomimetic copper thiolates we synthesized a series of heteroleptic copper(II) pivalates with imidazole co-ligands and determined their crystal structures. Copper(II) pivalates are often polynuclear complexes exhibiting bridging carboxylate mode [1-4]. Only two mononuclear pivalate copper(II) complexes with pyrazole [5] and aminopyridine [2] co-ligands were described.

The title compound, obtained in the reaction of homoleptic copper(II) pivalate with 2-isopropylimidazole, crystallizes as blue plates with monoclinic symmetry. The molecular structure of $[\text{Cu}(\text{Me}_3\text{CCOO})_2(2\text{-iPrIm})_2]$ is presented in Fig. 1. The copper ion in the complex is six-coordinate with two imidazole and two chelating pivalato ligands. The coordination mode of carboxylate ligands in the complex is intermediate between monodentate and bidentate with two short ($\sim 1.95 \text{ \AA}$) and two very long ($\sim 2.70 \text{ \AA}$) Cu-O bonds. The molecules of complex are linked into the two-dimensional star-shaped network with intermolecular NH---O hydrogen bonds. The packing diagram is shown in Fig. 2.

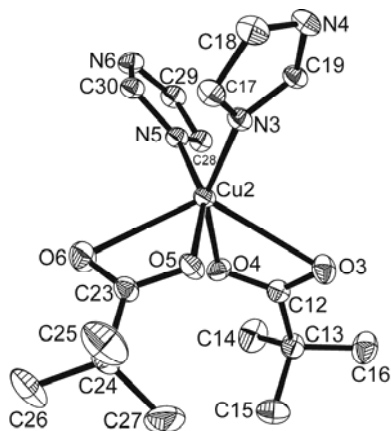


Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Cu}(\text{Me}_3\text{CCOO})_2(2\text{-iPrIm})_2]$. Part of the independent unit is shown. Hydrogen atoms and iPr groups of imidazole ligands are removed.

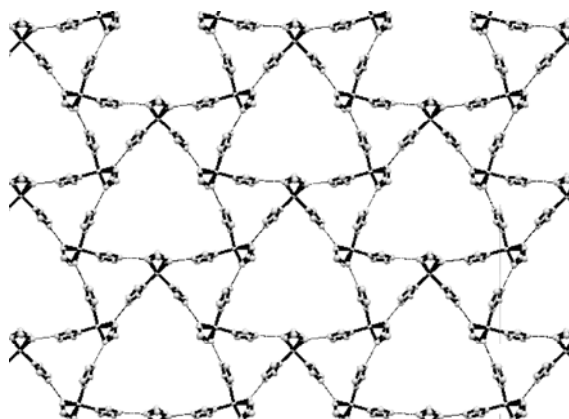


Fig. 2 Crystal packing of $[\text{Cu}(\text{Me}_3\text{CCOO})_2(2\text{-iPrIm})_2]$

References

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

A NEW POLYMORPH OF DL-SODIUM TARTRATE MONOHYDRATE

Kinga Ostrowska, Andrzej Katrusiak*

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

**Corresponding author: katran@amu.edu.pl*

Ambient-pressure and high-pressure crystallization of DL-sodium tartrate monohydrate ($\text{Na}^+[\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ denoted as DL-NaTa·H₂O) yields either the well known monoclinic phase α [1] or triclinic phase β , revealed in this study. The crystal data of both these polymorphs are compared below.

	α -DL-NaTa·H ₂ O	β -DL-NaTa·H ₂ O
Crystal system	monoclinic	triclinic
Space group	$P 2_1/c$	$P\bar{1}$
Unit cell:		
a	9.0437(15)	6.4953(7)
b	7.1578(10)	7.0836(7)
c	12.029(2)	8.0190(10)
α	90	91.741(9)
β	119.563(14)	101.573(10)
γ	90	110.245(10)
V	677.3(2)	337.12(7)
Z	4	2

The structures of both polymorphs are similar in 7-fold coordination of Na cations, conformation of tartate anions and aggregation of ions and water molecules into ribbons (Fig. 1). The interactions within and outside the ribbons, as well as their mutual positions will be analyzed.

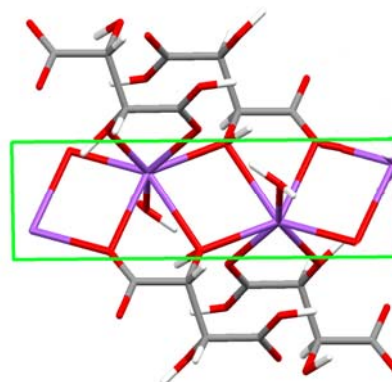


Fig.1. Crystal structures of DL-NaTa·H₂O



References

- [1] Al.-Dajani, M. T. M.; Abdallah, H. H.; Quah, Ch. K.; Fun, H-K.; *Acta Cyst.* **2010**, *E66*, m138-m139

STUDY OF SHALES BY XRD AND GAMMA RAY METHODS

**Andrzej Miecznikowski¹, Witold Mielcarek², Joanna Warycha³,
Krystyna Prociów⁴, Jan Krasoń⁵**

¹*Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Gdanska 7/9,
50-344 Wrocław, Poland; e-mail: miecznik@pwr.wroc.pl,*

^{2,3,4}*Electrotechnical Institute Division of Electrotechnology and Materials Science
Maria Skłodowska-Curie 55/61 50-369 Wrocław, Poland*

⁵*Geoexplorers International, Inc, 5777 East Evans Ave. Suite 4, Denver, Colorado
80222, USA*

Shale is fine grain sedimentary rock composed of mud that is mixture of clay minerals, quartz, soil, water and organic matters, like kerogen, bitumines, asphaltenes.. Shale has hardness 2 in Mohs scale, fine grain with diameters of pore sizes from less than micro 2nm, to meso pores 2-50nm and sub millimeters, like silt particle range between 0.0039 – 0.0625mm. [1,2] Generally shale carbonaceous color is gray-black, red with ferric oxide- hematite, brown hydroxide- goethite, yellow-limonite, green illite, biotite, chlorite

Shale gas is predominantly methane CH₄ adsorbed (deposited) in mud, which are composed of clay minerals with lamellar porosity structure as: illite K₀₋₁₅ (Al₄ (Si₇₋₆₅Al₇₋₆₅))O (OH)₄, kaolinite Al₄ Si₄ O₁₀ (OH)₄, montmorillonite (CaNa)₇ (Al Mg Fe)₄ (SiAl₃O₂₇ (OH)₄ 7H₂ O, and carbonates: calcite CaCO₃, dolomite CaCO₃MgCO₃, silicate quartz SiO₂

For rocks parameters measurement while drilling (MWD) of bore hole, inside sonde apparatus are applied and data is calculated with computer software like ULTRA (Universal Logging Tool Response Analysis) and others. [3,4] Naturally gamma radiation of rocks are measured in calibrated standard API (American Petroleum Institute) units with ranges 1-100, 1-150, 1-200 or others. Associated with rocks characteristic emission of gamma ray energy are: Potassium ⁴⁰K 1.46MeV, Thorium series 2.62MeV, Uranium-Radium series 1.76MeV [5]

Experimental and Results

The shale samples from surface of mountains: Góry Bardzkie Żdanów and Góry Świętokrzyskie of Pragowiec valley Poland were used. The measurements by powder X-ray diffraction (XRD) and gamma ray (GR) spectrometry were used. Types: DRON2 and GENIE-2000 of Canberra-Packard respectively.

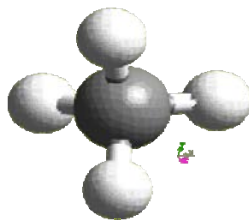


Fig.1 Dimensions of methane CH₄ molecule structure, distances: C-H 0.0950nm, H-H 0.1555nm, angles: H-C-H 109.5°, H-H-C 35.3°, critical diameter 0.40 nm

B-57

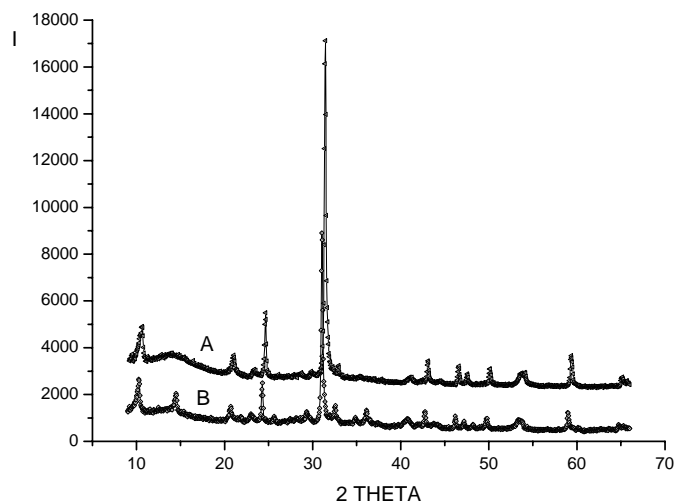


Fig.2 X-ray diffraction patterns of shale. Composition of samples: A) quartz, illite Żdanów, B) quartz, illite, kaolinite Pragowiec valley. Both samples have 57% and 37% of quartz respectively

Nuclide	Energy keV	Yield %	Nuclide MDA Bq/kg	Weight mean Activity Bq/kg	Weight mean Activity(error) Bq/kg
⁴⁰ K	1460.75	10.67	1.72E+1	1.108763E+3	5.378165E+1
²⁰⁸ Tl	510.77	22.60	1.98E+0	1.234852E+1	8.506603E-1
²¹⁰ Pb	46.54	4.24	1.53E+1	3.147908E+1	4.993719E+0
²¹² Bi	727.17	6.65	1.61E+1	4.178782E+1	5.083529E+0
²¹² Pb	74..81	10.50	2.21E+0	3.396865E+1	1.861134E+0
²¹⁴ Bi	609.31	44.80	4.00E+0	2.490677E+1	1.637586E+0
²¹⁴ Pb	53.23	1.11	2.72E+0	2.696637E+1	1.534825E+0
²²⁶ Ra	186.10	3.50	2.90E+1	7.824820E+1	8.696891E+0
²²⁸ Ac	338.32	11.30	7.56E+0	3.953496E+1	2.386068E+0
²³⁴ Th	63.29	4.50	1.59E+1	4.258438E+1	8.955583E+0
²³⁵ U	143.76	10.90	6.29E+0	3.592139E+0	1.234944E+0
²³⁸ U	49.55	0.06	2.67E+2	1.896988E+2	6.309656E+1

Table 1. Gamma-ray spectrum of shale from Pragowiec valley were measured. Semiconductor germanium detector GX-2518 for gamma ray in temperature -196°C (77K) were used. Value of activity < MDA (Minimum Detectable Activity) not calculated. E=10. XRD identified composition of shale compounds. GR measures the elements radioactivity of shale(clay) and is used for volume of shale V_{sh} calculation thus estimate their content.

References

- [1] J. Jarzyna, M. Bala, T. Zorski, Metody geofizyki otworowej, pomiary i interpretacja, Wyd. AGH Krakow 1999
- [2] <http://www.spec2000.net/17-specshgas.htm> Crain's Petrophysical Handbook, gas and oil shales
- [3] E. Browne, R. B. Firestone, V.S. Shurley eds., Tables of Radioactive Isotopes, Lawrence Berkeley Laboratory, University of California 1986
- [4] M.Heeremans, Gamma Ray, IG University of Oslo, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
- [5] http://en.wikipedia.org/wiki/gamma_ray_.logging

STRUKTURA PIPERYDYNY W WYSOKIM CIŚNIENIU

Kacper Rajewski, Kamil F. Dziubek, Andrzej Katrusiak

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, URL: hpc.amu.edu.pl, Poznań

Aminy drugorzędowe są prototypowymi związkami chemicznymi tworzącymi w ciele stałym nieskończone łańcuchy cząsteczek powiązanych wiązaniami wodorowymi $\text{NH}\cdots\text{N}$. Tego typu układy są interesujące ze względu na możliwość tworzenia faz krystalicznych o właściwościach ferroelektrycznych lub relaksorowych [1]. Wiadomo, że właściwości makroskopowe zależą w znacznym stopniu od konformacji i upakowania cząsteczek, a te z kolei mogą być dogodnie modyfikowane poprzez działania wysokiego ciśnienia. Ostatnio opisaliśmy polimorfizm kryształu piperidyny, w której pod wpływem wysokiego ciśnienia dochodzi do konformacyjnej przemiany fazowej [2].

Piperydyna, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$, krzepnie w temperaturze 250 K tworząc fazę metastabilną o nieznanym kształcie. W 239 K występuje kolejna przemiana fazowa, prowadząca do kryształu jednoskośnego o grupie przestrzennej $P2_1/c$ [3]. Celem pracy była wysoko-ciśnieniowa krystalizacja piperydyny i badania strukturalne wyhodowanego w ten sposób kryształu. Okazało się, że wyhodowany w 0.26 GPa/367 K monokryształ o pokroju igły ulega niszczącej przemianie fazowej w 303 K. Ponowna próba krystalizacji w ciśnieniu 0.28 GPa doprowadziła do otrzymania globularnego kryształu bez wyraźnie określonych ścian. Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej można było określić klasę dyfrakcyjną powstałego kryształu jako $Pm3n$.



INNOWACYJNA
GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIWERSYTET
IM ADAMA MICKIEWICZA
W POZNANIU



Fundacja na rzecz Nauki Polskiej

UNIA
EUROPEJSKA



Badania zostały sfinansowane w ramach projektu TEAM 2009-4/6 Fundacji na rzecz Nauki Polskiej.

Literatura

- [1] A. Katrusiak, w: *Engineering of Crystalline Materials Properties: State of the Art in Modeling, Design and Applications*, wyd. J. J. Novoa, D. Braga, L. Addadi; Springer, Dordrecht, (2008) 231.
- [2] K. F. Dziubek, A. Katrusiak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13 (2011) 15428.
- [3] A. Parkin, I. D. H. Oswald, S. Parsons, *Acta Cryst. B.*, **60** (2004) 219.

PRESSURE EFFECTS ON HYDROGEN BONDS IN BENZOIC ACID

Weizhao Cai, Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

Carboxylic acids constitute a large group of natural and synthetic substances of common practical significance. They exhibit predictable aggregation patterns, where each carboxyl group is O–H···O bonded either to another carboxyl group in dimers, or to two carboxyl groups in catemers [1]. The temperature dependence of the carboxylic acid structures is mainly associated with the dynamics of protons between the minima of the double-well potential energy function in O–H···O hydrogen bonds, both in the ground and excited electronic states. Up to date, analogous temperature effects were investigated for several compounds such as 4-chlorobenzoic acid [2a] and Aspirin [2b].

One of the model structures for the temperature-effect studies is benzoic acid. It was shown that structures of C₆D₅COOH at 5K and C₆H₅COOH at 20K are ordered, and on heating the protons gradually disorder, approaching the 50:50 site occupation at about 296K [3]. According to the high-pressure NMR study, benzoic acid undergoes two phase transitions at about 0.1 and 0.4 GPa [4a]. Three other possible transitions, at 0.55, 3.67 and 11.10 GPa, between crystalline phases and an amorphous phase at non-hydrostatic conditions, were deduced from Raman and photoluminescence spectra [4b]. Our high-pressure diffraction study on benzoic acid was undertaken to verify the pressure-induced transformations and to better understand the interdependence between the H-dynamics in carboxylic groups and their interactions.

In our study [4c], benzoic acid has been *in situ* isothermally frozen in a modified Merrill-Bassett diamond-anvil cell and isothermally compressed in glycerol used as the hydrostatic medium. The benzoic acid structure has been determined by single crystal X-ray diffraction up to 2.21 GPa/296 K. The initial ordering of the H-atom in the hydrogen bonds of benzoic acid dimers is reversed above 0.30 GPa. These opposite effects are due to H-stabilization by enhanced interactions of the molecule in asymmetric crystal environment, and to the compressed O···O distance, lowering the potential-energy barrier for the H-hopping, respectively. Pressure facilitates the esterification of benzoic acid in methanol and ethanol solutions, but no symmetry, structure and crystal volume changes indicative of phase transitions postulated for this compound have been observed.

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



INNOVATIVE
ECONOMY
NATIONAL COHESION STRATEGY



ADAM MICKIEWICZ
UNIVERSITY
POZNAŃ



Literature

- [1] L. Leiserowitz, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1976, **32**, 775.
- [2] (a) C. C. Wilson, X. Xu, A. J. Florence and N. Shankland, *New J. Chem.*, 2006, **30**, 979; (b) C. C. Wilson, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1733;
- [3] C. C. Wilson, N. Shankland and A. J. Florence, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, **92**, 5051.
- [4] (a) A. J. Horsewill, P. J. McDonald and D. Vijayaraghavan, *J. Chem. Phys.*, 1994, **100**, 1889; (b) Z. P. Wang, X. D. Tang and Z. J. Ding, *J. Phys. Chem. Solids.*, 2005, **66**, 895; (c) W. Cai, A. Katrusiak, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 4420-4424

ANOMALOUS COMPRESSION AND EXPANDING NH...N BONDS IN AN IMIDAZOLINE COMPOUND

Michalina Aniola^a, Andrzej Katrusiak^a, Reza Kia^b

^a*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, Poznań, Poland*

^b*Structural Dynamics of (Bio)Chemical Systems Max-Planck-Institute for Biophysical Chemistry, Am Fassberg 11, 37077 Goettingen, Germany.*

Pressure-induced transformations in NH...N bonds are of particular interest in connection to the search for organic substitutes of ceramic ferroelectrics, ferroelectric relaxors and other materials for electronic and optoelectronic applications. Such organic materials could be cheaper and more environment-friendly compared to traditional perovskite ceramics doped with lead. In the crystal of 2-(3'-chlorophenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazole [1] moieties are NH...N bonded into linear chains, described by graph C(4) [2]. It was our intention to determine the effect of pressure on NH...N bonds in this compound.

High-pressure crystallization at isochoric conditions was carried out in a diamond-anvil cell (DAC) [3]. The crystal structure has been determined by a single crystal x-ray diffraction at 0.08 GPa, 0.14 GPa and 1.20 GPa with a KUMA KM4-CCD diffractometer. X-Ray diffraction data have been also measured at ambient pressure at 296 K for a bare single crystal, obtained by the evaporation of acetonitrile solution.

The 3-dimensional network of NH...N hydrogen bonds and Cl...Cl hydrogen contacts in the crystal structure of 2-(3'-chlorophenyl)-imidazoline exhibits an anomalous hydrostatic compression. The lengthening of hydrogen bonds NH...N and some CH...N contacts as well as their supramolecular architecture initially lead to anomalous expansion of the crystal along [x] and [y], when pressure is increased to 0.1 GPa. The mechanism of this phenomenon is due to the relative 'stiffness' of the NH...N and Cl...Cl interactions and 'softness' of other van der Waals contacts. Above 0.1 GPa all crystal directions become compressed. However, up to 1.20 GPa, the crystal remains in the same orthorhombic phase of polar space group *Fdd2*.

This study was supported by the TEAM grant No 2009-4/6 from the Foundation for Polish Science.



**INNOVATIVE
ECONOMY**
NATIONAL COHESION STRATEGY



ADAM MICKIEWICZ
UNIVERSITY
POZNAŃ



Fundacja na Pomoc Nauki



References

- [1] R. Kia, H. Fun, H. Kargar, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep.*, 2009, **65**, 338-339.
 [2] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1990, **46**, 256.
 [3] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.*, 1974, **45**, 290.

HYBRYDOWE ORGANICZNO-NIEORGANICZNO PREKURSORY PÓLPRZEWODNIKÓW TYPU II-IV

Katarzyna Luberda-Durnaś¹, Paula Sanz Camacho³, Wiesław Łasocho^{1,2}

¹ Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

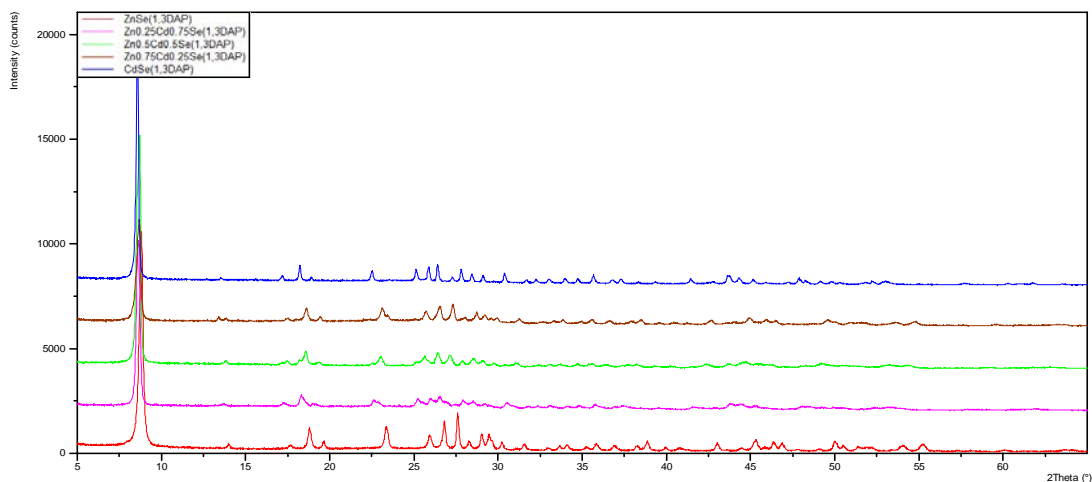
² Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

³ Departamento de Química, Universidad Complutense de Madrid,
Avda Complutense 28040, Madrid, España

Hybrydowe organiczno-niorganiczne związki warstwowe typu $Zn_{1-x}Cd_xSe(1,3-DAP)_{1/2}$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$) zostały zsyntezowane pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 120°C, w czasie 3godz. Jest to alternatywna (i bardziej efektywna) w stosunku do dotychczas stosowanych, metoda syntezy związków hybrydowych [1,2,3].

O powstawaniu mieszanych monowarstw o składzie: $(Zn_{1-x}Cd_x)Se$ świadczy przesunięcie maksimum dyfrakcyjnych w kierunku niższych wartości kątów 2θ wraz ze zwiększeniem ilości wbudowanego Cd. Znalezione przy pomocy programu DICVOL [4], parametry komórki elementarnej zminiają się w zależności od proporcji Zn/Cd.

Uzyskane związki zostały zbadane również za pomocą metod DSC i XRPD w funkcji temperatury. Analizy te pozwoliły uzyskać informacje o stabilności temperaturowej badanych próbek. Ponadto wykonano analizy chemiczne, badania SEM i UV-vis. Uzyskane połączenia będą badane pod kątem zastosowań fotokatalitycznych.



Rys 1. Obrazy dyfrakcyjne związków $Zn_{1-x}Cd_xSe(1,3-DAP)_{1/2}$ ($x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$)

Literatura

- [1] H.R. Heulings IV, X. Huang, J. Li, T. Yuen, C.L. Lin, *Nano Letter*, **20** (2001) 521.
- [2] X. Huang, H.R. Heulings IV, V. Le, J. Li, *Chem. Mater.*, **13** (2001) 3754.
- [3] X. Huang, J. Li, Y. Zhang, A. Mascarenhas, *J.Am.Chem.Soc.*, **125** (2003) 7049.
- [4] Proceedings of the 7th European Powder Diffraction Conference, Barcelona May 2000, Materials Science Forum.

Badania zrealizowane z wykorzystaniem aparatury zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach projektu POIG.02.01.00-12-023/08).

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

ORGANICZNO-NIEORGANICZNE HYBRYDOWE ZWIĄZKI WARSTWOWE TYPU [(DIAMINA)Me]SO₄

Katarzyna Luberda-Durnaś¹, Paula Sanz Camacho³, Wiesław Łasocho^{1,2}

¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

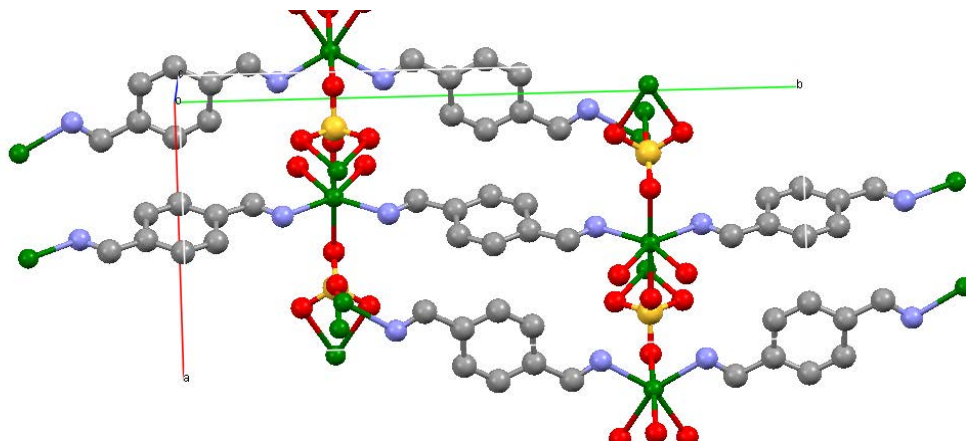
²*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

³*Departamento de Química, Universidad Complutense de Madrid, Avda Complutense 28040, Madrid, España*

Hybrydowe-organiczno nieorganiczne związki warstwowe typu Me[(SO₄)L] (M-Zn, Cd i L- m-ksylenodiamina (MXDA), p-ksylenodiamina (PXDA)) stanowią nową klasę materiałów, nie opisanych jak dotąd w literaturze. Zbudowane są z nieorganicznych monowarstw –Me-(SO₄)- i oddzielających je amin aromatycznych. Zsyntezowano cztery typy związków zaliczających się do tej grupy i rozwiązano dla nich strukturę. Są to: [(PXDA)Zn]SO₄, [(MXDA)Zn]SO₄, [(PXDA)Cd]SO₄ i [(MXDA)Cd]SO₄. Materiały te otrzymane zostały w warunkach solvothermalnych, podobnych do tych, w których powstają organiczno-nieorganiczne prekursory półprzewodników MQ(L)_{1/2} (Q- S, Te, Se) [1,2].

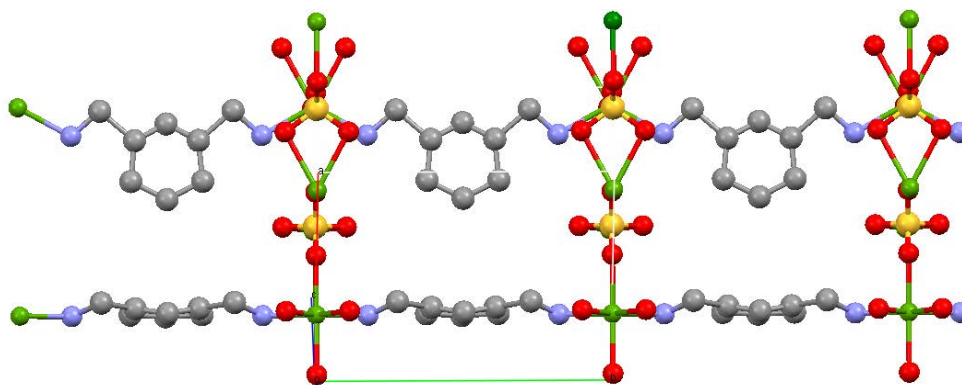
Parametry komórek elementarnych zostały znalezione przy użyciu pakietu programu WinPLOTR [3]. Strukturę badanego związku rozwiązano z zastosowaniem bezpośrednich metod w programie EXPO2009 [4] i metody globalnej optymalizacji w programie FOX [5] a uściślenia struktury dokonano przy użyciu programu rietveldowskiego JANA2006 [6]. Wszystkie związki krystalizują w układzie rombowym a parametry komórki wynoszą dla [(MXDA)Zn]SO₄: $a = 9.800(3) \text{ \AA}$, $b = 10.783(2) \text{ \AA}$, $c = 4.884(2) \text{ \AA}$, [(MXDA)Cd]SO₄: $a = 9.883(8) \text{ \AA}$, $b = 11.106(9) \text{ \AA}$, $c = 4.967(4) \text{ \AA}$, [(PXDA)Cd]SO₄: $a = 10.114(4) \text{ \AA}$, $b = 21.664(3) \text{ \AA}$, $c = 4.956(2) \text{ \AA}$, [(PXDA)Zn]SO₄ $a = 9.849(4) \text{ \AA}$, $b = 21.2542(5) \text{ \AA}$, $c = 4.896(2) \text{ \AA}$. Związki z MXDA krystalizują w grupie P2₁ma natomiast z PXDA w grupie Pnma.

Dodatkowo, dzięki analizie termicznej DSC i XRK uzyskaliśmy informacje o zmianach strukturalnych związków warstwowych wraz ze wzrostem temperatury. Dla wszystkich związków wykonywano również analizę chemiczną i SEM.



Rys. 1. [(PXDA)Zn]SO₄

B-62



Rys. 2. [(MXDA)Zn]SO₄

Literatura

- [1] X. Huang, J. Li, H. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 8789.
- [2] X. Huang, M. Roushan, T.J. Emge, W. Bi, S. Thiagarajan, J.H. Cheng, R. Yang and J. Li, *Angew. Chem. Int.*, **48** (2009) 7871.
- [3] Proceedings of the 7th European Powder Diffraction Conference, Barcelona May 2000, Materials Science Forum.
- [4] A. Altomare, C. Caliandro, C. Camalli, C. Cuocci, G. Giacovazzo, A. G. G Moliterni, and R. Rizzi, *J. Appl. Cryst.*, **37**(2004) 1025.
- [5] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *J. Appl. Cryst.*, **35** (2002) 734.
- [6] V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus, Jana2006 - The Crystallographic Computing System (Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006).

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

ANALIZA STATYSTYCZNA W BADANIACH STRUKTURY – ZALEŻNOŚĆ MIĘDZY REAKTYWNOŚCIĄ I POROWATOŚCIĄ WĘGLI AKTYWNYCH

Agnieszka Stawowy¹⁾, Krzysztof Nowicki²⁾, Anna Jankowska³⁾

¹⁾ *Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, absolwentka,
e-mail: ags77@poczta.onet.pl*

²⁾ *Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa, Wydział Cybernetyki,
Instytut Teleinformatyki i Automatyki, absolwent, e-mail: kn3@interia.pl*

³⁾ *Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii i Technologii Paliw,
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, prac.emeryt.
e-mail: anna.jankowska@pwr.wroc.pl*

Węgle aktywne, stosowane powszechnie jako adsorbenty, otrzymuje się z różnych substancji organicznych w kilku etapach: najczęściej po wstępnej obróbce surowiec jest karbonizowany (ogrzewanie bez dostępu powietrza do temperatury 500-800°C, czasem poprzedzone utlenieniem), a potem aktywowany (działanie w wysokiej temperaturze gazami utleniającymi – parą wodną, dwutlenkiem węgla lub tlenem).

Wykorzystując analizę statystyczną poszukiwano zależności między reaktywnością adsorbentów węglowych w procesie ich aktywacji parą wodną a różnymi parametrami ich struktury porowatej oraz parametrami procesu wytwarzania i składem surowca wyjściowego. Ustalenie tej zależności pozwoli lepiej kontrolować proces otrzymywania węgla aktywnych, których produkcja nabiera coraz większego znaczenia, przede wszystkim ze względu na ich wykorzystanie w ochronie środowiska.

Analizowano wyniki badań reaktywności wobec pary wodnej dla 162 próbek węgla aktywnych otrzymanych z różnych materiałów: polskie węgle kamienne o różnym stopniu metamorfizmu oraz węgle brunatne. Wykorzystując program statystyczny Statgraphics Plus 5.1 poszukiwano korelacji, badając zależność reaktywności od 10 zmiennych: objętość mikroporów (porów o szerokości poniżej 2 nm), objętość mezoporów (2 do 50 nm), powierzchnia mikroporów, powierzchnia mezoporów, powierzchnia BET (powierzchnia porów obliczona metodą Brunauera, Emmeta, Tellera [1]), temperatura karbonizacji, temperatura aktywacji, zawartość węgla pierwiastkowego, zawartość popiołu w karbonizacie, zawartość wodoru.

Dla wszystkich próbek przeprowadzono regresje proste liniowe i linearyzowalne (wykorzystujące zmienne poddane różnym przekształceniom np. potęgowaniu, dodawaniu) opisujące zależność reaktywności od każdej z 10 pozostałych zmiennych. Wyodrębniono próbki węgla kamiennych i przeprowadzono dla nich analogiczne regresje. Dla wszystkich próbek przeprowadzono również regresję wieloraką liniową i linearyzowalną opisującą zależność reaktywności od wszystkich 10 zmiennych, następnie przeprowadzono podobne regresje dla mniejszych grup zmiennych, przede wszystkim parametrów opisujących strukturę porowatą; analogiczne regresje przeprowadzono dla próbek węgla kamiennych.

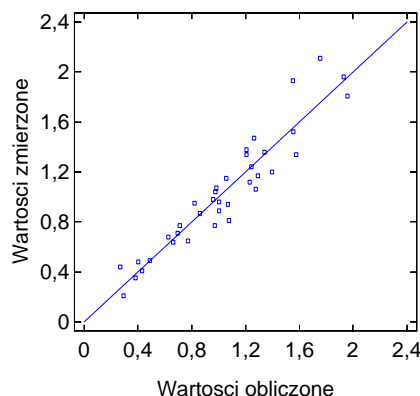
Dla węgla kamiennych stwierdzono silne zależności między reaktywnością a porowatością: porównując współczynniki korelacji regresji liniowej (i linearyzowanej) prostej można uznać, że na reaktywność węgla kamiennych największy wpływ mają suma objętości mikro- i mezoporów oraz powierzchnia BET. W wyniku regresji

B-63

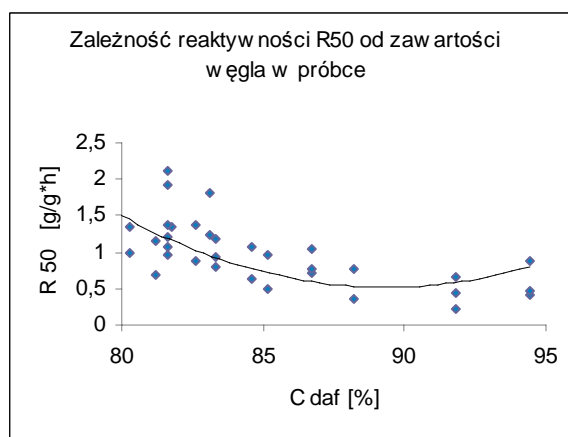
liniowej wielorakiej otrzymano równania opisujące zależność reaktywności od wielu zmiennych, porównując błędy przybliżenia (całkowity błąd równania oraz błędy współczynników równania) wybrano model złożony z czterech zmiennych: objętości mikroporów, objętości mezoporów, temperatury aktywacji, temperatury karbonizacji.

Porównanie reaktywności obliczonej za pomocą modelu i zmierzor

$$R_{50} = -3,72 + 2,18V_{\text{mik}} + 4,77V_{\text{mez}} + 0,00499T_{\text{akt}} + 0,00086T_{\text{karb}}$$



Interesująca jest zależność reaktywności węgla kamiennych aktywowanych parą wodną od zawartości węgla pierwiastkowego: jest to zależność słabsza od poprzedniej i nieliniowa (dlatego nie została uchwycona w regresjach), charakterystyczne jest wyraźne minimum reaktywności przy zawartości węgla ok. 90%, związane z przejściem do struktury antracytu, w której pojawia się naturalna wewnętrzna porowatość, wpływająca korzystnie na reaktywność.



W przypadku próbek otrzymanych z węgla brunatnych nie wykryto wyraźnych korelacji, co można wytłumaczyć nieregularnym przebiegiem zgazowania - bardziej miarodajnym parametrem byłaby tu reaktywność średnia, mierzona w trakcie całego procesu zgazowania (występującą w tej pracy reaktywność R_{50} mierzy się pod koniec aktywacji). Korzystne byłoby również wprowadzenie parametru dokładniej opisującego strukturę wewnętrzną węgla, na przykład związanego z jego budową petrograficzną.

Zależność między reaktywnością a wielkością porów dla węgla kamiennych aktywowanych parą wodną jest tak silna, że można na podstawie reaktywności obliczać powierzchnię porów, co ma znaczenie praktyczne, ponieważ pomiar reaktywności jest dużo tańszy i łatwiejszy od pomiarów parametrów struktury porowatej. Do tego celu można by wykorzystać otrzymane tu równanie, jednak należałoby jeszcze doprecyzować jego współczynniki, wykonując analogiczne analizy statystyczne dla większej ilości danych.

Literatura

- [1] A. Stawowy, praca magisterska „Rola struktury porowatej podłoża z immobilizowanymi bakteriami w biodegradacji antracenu, Statystyczne opracowanie wyników badań nad reaktywnością i strukturą porowatą węgla aktywnych”, Politechnika Wroclawska, Wydział Chemiczny, 2003 r.

BADANIE ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWYCH – OD STRUKTURY DO ENERGII ODDZIAŁYWAŃ

Maura Malińska, Krzysztof Woźniak

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Proces wprowadzania nowych leków jest zdefiniowany w wielu firmach farmaceutycznych jako procesu odnajdowania nowych substancji chemicznych poprzez niezbędne etapy prowadzące do badań klinicznych na ludziach. Chociaż przedstawienie całego procesu jest niezwykle trudne, najważniejsze etapy to badania podstawowe, odnalezienie i sprawdzanie białka, screening i następnie badania kliniczne.

Proces ten jest bardzo skomplikowany, czasochłonny i kosztowny. Lepsze zrozumienie właściwości farmaceutycznych substancji, zrozumienia zależności między strukturą, rozkładem gęstości elektronowych i właściwościami, wszechstronne badania dotyczące typów i energii oddziaływań w kryształach i w kompleksach między lekiem i receptorem umożliwi usprawnienie tego procesu. Pierwszym miejscem gdzie badania krystalograficzne mogą być wykorzystane to badania podstawowe, gdzie struktura krystaliczna jest cennym źródłem informacji o polimorfizmie, przejściach fazowych substancji farmaceutycznych i niepodważalnym dowodem potwierdzającym syntezę. Następnie można wykorzystać struktury białek, dzięki której można poznać strukturę kompleksu leku z cząsteczką docelową (białko lub inne makrocząsteczki). Ponadto można wykorzystać bazę pseudoatomów do uzyskania energii elektrostatyczne oddziaływań. Dzięki takiemu podejściu można wyróżnić kluczowe oddziaływania i mieć wpływ na rozwój leków, ich pochodnych, które będą lepsze, bardziej specyficzne dla danego typu białka.

Kapacetabina, sunitinib i pochodna akryloamidu posłużą jako przykłady wykorzystania powyższego myślenia w praktyce. Pierwsze dwa związki to stosowane od kilkunastu lat leki w walce z rakiem. Trzeci z nich wykazuje potencjalne działanie w walce z ostrą białaczką szpikową. Struktura krystaliczna, obliczenia teoretyczne i zastosowanie banku pseudoatomów umożliwi lepsze zrozumienie sposobu działania tych leków.

ZASTOSOWANIE TECHNIKI μ -XRPD DO BADAŃ PIGMENTÓW W XVII WIECZNYCH OBRAZACH

**Alicja Rafalska-Lasocha¹, Marta Grzesiak², Justyna Olszewska-Świetlik³,
Bożena Szmelter-Fausek³, Wiesław Lasocha^{1,2}**

¹*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków;*

²*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków;*

³*Wydział Sztuk Pięknych Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu.*

Mikro-dyfrakcja rentgenowska (μ -XRPD) jest techniką wykorzystywaną do badań małych próbek lub ich fragmentów. W przypadku gdy próbka składa się z wielu warstw, wykazuje naprężenia w sieci krystalicznej lub preferowane ułożenie krystalitów, niezbędne mogą być pomiary dyfrakcyjne wykonane w ściśle określonych punktach preparatu. Umożliwia to uzyskanie przestrzennie-rozdzielonej informacji dotyczącej mikrostrukturalnych właściwości próbki. W takim przypadku naświetlana musi być bardzo mała powierzchnia próbki. Osiągnięcie tego możliwe jest przez stosowanie niezwykle wąskiej wiązki promieni pochodzących z lampy rentgenowskiej. W warunkach laboratoryjnych uzyskanie wiązki o rozmiarach rzędu 0.1 mm możliwe jest w technice mikro-dyfrakcji z zastosowaniem monokapilarnych kolimatorów.

Celem przeprowadzonych badań mikro-dyfrakcyjnych była identyfikacja pigmentów w różnych warstwach malarskich w obrazach Antona Möllera (1563/65-1611), Izaaka van den Blocke'a (1589-1628) i Hermanna Hana (1580-1627/28). Artyści ci mieszkali i tworzyli w Gdańsku. Wymienieni malarze znani są najbardziej jako twórcy motywów biblijnych i kompozycji alegorycznych.

Badania mikro-dyfrakcyjne przeprowadzono dla próbek pobranych z obrazów Antona Möllera: *Grosz czynszowy* (1601 r., Muzeum Historyczne Miasta Gdańska); *Tablica Jałmużnicza* (1607 r., kościół Mariacki w Gdańsku), oraz z dwóch obrazów przypisywanych artystom z kręgu Möllera: *Alegoria pychy* (ok. 1600 r., Muzeum Narodowe w Gdańsku), i *Model świata* (około 1600 r., Muzeum Narodowe w Poznaniu). Zbadano także próbkę z obrazu Blocke'a *Servilius i Appius* (1608/09 r., Ratusz Główny Miasta Gdańska) oraz próbki pobrane z trzech obrazów Hana: *Wniebowzięcie Najświętszej Maryi Panny* (1618 r., katedra w Pelplinie), *Koronacja Najświętszej Maryi Panny* (obraz, namalowany po 1624 r., katedra w Oliwie) i *Napad Prusów* (ok. 1613 r., katedra w Oliwie). Wszystkie pomiary wykonano w technice rentgenowskiej mikro-dyfrakcji proszkowej.

Ze względu na ograniczenia stosowane w badaniach obiektów dziedzictwa kulturowego (możliwość pobierania próbek mikroskopijnych rozmiarów) pomiary zostały przeprowadzone na przekrojach (małe próbki warstw malarskich i warstw gruntowych pobrane z obrazów, zatopione w żywicy syntetycznej). Pomiary wykonano dla białych, żółtych, czerwonych, niebieskich i zielonych warstw malarskich. Badania prowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert PRO MPD, stosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, 40kV i 30 mA. Aparat był wyposażony w kolimator (średnica wiązki na wyjściu 0,1 mm), co pozwoliło na badanie niewielkich obszarów próbek. Analiza fazowa i identyfikacja pigmentów została wykonana z wykorzystaniem bazy danych dyfrakcyjnych PDF-4+. W trakcie badań zidentyfikowano następujące pigmenty: azuryt, lazuryt, żółtą cynowo-olowiową, kalcyt i różne rodzaje bieli ołowiowej. Szczegóły przeprowadzonych badań przedstawione będą na posterze.

DYFRAKTOMETRIA PROSZKOWA W BADANIACH ŻÓŁTYCH PIGMENTÓW ZIEMNYCH

Alicja Rafalska-Łasocha¹, Marta Grzesiak², Ewa Doleżyńska-Sewerniak³,
Wiesław Łasocha^{1,2}

¹*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków;*

²*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków;*

³*Uniwersytet Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy.*

Posród licznych technik wykorzystujących promieniowanie rentgenowskie (radiografia, SEM/EDX, XRF), dyfraktometria proszkowa (XRPD) jest coraz bardziej popularna w badaniach dzieł sztuki. XRPD służy do identyfikacji pigmentów (mineralnych lub syntetycznych), składników ceramiki, materiałów budowlanych, metali, stopów oraz produktów ich korozji. Każdy krystaliczny materiał daje charakterystyczny dla siebie obraz dyfrakcyjny. Dyfrakcja rentgenowska pozwala na identyfikację różnych substancji, nawet w mieszaninach kilku różnych związków chemicznych, a sytuacja taka często ma miejsce w przypadku badań próbek pobranych z zabytkowych obiektów. Najważniejszą zaletą rentgenowskich technik dyfrakcyjnych jest ich zdolność różnicowania i identyfikacji związków, które mają podobny skład pierwiastkowy, ale różną budowę wewnętrzną (mieszaniny związków o odmiennych strukturach krystalicznych).

Uważa się, że naturalny kolor większości pigmentów ziemnych pochodzi od żelaza. Jeśli jony żelaza nie są obecne w pigmentach ziemnych, pigmenty te są zazwyczaj białe. Jeżeli żelazo występuje w postaci tlenków pigmenty ziemne są w większości przypadków koloru żółtego, a gdy żelazko jest wbudowane w sieć krystaliczną złożonych minerałów (seladonit, gliny, glaukonit, smektyt) pigmenty ziemne mają zwykle kolor zielony [1]. Kompozycja naturalnych pigmentów ziemnych zależy od składu skał z których zostały otrzymane, a informacje te mogą być pomocne w określeniu pochodzenia dzieł sztuki.

Celem prezentowanych badań było określenie składu kilkunastu żółtych pigmentów ziemnych i wykorzystanie uzyskanych obrazów dyfrakcyjnych do utworzenia bazy służącej do dalszej identyfikacji tych pigmentów w określonych historycznych malowidłach. Badaniom dyfrakcyjnym poddano również siedem próbek pochodzących z obiektów (głównie obrazów) malowanych w okresie od końca XVII wieku do drugiej połowy XIX wieku.

Pomiary XRPD przeprowadzono z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert PRO MPD, promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, 40kV i 30 mA. Stosowano również grafitowy monochromator i detektor PSD PIXCEL. Analiza fazowa została przeprowadzona z wykorzystaniem bazy danych PDF4+. Uzyskane wyniki będą przedstawione w prezentacji posterowej.

Literatura

[1] Hradil D., Hradilowa J., Bezdicka P., *Acta Artis Academica*, (2010) 123-135.

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE NOWYCH DEKAWANADANÓW

Anna Szymańska^a, Wojciech Nitek^b, Alicja Rafalska-Łasocha^b, Wiesław Łasocha^{ab}

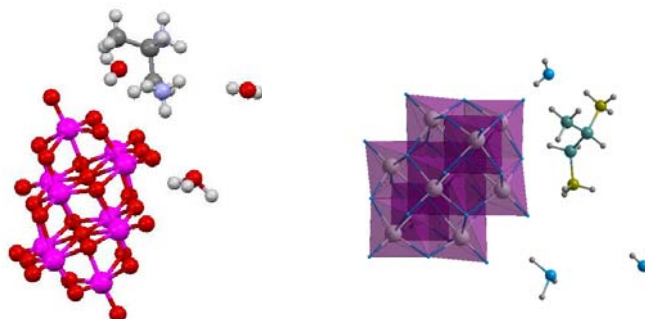
^a*J.Haber Institut of Catalysis PAS, Kraków, Niezapominajek 8, Poland,* ^b*Faculty of Chemistry^b Jagiellonian University, Kraków, Poland, E-mail: lasocha@cyf-kr.edu.pl*

Wanadany i peroxowanadany są ważnymi katalizatorami, wiązane są również z nimi spore nadzieje w medycynie z uwagi na działanie enzymo-naśladowcze. W trakcie naszych badań nowych peroxowanadanów i poliwanadanów, uzyskaliśmy trzy nowe związki z grupy 10-wanadanów. Otrzymane związki to dwa organiczne dekananadany, decawanadan rubidu oraz izostrukuralny z nim związek cezu.

W otrzymanych związkach występuje ten sam typ anionu. Jest to wyspowy anion zbudowany z oktaedrów VO₆. Budowę 10-wanadanów charakteryzuje duże podobieństwo do β-oktamolibdenianów.

Parametry sieciowe i wzory chemiczne uzyskanych połączeń:

1. dekananadan rubidu - Rb₆V₁₀O₂₈·8H₂O: P2₁/c, 13.974(4), 10.595(4), 34.291(14) Å, 97.437(3)°, V= 5034.23 Å³, Z=6.
2. dekananadan 1-aminopropanu - 5(C₃H₇NH₃)·(H₃O⁺)V₁₀O₂₈·H₂O, P-1, 14.507(5), 15.502(3), 15.858(4)Å, 88.22(2), 81.53(2), 83.94(2)°, V=3507.21Å³. Z=3,
3. dekananadan 1,2-diaminopropanu - 2(C₃H₆(NH₃)₂)·2(H₃O⁺)V₁₀O₂₈·4H₂O, P-1, 8.636(5), 10.394(9), 10.959(5)Å, 68.86(6), 78.92(4), 66.99(7)°, V= 843.Å³.Z=1.



Rys. 1. Jednostka asymetryczna dekananadanu 1,2-diaminopropanu

Właściwości i geometria zbadanych połączeń zostanie porównana z obszernym zestawieniem struktur dekananadanów opublikowanym ostatnio [1]. Badane związki tworzą złożone struktury, często o kilku molekułach w jednostce asymetrycznej. W strukturze dekananadanu (1-aminopropanu), pomiędzy dużymi nieorganicznymi anionami, występują kanały o wymiarach ok ~10Å.

Na bazie danych proszkowych wydaje się uzasadnionym, iż podobną budowę dekananadanu rubidu będzie miała sól cezowa (uzyskana jedynie w formie polikrystalicznej). Przy pomocy badań proszkowych, zbadano również, czystość fazową i trwałość termiczną związków.

Badania finansowane w ramach grantu MNiSW nr: NN204546439

Literatura

- [1] N. Bosnjakovic-Pavlovic, J. Prevost, A. Spasojevic-de Bire. Cryst. Growth Des., 11, (2011), 3778–3789.

PRESSURE-INDUCED PARAELECTRIC PHASE OF CROCONIC ACID

Paulina Pojawis, Magdalena Sikora, Andrzej Katrusiak

*Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry,
Adam Mickiewicz University, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*

Croconic acid, $C_5H_2O_5$, 4,5-dihydroxycyclopent-4-ene-1,2,3-trione, was recently reported to exhibit ferroelectric properties till its melting point at over 573 K. Owing to dielectric characteristics and most importantly its ferroelectric properties retained at normal conditions, croconic acid is a promising material for potential optoelectronic applications. Most of ferroelectric materials undergo phase transitions at T_c , above which their spontaneous polarization disappears and the substances become paraelectric. No such a transition has been found in croconic acid.

In the past decade interest in croconic acid as a ferroelectric material increased remarkably. A number of features strongly confirming its ferroelectric nature has been scrutinized. A large dipole moment of molecules arranged into a pseudo-centrosymmetric structure, the hysteresis loop of electric polarization and the highest spontaneous polarization at room temperature (about $20 \mu Ccm^{-2}$) among low-molecular-weight organic compounds¹ makes the croconic acid a promising candidate for applications in electronic memories, capacitors, radiation and temperature sensors and other piezoelectric and optical devices.²

At room temperature croconic acid crystallizes in non-centrosymmetric orthorhombic space group $Pca2_1$, with the uniaxial polarity parallel to the axis [z].³ At Curie point the crystal symmetry should increase in the paraelectric phase.² The presence of the critical point at T_c when compound undergoes phase transition accompanied by a disappearance of spontaneous polarization and change in crystal symmetry, is essential for understanding the structural mechanism leading to the ferroelectric properties. However, at ambient pressure neither measurements of dielectric constant upon heating, nor differential scanning calorimetry did not result in detecting any phase transition until the specimen gradually starts to decompose at $T \approx 450$ K.¹

In our work we have investigated the structural transformations in croconic acid in high pressure by single-crystal X-ray diffraction.

This study was supported by the TEAM grant No. 2009-4/6 from the Foundation for Polish Science.

References

- [1] S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai and Y. Tokura, *Nature*, **463** (2010) 789.
- [2] T. Wojciechowski, *Bistabilność przewodnictwa elektrycznego w kryształach mieszanych CdZnTe*, (2010).
- [3] D. Braga, L. Maini ad F. Grepioni, *CrystEngComm*, **6** (2001) 1.



ŚREDNIA KOMÓRKA ELEMENTARNA W PRZESTRZENI ODWROTNEJ I JEJ ZASTOSOWANIE DO BADANIA STRUKTURY KWAZIKRYSTAŁÓW DEKAGONALNYCH

Bartłomiej Kozakowski, Janusz Wolny

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

Praca przedstawia nową technikę wspierającą rozwiązywanie problemu struktury kwazikrystałów. Metoda bazuje na transformacie pomiędzy średnią komórką elementarną i obwiednią pików dyfrakcyjnych [1-3].

Średnia komórka elementarna opisuje strukturę za pomocą statystycznego rozkładu położeń atomów w obrębie narzuconej sieci odniesienia. Obwiednia, to ciągła funkcja łącząca grupy pików dyfrakcyjnych charakteryzujących się wspólną wartością indeksu wektora modulacji. Jest możliwe zredukowanie położeń pików dyfrakcyjnych, tak by były one objęte zaledwie kilkoma obwiedniami. Redukcja umożliwia więc dokładne dopasowanie obwiedni do niewielkiej liczby pików i w konsekwencji uzyskanie pseudo-nieskończonego zbioru pików dyfrakcyjnych. Transformata Fouriera obwiedni prowadzi do funkcji splotu rozkładu prawdopodobieństwa zapisanego w średniej komórce elementarnej. Iteracyjny proces przekształceń pomiędzy rozkładem i obwiednią, w którym udokładnia się fazy pików dyfrakcyjnych, umożliwia odwikłanie rozkładu prawdopodobieństwa ze splotu. Ponieważ ta technika może zostać zastosowana do wielu różnych średnich komórek elementarnych w obrębie tej samej struktury, przypadkowe szумы wynikające z niedokładności obliczeniowej i ograniczonej liczby danych są łatwo wykrywane i usuwane. Dodatkowo, w szczególnych przypadkach, jak jednowymiarowa struktura Fibonacciego lub dwuwymiarowa struktura Penrose'a, ze względu na wysoką symetrię tych struktur, jest możliwe uzyskanie pełnego rozkładu prawdopodobieństwa bezpośrednio z transformaty obwiedni, bez dopasowywania faz.

Literatura

- [1] J. Wolny, *Philos. Mag.* A 77, 395 (1998).
- [2] J. Wolny *et al.*, *Israel J. Chemistry* 51, 1275-1291 (2011).
- [3] B. Kozakowski, J. Wolny, *Acta Crystallogr.* A66, 489-498 (2010).

X-RAY POWDER DIFFRACTION AND TEMPERATURE PROGRAMMED REDUCTION STUDIES OF LITHIUM-MANGANESE OXIDES

Jolanta Darul, Pawel Piszora

*Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry,
Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

Lithium-ion rechargeable batteries find wide application in modern portable electronic devices. Lithium manganese oxides are attractive “green” electrode materials because of their low cost, low toxicity and high energy density [1].

The samples have been obtained by solid state reaction of Li_2CO_3 with the manganese oxide, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$, as a precursor. The lithium deficient samples were quenched in the solid CO_2 . Synchrotron X-ray measurements were carried out at the DESY/HASYLAB powder diffractometer (beamline B2). The structural investigations of the reduction products samples with synchrotron radiation were performed at the Beamline B2 (HASYLAB), with the high-resolution X-ray diffractometer (data collected in the range of $12^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$). The wavelength, determined by calibration using a NIST silicon standard, was 1.13961 Å. The X-ray data analysis was performed with GSAS software.

The temperature programmed reduction (TPR) were performed with a reducing gas mixture, 5% hydrogen in helium, flowed continuously over the sample. The reduction temperature shifting to higher temperature means the decrease in the lattice oxygen mobility on the manganese oxide catalysts, thus the catalytic activity, e.g. of toluene oxidation, appears to be correlated with the oxygen mobility and the higher the oxygen mobility, the higher the catalytic activity [2]. The temperature of the maximum H_2 consumption decreases with the amount of lithium in the spinel structure. Attempts are then made to correlate these composition and red-ox features with structural properties. Structure refinement by the Rietveld profile analysis, based on the laboratory and synchrotron radiation X-ray diffraction data, was performed on the stoichiometric, Li-excess and Li-deficient lithium-manganese spinel oxides. The presence of cations with higher reducibility is the reason for peak shifting and lithium cations promote the reduction of manganese cations at lower temperature. Reduction to metallic manganese was not observed even up to a reduction temperature of 1100 K, because of its larger negative value of reduction potential [3]. Structure refinement with the Rietveld profile analysis, based on the synchrotron radiation X-ray diffraction data enabled phase analysis and extraction of the structural parameters for each identified crystal phases. The hydrogen consumption maxima in TPR spectra was correlated to the phase composition and chemical formulae were proposed for each step of reduction.

Acknowledgements: The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) under Grant agreement no 226716.

Literatura

- [1] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 691.
- [2] S. C. Kim, W. G. Shim, *Appl. Catal. B: Environ.*, **98** (2010) 180.
- [3] F. Kapteji, A. D. V. Langeveld, J. Moulijn, A. A. Andreini, M. A. Vuurman, A. M. Turek, J. M. Jehng, I. E. Wachs, *J. Catal.*, **150** (1994) 94.

X-RAY DIFFRACTION AND ELECTRON MICROSCOPY IDENTIFICATION OF SEA URCHIN-LIKE ZnO NANOOBJECTS FOR SYNTHESIS OF TERNARY OXIDES

Jakub Szyling, Jolanta Darul, Pawel Piszora

*Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz
University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

Zinc oxide (ZnO) is a material with very interesting multi-functional properties and applications i.e. in solar cells, light-emitting diodes, surface acoustic devices, photodetectors, sensors [1,2], Using zinc oxide as a precursor, it is possible to get a whole range of materials with interesting properties. An example of such materials could be nanostructured ternary oxide, $Zn_2Ti_3O_8$, as a good candidate for use as anode material [3]. In order to improve the effectiveness on ZnO-based materials and to expand the range of their applications, the control of their structure is a matter of significant importance. Nano- and micro-structure such as wires, rods, needles, tubes, belts and complex architectures based on one-dimensional structures (such as flower-like [4]) have attracted a great interest, because they can provide opportunities to develop novel properties and explore possible new phenomena.

Preparation of ZnO via solution chemical routes provides a promising option for large-scale production of this material. Sea urchin-like nanostructures of ZnO consisting of ZnO nanowires with blunt faceted ends were fabricated by a hydrothermal method without any catalyst or template. ZnO nanowires having a diameter of 30-60 nm and length of about 2 μm were in similar shape with uniform diameter along its entire length with well faceted blunt ends. X-ray diffraction and scanning electron microscope analysis showed that the as-grown nanostructures were highly crystalline with wurtzite hexagonal structure having lattice constants of $a = 3.2527(1)$ Å and $c = 5.21319(32)$ Å.

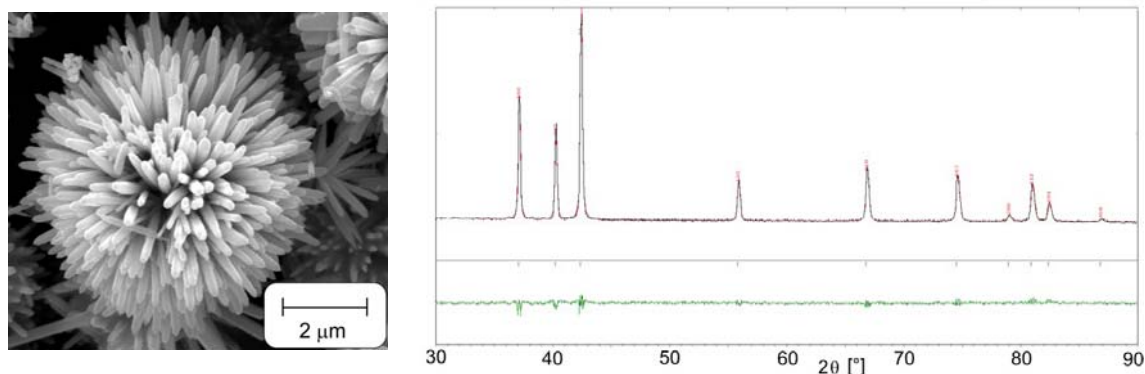


Fig. 1. Graphical results of Rietveld refinement and SEM image of the sea urchin-like ZnO nanoobjects.

Literatura

- [1] L. Vayssieres, *Adv. Mater.*, **15** (2003) 464.
- [2] Z.N. Urgessa, O. S. Oluwafemi, J. R. Botha, *Mater. Lett.*, **79** (2012) 266.
- [3] Z. Hong, M. Wei, Q. Deng, X. Ding, L. Jiang, K. Wei, *Chem. Comm.*, **46** (2010) 740.
- [4] H. Zhang, D. Yang, X. Ma, Y. Ji, J. Xu, D. Que, *Nanotechnology*, **15** (2005) 622.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF 1-D ZnO AND TiO₂ NANOSTRUCTURES

Jolanta Darul, Łukasz Tomaszewski, Paweł Piszora

*Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry,
Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland*

The main attention on 1-D ZnO and TiO₂ nanostructures is focused on their structural, optical and optoelectronic properties. In most cases, compounds based on ZnO and TiO₂ are technologically more important than their pure phases [1]. Doping with lithium or vanadium has been shown to enhance the piezoelectricity, because the spontaneous polarization is enlarged by replacing Zn ions by smaller Li or V ions which causes lattice distortions; alloying ZnO with In₂O₃ gives thermoelectric applications. The nano ZnO/TiO₂ film would show higher photocatalytic efficiency than the efficiency of pure nano- ZnO film and nano- TiO₂ film. The photochemical performance was significantly enhanced on the ZnO/TiO₂ nanorods/nanotubes electrode compared that pure TiO₂ nanotubes. ZnO and TiO₂ can form spinel type ternary compound [2]. Zn₂TiO₄ can be formed through solid-state reactions by thermal annealing, or hydrothermal growth. There is now increasing interest in ZnO-TiO₂ based spinel 1-D nanostructures and such nanoscale materials show a large diversity of morphologies, such as tubes, wires, periodically zigzagged and/or twinned wires, which might reflect the uniqueness of the nanoscale solid-state reaction.

Commercial titanium(IV) oxide powder (Sigma-Aldrich) of 0,4; 1; 5; 7 g were added into aqueous NaOH solution (300mL, 20mol L⁻¹). The resulting suspension was transferred into a Teflon-lined autoclave. The autoclave was maintained at 155°C for 120 h and then naturally cooled to room temperature. Subsequently the obtained precipitates were filtered, aged for 4 days and subsequently washed with HCl solution and then with deionized water until NaCl removing. Finally, the precipitates were air dried to obtain TiO₂ nanowires. The most desired results was obtained for the initial suspension composition of 4g TiO₂/300mLNaOH (Fig. 1).

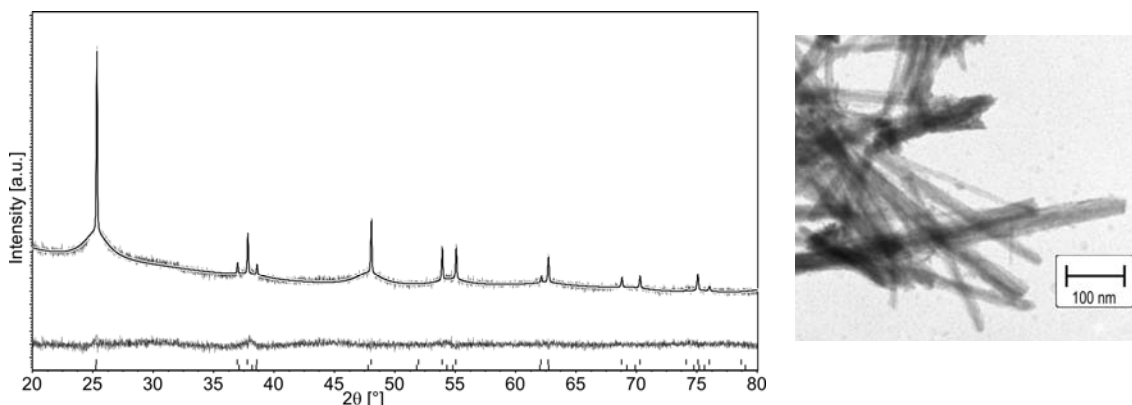


Fig. 1. Graphical results of Rietveld refinement and TEM image of TiO₂ nanotubes.

Literatura

- [1] H. J. Fan, Y. Yang, M. Zacharias, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 885.
- [2] S.-S. Kim, S.-I. Na, Y.-C. Nah, *Electrochimica Acta*, 58 (2011) 503.

GROWTH AND STRUCTURE OF SINGLE CRYSTALS WITH GENERAL FORMULA $Zn_{1-x}Dy_xCr_{2+x}Se_4$

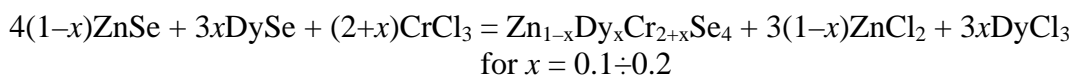
Izabela Jendrzejewska¹, Paweł Zajdel², Ewa Maciążek¹, Maria Sozańska³

¹University of Silesia, Institute of Chemistry, Katowice, Poland

³University of Silesia, Institute of Physics, Katowice, Poland

³Department of Materials Science, Silesian University of Technology, Katowice, Poland

The crystals $Zn_{1-x}Dy_xCr_{2+x}Se_4$ were prepared by chemical vapour transport (CVT) using ZnSe and DySe with $CrCl_3$ as the transport agent. Synthesis of single crystals of $Zn_{1-x}Dy_xCr_{2+x}Se_4$ was carried out according to the reaction:



Binary selenides ZnSe and DySe were used with anhydrous $CrCl_3$ (5N purity) as starting materials. The exact quantities of the reactants, according to the stoichiometry of the chemical transporting, were sealed in quartz ampoules evacuated to a pressure of 10^{-4} Pa. The ampoules containing powdered substrates were placed in a horizontal furnace, where a melting zone temperature of $1173 \div 1273$ K and crystallization zone temperature of $1043 \div 1143$ K were used. The furnace was cooled during one day after 14 days of heating. Chemical composition of three single crystals with different concentration of dysprosium was analyzed and confirmed by X-ray diffraction study (Fig.1).

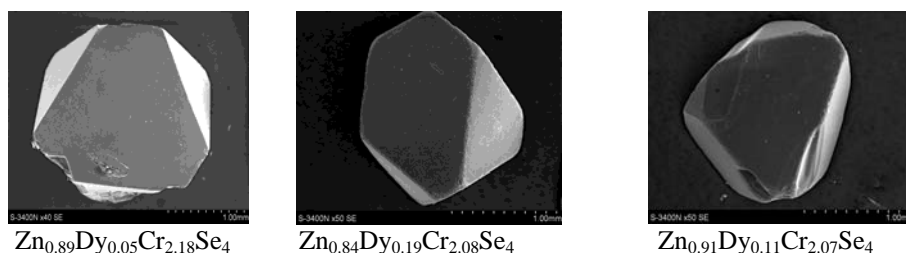


Fig.1. Single crystals $Zn_{1-x}Dy_xCr_{2+x}Se_4$ obtained by CVT method.

The structure refinements, taking into account site occupancy factors, indicated that Dy ion shared octahedral sites with Zn ion. Results of structural and magnetic investigations will be presented.

Acknowledgement

This paper is funded from science resources for years 2011-2014 as a research project (project No. N N204 151940).

OCENA EFEKTÓW PRZETAPIANIA WARSTWY WIERZCHNIEJ SPIEKANYCH STALI WIELOFAZOWYCH

Agata Wrońska, Agata Dudek

*Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska
Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, e-mail: agataw@wip.pcz.pl*

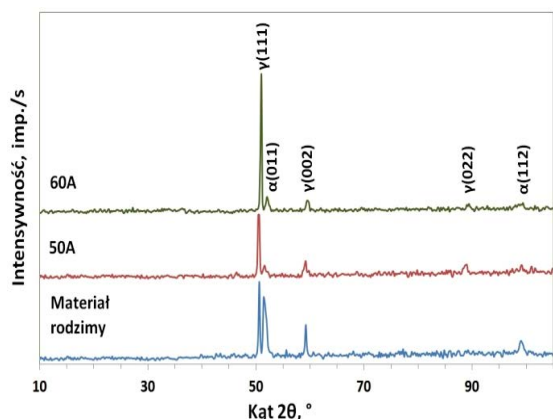
Spiekane stale odporne na korozję znajdują coraz szersze zastosowanie, przede wszystkim w przemyśle motoryzacyjnym. Główne ograniczenie w aplikacji spiekanych stali stopowych stanowi gorsza odporność na korozję tego typu materiałów w porównaniu z ich odlewanymi odpowiednikami. Jest to związane z występowaniem porowatości otwartej, która zwiększa powierzchnię materiału narażoną na bezpośredni kontakt ze środowiskiem korozyjnym [1-3]. W przypadku spiekanych stali austenitycznych zastosowanie przetapienia laserowego sprzyja poprawie odporności na korozję międzykrystaliczną, wżerową, a także odporności na ścieranie [2]. Otrzymaną warstwę wierzchnią cechuje niewielka chropowatość powierzchni oraz zupełna redukcja porowatości otwartej, czyli miejsc sprzyjających powstawaniu zarodków korozji [4].

Ponieważ przetapienie laserowe należy do kosztownych procesów, bardziej ekonomiczną i porównywalnie efektywną wydaje się być metoda TIG (Tungsten Inert Gas). Odpowiedni dobór rodzaju i natężenia prądu, napięcia łuku, prędkości skanowania powierzchni, materiału oraz średnicy elektrody, pozwala otrzymywać warstwy przetopione o założonej geometrii, strukturze, a także przewidywać wielkość i rozkład naprężeń oraz odkształceń. Wśród najważniejszych zalet tej metody należy wymienić nie tylko niskie koszty oprzyrządowania, ale również stabilność łuku, wysoką jakość metalurgiczną uzyskanych warstw przetopionych, brak rozprysków, zanieczyszczeń oraz porowatości [5]. Jedynym mankamentem tej techniki w stosunku do metody laserowej jest stosunkowo duże ryzyko wystąpienia pęknięć powierzchniowych, wywołanych skurczem materiału podczas szybkiego chłodzenia.

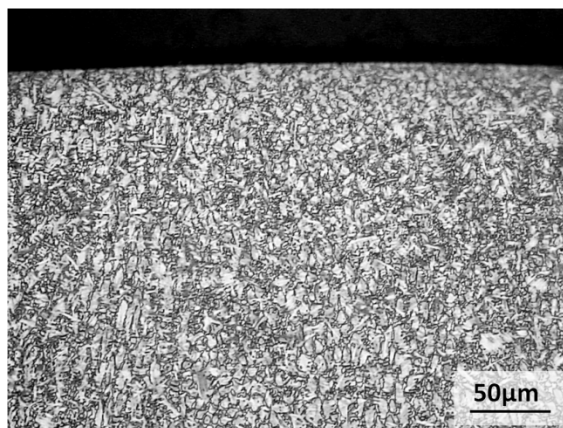
Materiał do badań stanowiła spiekana stal stopowa, otrzymana z mieszaniny 80% proszku stali ferrytycznej 434L oraz 20% proszku stali austenitycznej 304L. Składy chemiczne obu proszków przedstawiono w tabeli 1. Powierzchnie badanych próbek przetopiono metodą łukową za pomocą aparatu TIG, przy różnych natężeniach prądu 30, 40, 50, 60 A ze stałą prędkością skanowania 460 mm/min. Przepływ gazu osłonowego (argonu) ustalono na ~10 l/min. Efekty przeprowadzonej obróbki oceniono na podstawie obserwacji mikroskopowych oraz badań składu fazowego. Wyznaczono stan naprężeń własnych w warstwie wierzchniej z zastosowaniem rentgenowskiej metody $\sin^2\psi$.

Tabela 1. Skład chemiczny proszków stali 434L i 316L [% mas.]

Gat. proszku	Cr	C	Ni	Si	Mn	Mo	N	O	S	Fe
316L	16,7	0,025	12,3	0,9	0,1	2,2	0,06	0,30	0,005	reszta
434L	16,2	0,015	-	0,8	0,1	0,98	-	-	-	reszta



Rys. 1. Dyfraktogramy spieku 304L-434L w stanie wyjściowym i po przetopieniu przy natężeniach prądu 50A i 60A



Rys. 2. Mikrostruktura spieku w strefie przypowierzchniowej po przetopieniu przy natężeniu prądu 50A

Mikrostruktura spieku w stanie wyjściowym zawierała martenzyt, ferryt i austenit (rys.1). W wyniku przetopienia w warstwie wierzchniej otrzymano jednorodną strukturę komórkowo-dendrytyczną. W przestrzeniach międzydendrytycznych stwierdzono obecność ferrytu (rys. 2). Na rysunku 1 przedstawiono przykładowe dyfraktogramy dla próbek przetapianych przy natężeniu prądu 50A i 60A. W przypadku próbek przetopionych intensywność refleksu pochodzącego od ferrytu była zdecydowanie niższa w porównaniu z materiałem wyjściowym. Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że udział ferrytu międzydendrytycznego był najmniejszy w warstwie wierzchniej otrzymanej po przetopieniu przy natężeniu 60A. Mogło to być spowodowane faktem, iż w przypadku wysokich energii liniowych łuku szybkości krzepnięcia i chłodzenia były niższe, co umożliwiło komórkom dendrytycznym rozrastanie się i zajmowanie większej objętości materiału.

Procesowi szybkiej krystalizacji, towarzyszył skurcz materiału w strefie przetopienia, który sprzyjał powstawaniu pęknięć. Przyjmuje się, że zjawisko to może być ograniczone poprzez wytworzenie w warstwie przetopionej naprężeń ściskających. Analiza stanu naprężeń wykazała, iż w przetopionych warstwach wierzchnich wytworzone zostały naprężenia ściskające.

Litatura

- [1] García C., Martín F., Blanco Y., Tiedra M.P., Aparicio M.L.: Corrosion behaviour of duplex stainless steel sintered in nitrogen, *Corrosion Science* 51 (2009) 76÷86
- [2] Brytan Z., Dobrzański L.A., Pakieła W.: Laser surface alloying of sintered stainless steel with SiC powder, *JAMME* vol.47, (2011) 42÷56
- [3] Kazior J., Nykiel M., Pieczonka T., Marcu Puscas T., Molinari A.: Activated sintering of P/M duplex stainless steel powders, *Journal of Materials Processing Technology* 157-158 (2004) 712÷717
- [4] Panek D., Bonek M.: Obróbka laserowa warstwy wierzchniej stali austenitycznej, *PSKN zeszyt nr 8, Gliwice* (2006) 101÷108
- [5] Cunat P.J.: *The Welding of Stainless Steels, Materials and Application Series vol. 3, Euro Inox* (2007) 2÷4

ANALIZA RENTGENOWSKA USZLACHTNIONEJ POWIERZCHNI STOPU Ti6Al4V ELI

Justyna Klimas, Magdalena Klimas, Agata Dudek

*Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej Materiałowej i Fizyki
Stosowanej, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19,
42 – 200 Częstochowa (justynaklimas88@gmail.com)*

Abstract. The paper presents influence of chemical, thermal and electrochemical oxidation („anodizing“) on structure of titanium alloy Ti6Al4V. The investigation results show that during the chemical, thermal and electrochemical oxidation on samples surface generate titanium oxides: TiO, TiO₂, which are biocompatibility and nontoxic for human tissues. The investigation was performed using X – ray diffraction.

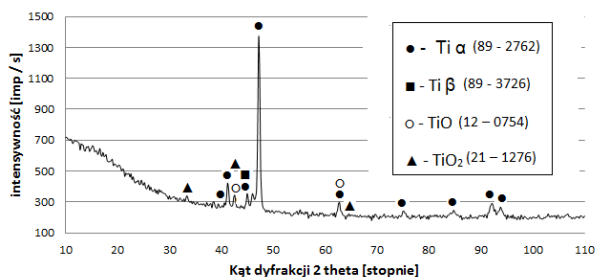
W medycynie stopy tytanu jako biomateriały są stosowane od wielu lat, ze względu na dobrą odporność na korozję, a przede wszystkim zgodność tkankową – nietoksyczność i niewywoływanie odczynów alergicznych [1 – 4]. Niestety materiały te posiadają one również wady: niską odporność na zużycie przez tarcie oraz przechodzenie składników stopu do otaczających wszczep tkanek (tytanoza)[1].

Największym problemem podczas zastosowań implantologicznych jest uzyskanie trwałego połączenia implantu z tkanką kostną, który nie uległby obłuzowaniu po dłuższym okresie użytkowania [5, 6]. Pożądanym jest więc uzyskanie powierzchni o odpowiedniej topografii i bioaktywności umożliwiającej stabilny przyrost tkanki z implantem [1].

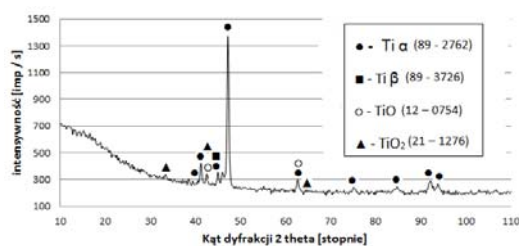
Tytan i jego stopy odznaczają się skłonnością do samorzutnego wytwarzania się na powierzchni zwartej, jednorodnej i pasywnej warstewki tlenku tytanu, zapewniającej wysoką odporność na korozję. Warstewka ta cechuje się termodynamiczną stabilnością, niską tendencją do przechodzenia w stan jonowy oraz słabym przewodnictwem elektrycznym. Celem poprawy jednorodności warstewki tlenku tytanu, jak również zwiększenia odporności na oddziaływanie biologiczne środowiska stosuje się procesy uszlachetniające, do których między innymi należy utlenianie chemiczne, termiczne i anodowanie [3, 7, 8].

Próbki do badań zostały wycięte z pręta stopu tytanu Ti6Al4V ELI, a następnie poddane: pasywacji w 30% roztworze kwasu HNO₃ w temperaturze pokojowej oraz w temperaturze 60 °C, utlenianiu termicznemu w temp 500 °C oraz utlenianiu elektrochemicznym (anodowaniu) przy następujących parametrach: elektrolit 0,3 M H₃PO₄ 2 pH, 10 mA*cm⁻².

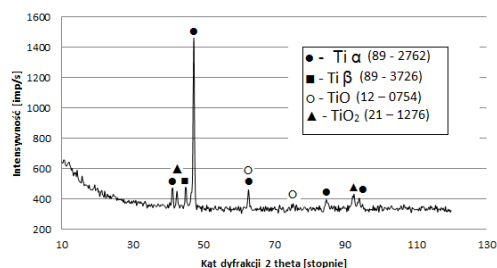
W celu określenia wpływu utleniania chemicznego, termicznego oraz anodowego na rodzaj występujących faz (rysunek 1 - 4), dokonano badania składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfrakcję rentgenowską przeprowadzono na aparacie rentgenowskim Seifert 3003 T - T, przy zastosowaniu filtrowanego promieniowania lampy kobaltowej, dla której długość fali promieniowania rentgenowskiego wynosi $\lambda = 1,79 \text{ \AA}$ (0,179 nm), prąd żarzenia wyniósł 30mA, a napięcie 40kV.



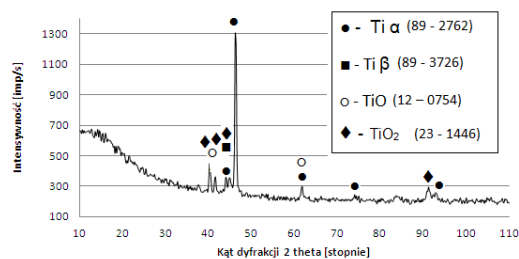
Rys. 1. Dyfraktogram stopu Ti6Al4V ELI po pasywacji w 30% roztworze kwasu HNO₃ w temperaturze pokojowej



Rys. 2. Dyfraktogram stopu Ti6Al4V ELI po pasywacji w 30% roztworze kwasu HNO₃ w temperaturze 60 °C przez czas 5 min



Rys. 3. Dyfraktogram stopu Ti6Al4V ELI po procesie utleniania w temperaturze 500°C przez 1 godzinę



Rys. 4. Dyfraktogram stopu Ti6Al4V ELI po procesie anodowania przy gęstości prądu 10 mA*cm⁻²

W wyniku badań rentgenowskiej analizy jakościowej ujawniono refleksy pochodzące od tytanu Ti α oraz tytanu Ti β . Ujawnione zostały również następujące tlenki: TiO, TiO₂, charakteryzujące się dużą biogodnością, biokompatybilnością i nietoksycznością dla tkanek ludzkich. Zastosowana obróbka powierzchniowa polegająca na utlenianiu powierzchni stopu Ti6Al4V ELI wpływa na rodzaj oraz ilość powstałych tlenków.

Literatura

- [1] Wierchoń T., Czarnowska E., Maranda – Niedbała A., Zagala – Mylik M.: Obróbki jarzeniowe tytanu i jego stopów w aspekcie zastosowań w medycynie, Inżynieria Materiałowa, 2 (1999) 57 – 61.
- [2] Jurczyk M., Jakubowicz J.: Biomateriały, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008.
- [3] Wierchoń T., Czarnowska E., Krupa D.: Inżynieria powierzchni w wytwarzaniu biomateriałów tytanowych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2001.
- [4] Gierzyńska - Dolna M.: Tytan i jego stopy, przetwórstwo i zastosowanie w technice i medycynie, VII Ogólnopolskie Seminarium, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [5] Kusz D.: Biomechaniczne aspekty endoprotezoplastyk stawu biodrowego, Inżynieria Materiałowa 2 (1997) 39 – 43.
- [6] Marciniak J.: Zagadnienia optymalizacji i strategii rozwojów biomateriałów dla chirurgii kostnej, Inżynieria Materiałowa 4, (1991) 94 – 97.
- [7] Ossowska A.: Uzyskiwanie cienkich warstw na anodowych na tytanie i jego stopach, Gdańsk 2009.
- [8] Van Gilss Mast P., Stijns E., Terren H.: Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry. Surface & Coatings Technology 185 (2 – 30) (2004) 303 – 310.

ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO OSADÓW POWSTAŁYCH NA STALI P91 W WYNIKU WSPÓLSPALANIA BIOMASY W KOTŁACH ENERGETYCZNYCH

Michał Opydo, Agata Dudek

*Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej,
Instytut Inżynierii Materiałowej,
Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa*

Biomasa obok oczywistych zalet (np. brak emisji CO₂, niska zawartość popiołu i siarki) w porównaniu z węglem posiada szereg cech, które niekorzystnie oddziałują zarówno na proces spalania jak i instalacje kotłowe. Niekorzystną właściwością biomasy jest jej stosunkowo duża zawartość wilgoci zależna od rodzaju czy składowania. Biomasa charakteryzuje się dużą zawartością związków alkalicznych, zwłaszcza potasu, wapnia i fosforu, a w przypadku słomy i innych roślin jednorocznych, a także liści i kory drzew, również wysoką zawartością chloru. Wspomniane wyżej czynniki prowadzą nie tylko do wzmożonej korozji, ale również do narastania agresywnych osadów w kotle podczas spalania biomasy. Problem ten nasila się w polskiej energetyce w ostatnich latach w związku z tendencją zwiększania udziału współspalanej biomasy znacznie powyżej poziomu 5%. Skutki niszczenia rur powierzchni ogrzewalnych kotłów przy współspalaniu biomasy są tak znaczne, że czasami skracają ich żywotność do 2–3 lat. Współspalanie w kotłach energetycznych zwiększa zagrożenie korozją chlorkową i intensyfikuje zanieczyszczenie powierzchni ogrzewalnych trudno usuwalnymi osadami. Rezultatem są pogarszające się warunki eksploatacji komory paleniskowej oraz przegrzewaczy, objawiające się znaczącymi korozyjnymi ubytkami grubości rur i intensywnym zużyciem [1, 2].

Z tych względów, dla określenia wpływu długotrwałego spalania mieszanki paliwa kopalnego z biomasą na procesy korozyjne układów przepływowych kotłów, należy prowadzić ciągły monitoring ze szczególnym uwzględnieniem elementów wysoko-ciśnieniowych (parowniki, przegrzewacze).

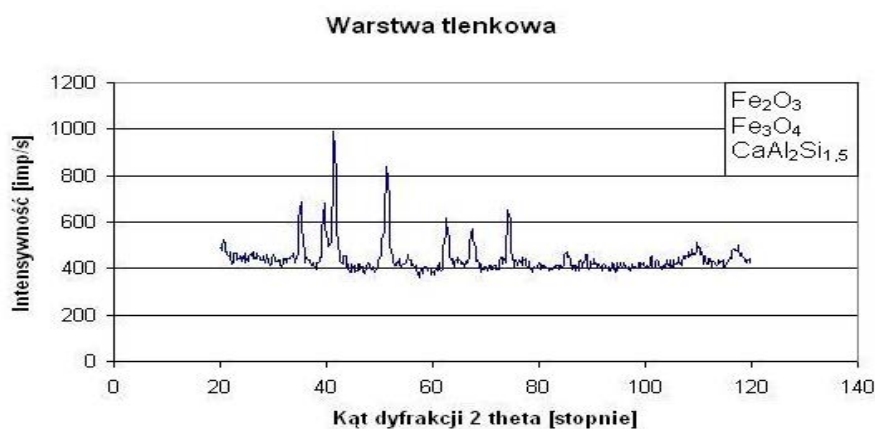
Identyfikacja procesu współspalania oraz określenia składu chemicznego powstałych osadów zapewni bezpieczną eksploatację kotła oraz pozwoli ocenić potrzebę stosowania i dobór odpowiednich powłok ochronnych (na powierzchniach ogrzewalnych) [3].

Przedmiotem badań była analiza składu fazowego osadów powstałych na stali P91 po ekspozycji w spalinach zawierających składniki pochodzenia organicznego (15% mas.) ze współspalania biomasy z paliwem konwencjonalnym po 1152 godzinach.

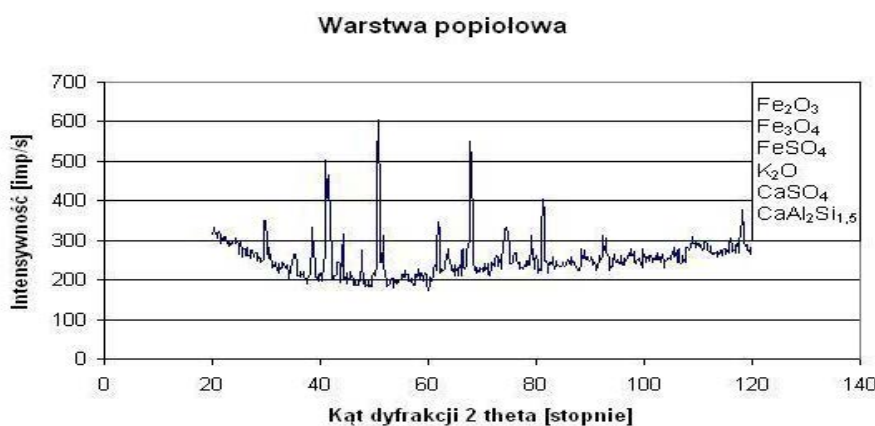
W celu określenia składu fazowego badanych osadów, próbki poddano rentgenowskiej analizie jakościowej. Badania rentgenowskie przeprowadzono za pomocą dyfraktometru Seifert 3003 T-T. Badania wykonano przy użyciu lampy kobaltowej, której długość fali promieniowania rentgenowskiego wynosi 1,7902 Å. Prąd żarzenia miał wartość 40 mA, natomiast napięcie 30 kV. Badania wykonano w zakresie kątów dyfrakcji od 20 do 120 stopni.

B-76

Jak wykazano, w pierwszym etapie spalania tworzy się warstwa tlenkowa o bardzo dobrej przyczepności do podłoża stalowego, a następnie warstwa popiołowa o niskiej adhezji do warstwy tlenkowej. Skład fazowy obu warstw prezentują rys. 1 i 2.



Rys. 1. Dyfraktogram warstwy tlenkowej



Rys. 2. Dyfraktogram warstwy popiołowej

Ujawnione osady na powierzchni stali P91 są wynikiem osadzania się drobnych ziaren fazy stałej, której skład zależy od rodzaju spalanego paliwa. Osady te powstają na skutek powstawania związków (eutektyk) zawartych w spalinach z tlenkiem żelaza zaabsorbowanym z warstwy ochronnej. Przeprowadzona analiza składu fazowego badanych osadów korozyjnych wskazuje, że zastosowana do współspalania biomasa pochodzenia organicznego nie jest źródłem zwiększonej ilości agresywnych składników w atmosferze kotła (takich jak chlor i siarka) i nie przyspiesza procesów korozyjnych. Obecność związków wapnia związana jest z procesem odsiarczania spalin, sorbentem (węglanem wapnia).

Literatura

- [1] F. Klepacki, *Korozja wysokotemperaturowa wężownic przegrzewaczy kotłów*, Energetyka, 3 (2006).
- [2] G. Winnicka, *Procedury badawcze i analityka biomasy i paliw alternatywnych, III Międzynarodowa Konferencja: „Współspalanie biomasy i paliw alternatywnych”*, Wisła, 6-8 czerwca 2005.
- [3] A. Hernas, J. Dobrzański, *Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin parowych*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2003).

MOŻLIWOŚCI UZYSKANIA NANOMATERIAŁÓW METODĄ SPRAY PYROLYSIS

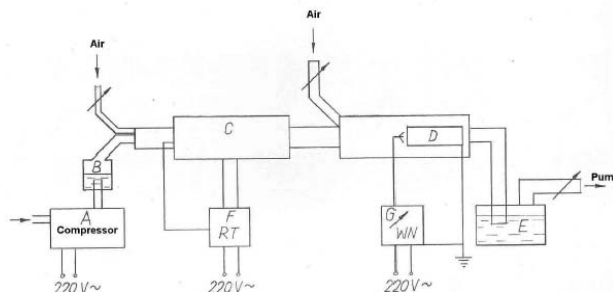
Witold Mielcarek, Krystyna Prociów, Joanna Warycha

Instytut Elektrotechniki, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 50-369 Wrocław, Polska

Obecnie badane i rozwijane są różnorodne metody produkcji nanoprošków, włączając w to proces spalania, strącania, mechanicznego i chemo-mechanicznego rozdrabniania. Surowe proszki uzyskane przez mechaniczne i chemo-mechaniczne rozdrabnianie potrzebują dalszych etapów przetwarzania, takich jak klasyfikacja i czyszczenie, natomiast proces strącania jest trudny do kontrolowania. Efektywnym sposobem otrzymywania materiałów w formie proszków jest metoda Spray Pirolizy. W metodzie SP roztwór wodny soli jest rozpylany w powietrzu i transportowany do strefy wysokiej temperatury, w której następuje rozkład termiczny i reakcja pomiędzy składnikami. Piroliza zachodzi w temperaturze 200-600°C. W pierwszym etapie powstają w gazie klastery na poziomie atomowym, które rozrastają się do rozmiarów nanometrycznych (od kilku do 1000 nm), tworząc nanoprošek. Materiały uzyskane tą metodą wyróżniają się wysoką czystością i reaktywnością, znakomitymi właściwościami mechanicznymi, elektrycznymi, magnetycznymi oraz cieplnymi.

APARATURA DO SP

Do syntezy materiałów proszkowych metodą SP zaprojektowano i wykonano eksperymentalną aparaturę, którą przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Schemat laboratoryjnej instalacji do Spray Pirolizy.

Elementami kluczowymi tej instalacji jest nebulizator - B (pozwala uzyskać krople rzędu 10 μm przy wydajności 0,3 ml/min), piec ($T_{\text{max}} 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) - C i elektrofiltr - D. W komorze pieca wykonanej z rury kwarcowej zachodzi proces suszenia, pirolizy aerozolu oraz spiekania ziaren proszku. Powstałe ziarna wylapywane są przez elektrofiltr D, zasilany źródłem wysokiego napięcia stałego - G. Piec zasilany jest napięciem zmiennym 220V przez mikroprocesorowy regulator temperatury - F. Sprężone powietrze o ciśnieniu 0,6 MPa. jest podawane z nebulizatora z kompresora A. Filtr wodny - E służy do wylapywania ziaren przelatujących poprzez elektrofiltr oraz par związków powstałych w procesie pirolizy. Zastosowanie odpylacza wodnego jako drugiego stopnia filtracji w połączeniu z elektrofiltrem stożkowym, zapewnia efektywne zatrzymywanie produktu ów reakcji.

B-77

SYNTEZA MATERIAŁÓW METODĄ SP

Stosując przedstawioną powyżej instalację SP wykonano szereg próbek tlenków cynku. Materiały te wybrano do wstępnych badań z powodu ich właściwości predysponujących je do zastosowań w różnego rodzaju czujnikach lub takich, w których wymagana jest ceramika o właściwościach półprzewodnikowych. Materiałem wyjściowym przy produkcji tlenków cynku były 0,5mol wodne roztwory związków cynku: octanu cynku, stosując zróżnicowane temperatury prowadzenia procesu: 300, 430, 580, 800 i 950 °C uzyskujemy krystality o zróżnicowanej wielkości tabela 1.

Próbka	I	2 teta	D	d
ZnO str.	7 214	42,35	220	2,478
ZnO300	639	41,87	158	2,505
	835	67,08	92	1,620
ZnO430	538	42,43	317	2,473
	2035	67,04	79	1,621
ZnO580	1 802	42,32	293	2,480
	3443	66,92	91	1,623
ZnO800	2 133	42,24	147	2,484
	1889	66,88	95	1,624
ZnO950	10 011	42,35	246	2,475
	3759	66,87	297	1,624

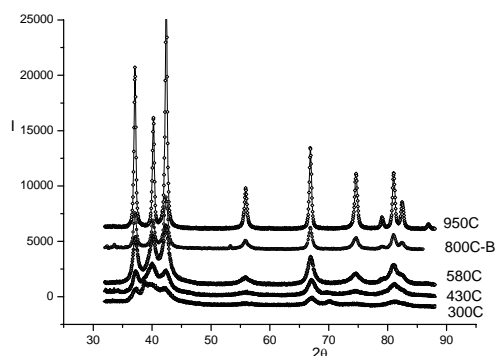
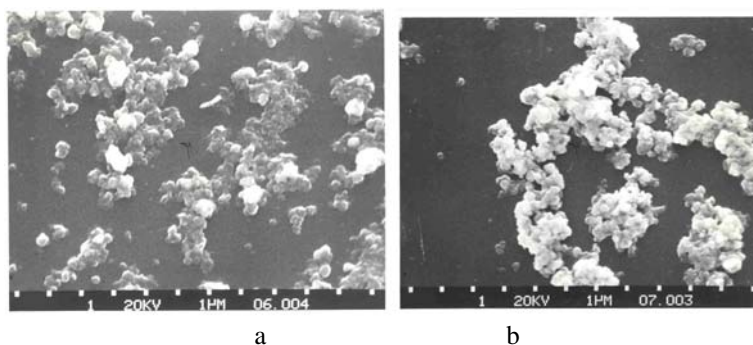


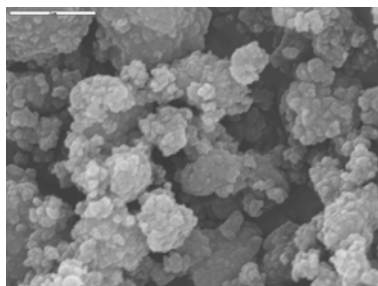
Tabela 1.

Rys. 2. Widma rentgenowskie otrzymanych ZnO.

Mikrostrukturę proszków ZnO komercyjnego i wytworzonego metodą SP badano na mikroskopie skaningowym SEM rys.3.



Rys. 3. Zdjęcie SEM ZnO otrzymanego metodą SP w temp. a -580 °C, b - 950 °C.



Rys. 4. Zdjęcie SEM komercyjnego ZnO.

Jak widać na rys.3a i 3b, ZnO otrzymany metodą SP charakteryzuje się dużą ilością ziaren mniejszych od 0,5 μm, nawet przy najwyższej możliwej temperaturze prowadzenia procesu SP. Jednak w tej wysokiej temperaturze prowadzenia procesu ziarna ZnO ulegają spieczeniu w znacznie większe aglomeraty. Dla porównania, ziarna w tlenku komercyjnym na ogół osiągają wielkość kilku mikrometrów (rys.4).

FORMOWANIE SIĘ FAZ WTÓRNYCH JAKO WYNIK PROCESU STOPNIOWEGO PORZĄDKOWANIA SIECI TLENKU CYNKU IMPLANTOWANEGO KOBALTEM

**E. Dynowska^{1*}, W. Paszkowicz¹, W. Szuszkiewicz¹,
S. Müller², C. Ronning³, W. Caliebe⁴**

¹*Institute of Physics PAS, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Poland*

²*II. Physikalisches Institut, Universität Göttingen,
Friedrich-Hund-Platz 1, 37077 Göttingen, Germany*

³*Institut für Festkörperphysik, Univ. Jena, Max-Wien-Platz 1, 07743 Jena, Germany*

⁴*Hasylab at DESY, Notkestr. 85, D-22603 Hamburg, Germany*

Zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi częściowe zastąpienie niemagnetycznego jonu cynku w ZnO magnetycznym jonem metalu przejściowego (TM = Fe, Mn, Co i Ni) powinno doprowadzić do uzyskania ferromagnetyzmu w temperaturze pokojowej. Jednym ze sposobów uzyskania takiego materiału jest implantacja jonów TM do monokryształu ZnO. Aby naprawić uszkodzenia radiacyjne powstające w trakcie implantacji stosuje się poimplantacyjne wygrzewanie kryształu. W przypadku względnie wysokich dawek jonów oraz ich niskiej rozpuszczalności w implantowanym kryształach wygrzewanie może prowadzić do powstania wydzieleni faz wtórnych, które mogą w sposób istotny modyfikować własności magnetyczne badanego materiału [1].

Przedmiotem naszych badań były monokryształy ZnO implantowane Mn, Fe, Co i Ni o nominalnych koncentracjach $x_1 = \text{TM}/(\text{Zn}+\text{TM}+\text{O}) = 0.04$ i $x_2 = 0.16$, wygrzewane w temperaturach 700°C i 900°C. W niniejszej pracy skoncentrowano się na strukturalnych aspektach tych badań ze szczególnym uwzględnieniem kryształu ZnO implantowanego Co ($x = 0.16$) i wygrzewanego w powietrzu w temperaturze 900°C w czasie 15-30 min.

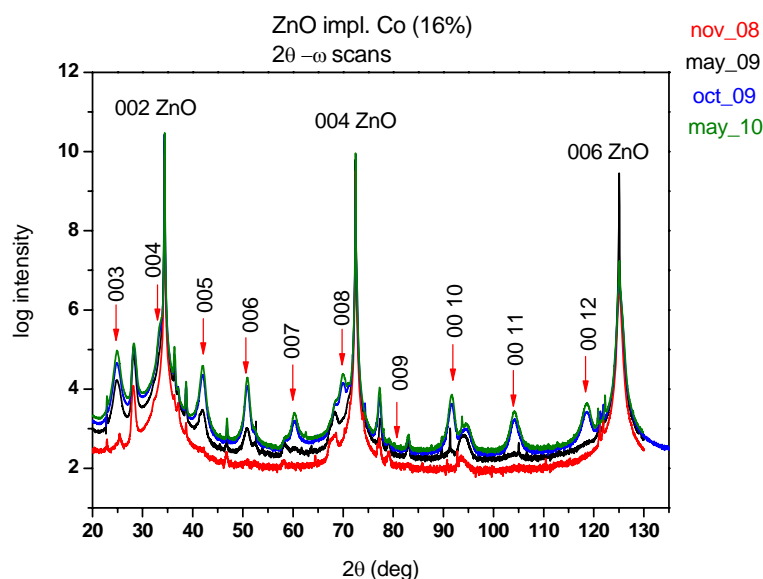
Rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne były wykonane w DESY-Hasylab na linii W1.1 z zastosowaniem monochromatycznego promieniowania synchrotronowego o długości fali $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$.

Na podstawie pierwszych pomiarów synchrotronowych wykonanych w 2008 roku w próbkach implantowanych Mn, Fe i Ni stwierdzono obecność faz wtórnych ZnMn_2O_4 , ZnFe_2O_4 oraz $\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}$. W przypadku próbki implantowanej Co pomiary dyfrakcyjne nie wykryły żadnej fazy wtórnej [1-3]. Po sześciu miesiącach powtórzono pomiary i w kryształach implantowanych Co zaobserwowano nowe, stosunkowo silne refleksy (Rys.1). Jednocześnie w próbkach implantowanych Fe, Mn i Ni żadnych zmian w funkcji czasu nie stwierdzono.

Dalsze pomiary wykonywane cyklicznie co 6 miesięcy przez dwa następne lata potwierdziły obecność wyżej wymienionych refleksów z tendencją wzrostu ich natężenia wraz z upływającym czasem. Ogółem, w zakresie kątów 2θ od 5° do 130° zarejestrowano 12 linii dyfrakcyjnych, które okazały się kolejnymi rzędami odbić od rodziny płaszczyzn o okresie 10.747 Å, przy czym ten ten był niewspółmierny z żadną odległością międzypłaszczyznową w ZnO. Oznaczało to, że w warstwie zaimplantowanej pojawiła się nowa, zorientowana faza wtórna o płaszczyznach sieciowych równoległych do płaszczyzn sieciowych (0001) kryształu ZnO.

B-78

W odróżnieniu od próbek implantowanych Fe, Mn i Ni proces tworzenia tej fazy był bardzo powolny, sięgający wielu miesięcy.



Rys. 1. Dyfraktogramy $2\theta-\omega$ od kryształu ZnO implantowanego Co wykonane w sześciomiesięcznych odstępach czasowych. Dyfraktogram o najniższym poziomie tła jest dyfraktogramem najwcześniejszym.

Jak wiadomo, jednoznaczna identyfikacja fazy w oparciu o układ linii dyfrakcyjnych zmierzonych w jednym kierunku krystalograficznym jest niemożliwa. Niemniej jednak próby zrozumienia struktury tej fazy doprowadziły do znalezienia hipotetycznego rozwiązania tego problemu. W oparciu o spodziewaną analogię do opisanych w literaturze struktur warstwowych o zbliżonym parametrze sieci w kierunku osi c stwierdzono, że komórka hipotetycznej, zorientowanej fazy o formule $[\text{ZnO}]_m[\text{CoO}_2]_n$ z parametrem sieci 10.747 Å i płaszczyznami równoległymi do płaszczyzn (0001) matrycy ZnO może wyjaśnić obserwowane efekty dyfrakcyjne.

Podziękowania:

Praca była finansowana przez: European Community - Research Infrastructure Action under the FP6 "Structuring the European Research Area" Programme (through the Integrated Infrastructure Initiative "Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science", Contract RII3-C-2004-506008) and by the Polish Ministry of Science and Higher Education from funds for science for 2009-2012 years, under a research project (0809/B/T02/2009/37).

Literatura

- [1] M. Schumm, M. Koerdel, S. Müller, C. Ronning, E. Dynowska, Z. Gołacki, W. Szuszkiewicz, J. Geurts, *J. Appl. Phys.*, **105** (2009) 083525.
- [2] E. Dynowska, W. Szuszkiewicz, C. Ziereis, J. Geurts, S. Müller, C. Ronning, J. Domagala, P. Romanowski, W. Caliebe, 8th National Symposium of Synchrotron Users, Poland, *Synchr. Radiat. Nat. Sci.*, **8** No.1-2 (2009) 47.
- [3] J. Geurts, M. Schumm, M. Koerdel, C. Ziereis, S. Müller, C. Ronning, E. Dynowska, Z. Gołacki, W. Szuszkiewicz, *Phys. Stat. Sol. B*, **247** (2010) 1249.

ZASTOSOWANIE ANALIZY SYMETRYCZNEJ I SYMULACJI AB-INITIO DO POSZUKIWANIA MOŻLIWYCH STRUKTUR BOROWODORKU MAGNEZU

Arkadiusz Kupczak¹, Wiesława Sikora¹, Riccarda Caputo², Adem Tekin³

¹*Faculty of physics and applied Computer Science, University of Science and Technology, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland*

²*ETH, Department of Chemistry and Applied Biosciences, Wolfgang-Pauli Strasse 10, Ch-8093 Zurich, Switzerland*

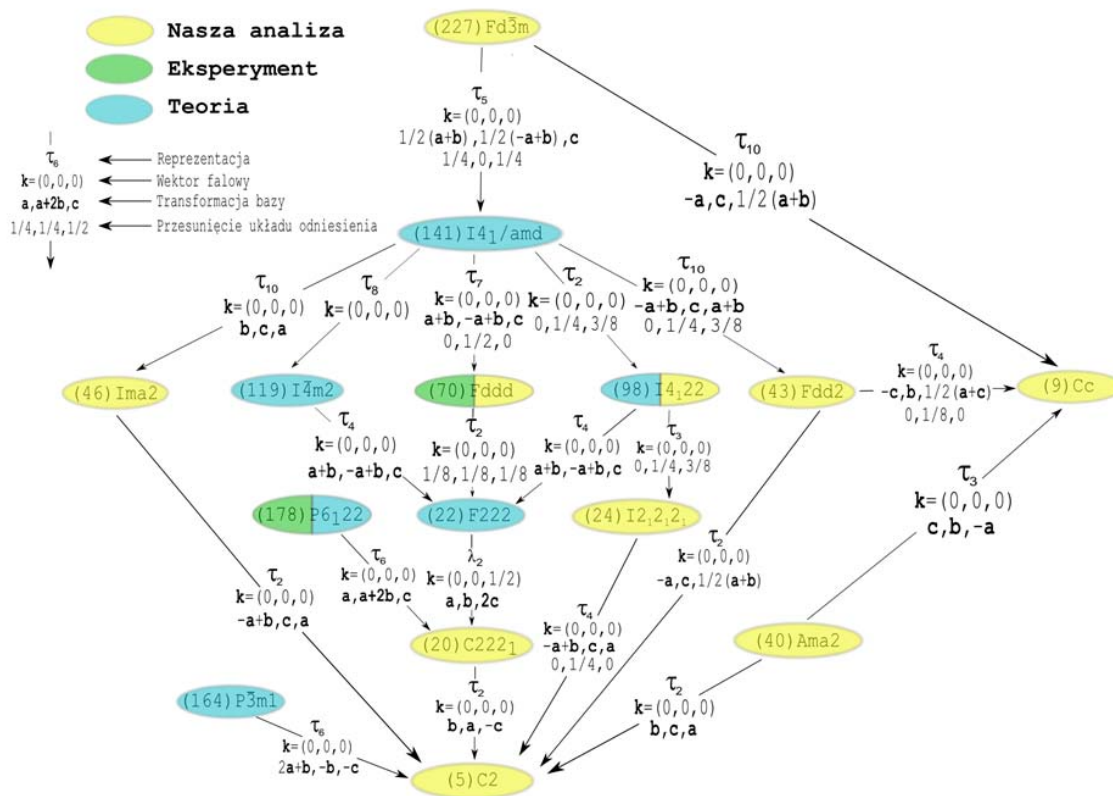
³*Informatics Institute, Istanbul Technical University, 34469 Maslak, Istanbul, Turkey*

Borowoderek magnezu $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ – obiecujący kandydat mający służyć jako układ do magazynowania wodoru, pomimo iż zsyntezowany już ponad 50 lat temu, wciąż stanowi wyzwanie i jest obiektem żywych dyskusji jeśli chodzi o ustalenie struktury jego stanu podstawowego. Dodatkowo istnieje spory rozdzźwięk pomiędzy strukturami, które są otrzymywane na drodze eksperymentalnej a tymi pochodzącymi z teoretycznych badań [1-4]. Przy próbie rozwiązania tego problemu pomocne okazuje się łączenie kilku technik w ramach teoretycznej analizy zagadnienia, takich jak obliczenia energetyczne z pierwszych zasad (teoria funkcjonałów gęstości), symulowane wyrażanie [5] oraz metody analizy symetrycznej [6].

Przy użyciu symulowanego wyrażania zostało zaproponowanych szereg struktur jako potencjalnych kandydatów do stanu podstawowego borowodorku magnezu. W metodzie tej, jedynie przy znajomości stechiometrii badanego związku, otrzymujemy szereg struktur o określonej grupie przestrzennej oraz parametrach komórki elementarnej, które ułożyły się w minimach na powierzchni energii swobodnej (przestrzeni poszukiwań) podczas symulacji komputerowej. Z kolei tak otrzymane struktury poddano optymalizacyjnym obliczeniom *ab-initio* by zminimalizować energię.

Przy pomocy analizy symetrycznej grupy przestrzenne otrzymanych w ten sposób struktur wraz z tymi pochodzącymi z wcześniejszych badań zarówno teoretycznych jak i eksperymentalnych zostały „połączone” między sobą co obrazuje Rys.1. Okazało się, iż możliwe jest określenie wspólnej podgrupy C_{222}_1 (IT 20), która spleta wszystkie inne. Fakt ten okazał się niezwykle użyteczny przy teoretycznym określaniu niektórych strukturalnych reprezentacji borowodorku magnezu obserwowanych tylko w doświadczalnych badaniach, a których nie udało się uzyskać na drodze symulacji teoretycznych. Dzięki temu otrzymano strukturę kubiczną (IT 227) oraz fazy $\alpha\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$ i $\beta\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2$, które stanowią odpowiednio heksagonalną (niskotemperaturową) oraz ortorombową (wysokotemperaturową) reprezentację borowodorku magnezu. Na uwagę zasługuje fakt, iż uzyskane struktury mają znacznie mniejszą komórkę elementarną (a wraz z tym mniejszą liczbę atomów w niej zawartą) niż te otrzymane doświadczalnie.

B-79



Rys.1. Relacje między analizowanymi strukturami $Mg(BH_4)_2$ opisywanymi w różnych grupach przestrzennych.

Literatura

- [1] Y. Filinchuk, R Cerny and H. Hagemann. Chem. Mater., 21:925-933, 2009
- [2] J. Voss, J.S. Hummelshøj, Z. Łodziana and T. Vegge. J. Phys. Condens. Matter, 21, 2009
- [3] J. Her, P. Stephensen, Y. Gao, G. Soloveichik, J. Rijssenbeek, M. Andrus and Cheng Zhao. Acta Crystallographica B, B63: 561-568, 2007.
- [4] A. Bil, B. Kolb, R. Atkinson, D.G. Pettifor, T. Thonhauser and A.N. Kolmogorov. Phys. Rev. B., 83:224130, 2011.
- [5] R. Caputo, A. Tekin, W. Sikora and A. Züttel. Chem. Phys. Lett., 480:203-209, 2009.
- [6] W. Sikora and L. Pytlik. Group Theory: Classes, Representation and Connections, and Applications. Nova Science Publishers, Inc., 2010.

STRUCTURE EVOLUTION AND UP-CONVERSION PHENOMENA OF ERBIUM AND YTTERBIUM-ACTIVATED ZnAl₂O₄ NANOPARTICLES

Z. Piotrowska^{1,2}, R. Pazik^{1*}, A. Watras¹, P. J. Dereń¹, R. J. Wiglusz^{1*}

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

²*Wrocław University of Technology Faculty of Fundamental Problems of Technology;
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland*

**Corresponding authors: e-mail: R.Wiglusz@int.pan.wroc.pl, R.Pazik@int.pan.wroc.pl*

A sol-gel method was employed for the preparation of a series of erbium and ytterbium co-doped ZnAl₂O₄ nanoparticles. The samples were calcined in the 700 to 1000 °C range for 3h. The impact of calcination temperature on the structural and luminescent properties of the obtained nanomaterials was studied with X-ray diffraction (XRD); transmission electron microscopy (TEM) and photoluminescence measurements. XRD analyses demonstrated the powders to be single-phase spinel nanopowders. An average particle size varied in the range of 5 – 20 nm depending on the annealing temperature and dopants concentration.

Interestingly, the luminescence properties and structure of Er_xYb_yZn_{1-x-y}Al₂O₄ varied with the grain size and ratio between erbium and ytterbium ions.

MORFOLOGIA I TOPOGRAFIA POWIERZCHNI POWŁOK PVD PODDANYCH OBRÓBCE ELEKTROLITYCZNEJ

Barbara Kucharska, Michał Krzywiecki, Mariola Spalik

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

Elektropolerowanie i elektrotrawienie należą do tradycyjnych elektrolitycznych obróbek powierzchni materiałów. Elektropolerowanie i elektrotrawienie są uważane za najlepszą technikę do poprawiania odporności na korozję metali nierdzewnych poprzez oczyszczenie ich powierzchni, zmniejszanie chropowatości i zmniejszenie ryzyka ich osadzania się. Techniki te są obecnie stosowane m.in. w wytwórstwie narzędzi medycznych, w produkcji biomateriałów, w przemyśle lotniczym i motoryzacyjnym, czy w przemyśle atomowym [1-3].

W badaniach naukowych elektropolerki są ponadto wykorzystywane do przygotowania powierzchni metali do badań techniką elektronów wtórnie rozproszonych, można bowiem usuwać cienkie warstewki materiału bez wprowadzania deformacji jego struktury. Z tego powodu technika elektropolerowania jest również najlepszą do przygotowywania powierzchni detali na potrzeby określenia naprężeń a także tekstury w materiale a także w metalografii materiałów trudnoobrabialnych [4-5].

Odpowiedni dobór parametrów trawienia i polerowania elektrolitycznego ma duży wpływ na końcowy wynik całego zabiegu. Do parametrów tych zalicza się: rodzaj elektrolitu, czas polerowania, napięcie, gęstość prądu i temperaturę elektrolitu [6].

Celem wykonanej pracy było określenie możliwości zastosowania elektropolerowania i elektrotrawienia powłok PVD wykonanych ze stopu FeCrNi. Badano wpływ parametrów obróbki na morfologię i topografię powierzchni powłok z użyciem mikroskopu sił atomowych Veeco. Obróbkę elektrolityczną wykonano w urządzeniu Poli-Mat2 w roztworze kwasu nadchlorowego. Wyniki badań porównano z efektem takich samych obróbek na stopie FeCrNi wykonanym w technologii konwencjonalnej ze stanu ciekłego.

Literatura

- [1] L. M. Weldon, P. E. Mchugh, W. Carroll, E. Costello, C. O'bradaigh, The influence of passivation and Electropolishing on the performance of medical grade stainless steels in static and fatigue loading, *Journal of Materials Science, Materials in Medicine* 16 (2005), 107–117
- [2] K. B. Sundaram, V. H. Desai, Electropolishing of silicon using hydrazine, *Journal of Materials Science, Materials in Electronics* 8 (1997), 99-101
- [3] V. V. Bakaev, E. A. Fedorov, and V. N. Flerov, Electrochemical Regeneration of Polishing Electrolytes of Chromium-Containing Steels, *Russian Journal of Applied Chemistry* 74, 11 (2001), 1962-1964
- [4] Y. Li, R. Hu, J. Wang, Y. Huang, C.-J. Lin, Corrosion initiation of stainless steel in HCl solution studied using electrochemical noise and in-situ atomic force microscope, *Electrochimica Acta* 54 (2009), 7134–7140
- [5] J.H. Sukamto, E. Webb, T. Andryushchenko, J. Reid, An evaluation of electrolytic repair of discontinuous PVD copper seed layers in damascene vias, *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004), 283–290
- [6] Leonardo S. Andrade, Sandro C. Xavier, Romeu C. Rocha-Filho, Nerilso Bocchi, Sonia R. Biaggio, Electropolishing of AISI-304 stainless steel using an oxidizing solution originally used for electrochemical coloration, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2623–2627

INVESTIGATIONS ON THE INFLUENCE OF ZnCr_2Se_4 DOPING BY GADOLINIUM

E. Maciążek, P. Zajdel*, I. Jendrzejewska, M. Sozańska**

Institute of Chemistry, University of Silesia, Katowice

**Institute of Physics, University of Silesia, Katowice*

***Department of Material Science Silesian University of Technology, Katowice*

The synthesis of polycrystalline compounds with the assumed composition $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Se}_4$ ($x=0.05\div 0.5$) was carried out by the method of solid state reaction. Stoichiometric mixture of binary selenides ZnSe , Gd_2Se_3 and Cr_2Se_3 was used as a starting material. The binary selenides were prepared by annealing stoichiometric mixtures of the elements: Cr (purity 99.999%), Zn (purity 99.999%), Gd (purity 99.99%), Se (purity 99.999%), pulverizing in an agate mortar and sealing in fused-silica ampoules evacuated to a pressure of about 10^{-5} Torr. The samples were sintered three times at temperature of 1073 K for 72 hours.

Powder X-Ray diffraction were collected on the X-Ray powder diffractometer HZG type using the filtered CuK_α radiation. The diffraction patterns were collected in the 2θ range: $10\text{-}140^\circ$ and refined using Fullprof package. The main, spinel phase was identified on all diffraction patterns. The well separated lines belonging to traces of other compounds were identified as Gd_2Se_3 (ICDD-PDF- 00-051-1404), ZnSe (01-071-4771) or Cr_2Se_3 (00-032-0932) and their intensity increased with the level of doping.

The single crystals of the $\text{ZnSe} - \text{Gd}_2\text{Se}_3 - \text{CrCl}_3$ system were grown by chemical vapor transport method. The well-shaped, octahedral single crystals were examined using scanning electron microscope (Hitachi 3400N) equipped with the X-Ray energy dispersive spectrometr (Thermo Noran Si(Li) with ultra-thin window. The sample crystals standard-less quantification has been performed for several selected points at the crystal surface. There were not observed lines originated from gadolinium so this element was not doped into the ZnCr_2Se_4 structure and were not undergone further investigations.

FIZYKOCHEMICZNA I STRUKTURALNA CHARAKTERYSTYKA KLASTERÓW CENTRÓW BARWNYCH W NIEBIESKIM HALICIE Z KOPALNI SOLI "KŁODAWA" S.A.

**Sylwia Zelek, Aleksandra Weselucha-Birczyńska, Janusz Szklarzewicz,
Katarzyna Stadnicka**

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, Polska

Stwierdzenie istnienia korelacji barwy i mechanicznej deformacji struktury halitu kłodawskiego [1-4] stało u podstaw prowadzenia dalszych badań fizykochemicznych i strukturalnych właściwości niebieskiego halitu z Kopalni Soli "Kłodawa" S.A. Jakościowej charakterystyki centrów barwnych obecnych w halicie kłodawskim dokonano metodą spektrometrii UV-VIS w funkcji temperatury. Na podstawie tak zarejestrowanych widm elektronowych oszacowano populację centrów barwnych oraz plazmonów [5]. Stabilność centrów barwnych została określona pod ciśnieniem normalnym w zakresie temperatury 25-420°C. Analiza widm ramanowskich wykazała obecność intensywnych pasm związanych z występowaniem koloidanych ugrupowań metalicznego sodu [5,6-7]. Również w tym przypadku potwierdzono wpływ temperatury (w zakresie 25-420°C) na stabilność plazmonów. Istotnym spostrzeżeniem wynikającym z analizy widm wglębnych zarejestrowanych techniką μ -Ramana jest periodyczność rozkładu agregatów centrów barwnych halitu kłodawskiego.

Przeprowadzona analiza dyfraktometryczna w aspekcie rekonstrukcji ważonej sieci odwrotnej dla monokryształów zabarwionego halitu z Kłodawy, wykazała istnienie dodatkowych refleksów, których rozkład w przestrzeni zaprzecza istnieniu osi trójrotnych $\langle 111 \rangle$. W przypadku monokryształów halitu o zabarwieniu granatowym i niebieskim różnicowe mapy fourierowskie dla komórek elementarnych $5a \times 5a \times 5a$ wykazały obecność maksimów gęstości elektronowej rzędu $2.5-3.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, dla których zostaną przedstawione prawdopodobne modele strukturalne.

S.Z. dziękuje za częściowe sfinansowanie badań przez Wydział Chemii UJ w ramach Dotacji T w roku 2011.

Literatura

- [1] S. Zelek, K. Stadnicka, J. Szklarzewicz, L. Natkaniec-Nowak, T. Tobała, 2008. , Miner. Resour. Manage. **24** (2008) 159.
- [2] K. Stadnicka, S. Zelek, Badania strukturalne soli niebieskich oraz faz stałych z inkluzji w halicie. Rozdział 7, str. 100-123; w "Sole niebieskie w wysadzie kłodawskim". Praca zbiorowa pod redakcją: Tobała, T., Natkaniec-Nowak, L.; AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2008.
- [3] S.N. Sulyanov, D.M. Kheiker, P.V. Doratovskii, A.V. Sugonyako, D.I. Vainstein, M.W. den Hartog, J. Phys.: Condens. Matter **19** (2007) 246210.
- [4] H. W. den Hartog, A. V. Sugonyako, D. I. Vainshtein, A. A. Turkin, S. N Sulyanov, D. M. Kheiker, P. V. Dorovatovskii, phys. stat. sol. (c) **4** (2007) 1079.
- [5] A. Weselucha-Birczyńska, S. Zelek, K. Stadnicka, Vib. Spectrosc. **60** (2012) 124.
- [6] J.R.W. Weerkamp, J.C. Groote, J. Seinen, H.W. den Hartog, Phys. Rev. B **50** (1994) 9781.
- [7] J. Seinen, J.C. Groote, J.R.W. Weerkamp, H.W. den Hartog, Phys. Rev. B **50** (1994) 9787.
- [8] J. Seinen, J.R.W. Weerkamp, J.C. Groote, H.W. den Hartog, Phys. Rev. B **50** (1994) 9793.
- [9] J.C. Groote, J.R.W. Weerkamp, J. Seinen, H.W. den Hartog, Phys. Rev. B **50** (1994) 9798.

**ELEKTRYCZNE, TERMOELEKTRYCZNE I STRUKTURALNE
WŁAŚCIWOŚCI OBJĘTOŚCIOWYCH KRYSZTAŁÓW
 $Pb_{1-x}Cd_xTe$**

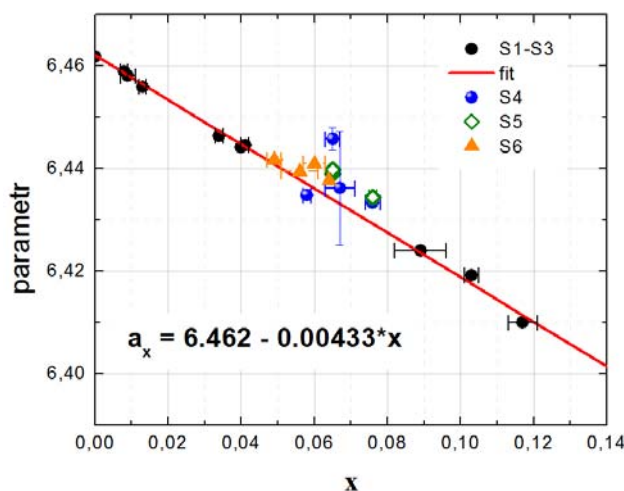
**Viktor Domukhovski*, Michał Szot, Krzysztof Dybko,
Andrzej Szczerbakow, Leszek Kowalczyk, Andrzej Mycielski, Piotr Dziawa,
Rusudan Kikaleishvili-Domukhovska, Tomasz Story**

*Institut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-688 Warszawa
Adres korespondencyjny: domuch@ifpan.edu.pl*

Ostatnio w heterostrukturach PbTe-CdTe odkryto znakomite właściwości optyczne w temperaturze pokojowej [1]. PbTe razem z CdTe tworzą system perspektywiczny dla opracowania urządzeń optoelektronicznych w zakresie mid-IR, takich jak detektory do kontroli zanieczyszczeń atmosferycznych oraz stanowią nowy materiał termoelektryczny do temperatury diod laserowych [2].

System PbTe-CdTe jest także idealny do tworzenia kropek i antykropek kwantowych: PbTe-kropki, CdTe-antykropki, co wynika z różnicy struktur krystalicznych. Oba te półprzewodnikowe związki mają prawie identyczne parametry stałych sieci ($a_0 = 6.477 \text{ \AA}$ dla CdTe oraz 6.462 \AA dla PbTe), ale krystalizują w różnych strukturach regularnych (blendy cynkowej dla CdTe i soli kuchennej dla PbTe).

Otrzymano metodą PVT wysokiej jakości monokryształy $Pb_{1-x}Cd_xTe$ z zawartością Cd do $x=0.11$. Pomiar rentgenowski wykonano na dyfraktometrze D-5000 "Siemens" z lampą miedzianą (bez monochromatora). W otrzymanych kryształach $Pb_{1-x}Cd_xTe$ zależność parametru stałej sieci od koncentracji Cd spełnia prawo Vegarda.



Rys.1 Zależność parametru stałych sieci PbTe od Cd.

Zaobserwowano zmniejszenie koncentracji i ruchliwości nośników ze wzrostem stężenia Cd oraz bardzo duże zwiększenie siły termoelektrycznej.

Literatura

- [1] V.Domuchowski i inni. 50 Konwersatorium Krystalograficzne, 26-28.VI.2008, A-68, p.144
[2] M.Szot, K.Dybko i inni. J.Crystal Growth & Design, 2011, 11, p.4794

BADANIA STRUKTURALNE NANOKRYSTALÓW $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) i $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq y \leq 0,5$)

**Viktor Domuchowski, Rusudan Kikaleishvili-Domukhovska,
 Przemysław Iwanowski, Dariusz Jakub Gawryluk, Jan Fink-Finowicki,
 Ryszard Diduszko, Kamil Sobczak, Marek Berkowski**

Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-688 Warszawa

Nanocząstki manganitów $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) i kobaltitów $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{CoO}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq y \leq 0,5$) uzyskano metodą spaleniową glicyna-azotan (glicyne-nitrate combustion method) [1]. Do przygotowania wstępnych roztworów używano: stechiometrycznych ilości uwodnionych azotanów metali: $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (3N) i/lub $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2N+), $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($y \sim 4$) (3N8) i/lub $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2N5) jako utleniaczy oraz glicynę w różnej stechiometrii do azotanów (Gly \equiv $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) (2N5+) jako paliwo, które rozpuszczano w $\sim 300 \text{ cm}^3$ wody dejonizowanej ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm} \equiv 0.055 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) jako rozpuszczalnika. Otrzymane próbki są później wygrzewane w różnych temperaturach w piecu komorowym. Wyznaczono wpływ temperatury wygrzewania na rozmiar oraz właściwości strukturalne nanokrystalitów.

Analiza strukturalna otrzymanych nanoproszków została wykonana w warunkach normalnych za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Simens D5000 z detektorem scyntylacyjnym. Źródłem promieniowania była lampa CuK_α z filtrem niklowym. Pomiar dyfrakcyjne wykonane zostały w zakresie kątów $20^\circ < 2\theta < 130^\circ$ z krokiem $0,02^\circ$. Wartości stałych sieci wyznaczono metodą Rietvelda przy użyciu programu DBWS-9807 [2]. Przyjęto dla manganitów grupę przestrzenną $Pnma$, a dla kobaltitów $R-3c$. Średni rozmiar nanocząstek określony z równania Scherrer'a wynosił od 9 do 41 nm.

Przeprowadzono badania elektronomikroskopowe przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEOL JEM 2000EX przy energii wiązki 200 keV o rozdzielczości 2.8 Å. Obrazy rejestrowano na kliszach fotograficznych, a następnie za pomocą skanera przetwarzano do postaci cyfrowej w celu dalszej analizy. Elektronogramy rejestrowano przy stałej kamery 600 mm. Obserwacje przeprowadzono stosując kontrast dyfrakcyjny z wykorzystaniem technik: jasnego pola (formownie obrazu z wiązki padającej) oraz ciemnego pola (formownie obrazu z wiązki ugiętej). Sporządzono histogramy wielkości cząstek.

Literatura

- [1] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos *Mater. Lett.*, 10 (1990), 6.
- [2] Young R A, Larson A C and Paiva-Santos C O 1998 *DBWS-9807 Program for Rietveld Analysis*, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia.

BADANIA STRUKTURALNE POWŁOK KOMPOZYTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH HYDROKSYAPATYTY

Ludwik Górski¹, Bożena Sartowska²

¹ Narodowe Centrum Badań Jądrowych,, ul. Andrzeja Sołtana 7,
05-400 Otwock-Świerk.

² Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa.

Chirurgia rekonstrukcyjna jest we współczesnym świecie dynamicznie rozwijającą się gałęzią medycyny. Implanty, endoprotezy i wszczepy kostne coraz szerzej stosowane w ortopedii i stomatologii wymagają odpowiedniego spektrum materiałowego. Podstawowymi stosowanymi materiałami są wysoko odporne na korozję stopy np. stale 00H18B10 i stop na bazie tytanu Ti_6Al_4V . Hydroksyapatyty jako materiały występujące w układach kostnych ludzi i zwierząt mają właściwości biokompatybilne ułatwiające wiązanie się metalicznego implantu z żywą tkanką. Dlatego powierzchnię metalu korzystnie jest pokrywać warstwą hydroksyapatytową. Natryskiwanie plazmowe jest metodą obecnie często w tym celu stosowaną. Dla zwiększenia przyczepności i wytrzymałości mechanicznej powłok tworzy się kompozyty z hydroksyapatytu z tlenkami cyrkonu, glinu i tytanu.

Kompozyty takie i wytworzone z nich powłoki badano metodami dyfrakcji rentgenowskiej. Morfologię powłok badano metodami skaningowej mikroskopii elektronowej sprzężonej z lokalną analizą składu metodą mikroanalzy rentgenowskiej EDS..

Badane kompozyty przed i po natryskiwaniu plazmowym wykazują strukturę polikrystaliczną występując jako oddzielne fazy krystaliczne: heksagonalny hydroksyapatyt, ZrO_2 jako mieszanina faz regularnej i tetragonalnej, TiO_2 głównie w postaci tetragonalnego rutylu. Zmniejszenie natężeń pików i wzrost tła na dyfraktogramach powłok w porównaniu z materiałami wyjściowymi świadczy o zmniejszeniu wymiarów krystalitów i cząstkowej amorfizacji. Zasięg tego efektu jest jednak mniejszy niż dla powłok z samego hydroksyapatytu i dotyczy głównie jego maksimów dyfrakcyjnych.

Morfologia powierzchni powłok badana metodą skaningowej mikroskopii elektronowej charakteryzuje się obecnością licznych porów i mikropeknięć z obserwowanymi w badanych obszarach niejednorodnościami kształtu ziaren. Analizy metodą EDS wykazują lokalne fluktuacje składu pierwiastkowego w mikroobszarach. W warstwie powierzchniowej powłok jest mniej hydroksyapatytu, a więcej tlenków ceramicznych, co jest zgodne z wynikami badań rentgenowskich.

Efekty powyższe związane są w głównej mierze z warunkami szybkiego chłodzenia i krystalizacji w toku procesu natryskiwania plazmowego odbiegającymi od równowagi termodynamicznej.

X-RAY STUDIES OF SOME CERAMIC COMPOSITES BASED ON ZrO₂

Ludwik Górski

*Narodowe Centrum Badań Jądrowych,, ul. Andrzeja Sołtana 7,
05-400 Otwock-Świerk.*

ZrO₂ being the only stable zirconium oxide is widely applied in high temperature technology both in the form of sintered bulk materials and layers or coatings with high thermal resistance. The reason of it lies in attractive properties such as high melting point (about 3100K), high thermal insulation and high value of thermal expansion coefficient (about 10⁵/K). However ZrO₂ exists in few polymorphic forms and phase transitions between them with temperature changes may occur. In order to overcome such transitions some other oxides forming with ZrO₂ stable solid solutions are added as stabilisers (CaO, MgO, Y₂O₃, etc). Now some trials with complex stabilising additives consisting of few oxides are applied. Using of it offer an advantage by possibility of changing not only amount but also a type of stabiliser. Such materials may be applied among others as thermal resistant coatings components especially thermal barrier coatings and also to the radioactive waste immobilisation.

In the presented work some experimental results for composites with 7 and 12% rare earth oxides additives are described. The main components are oxides of Ce, La and Ne. The composition and synthesis details were given in earlier works [1,2]. All composites are obtained by sol-gel method and after suitable gel annealing show polycrystalline structure.

An unexpected effect have been remarked for two samples with 7% of above additive differing in temperature of gel processing and cooling rate. Its diffraction patterns differ seriously each other. First of these samples contains cubic and tetragonal ZrO₂ (normally existed in stabilised composites) as a main phases with small amount of monoclinic phase and traces of Ce₂Zr₃O₁₀. But the second shows phase composition typical for unstabilised material. In this case the main crystalline phase is monoclinic and only small amounts of cubic and tetragonal phase are visible with traces of Ce₂Zr₃O₁₀. Therefore this second composite seems to be unsuitable to further thermal experiments and application in thermal barrier coatings.

Further studies concerning these composites are still in progress.

References

- [1] K. Haberko, W. Pyda, Z. Żurek, J. Eur. Cer. Soc., 18, (1999), 452.
- [2] L. Górski, Report of IAE nr 47/A/1999.

SEKWENCJA PRZEMIAN FAZOWYCH W KRYSZTALE TRIFLUOROMETANOSULFONIANU PIRYDINY

D. Jesariew¹, M. M. Ilczyszyn¹, A. Pietraszko²

¹ *Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
dominik.jesariew@chem.uni.wroc.pl*

² *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 4, 50-422 Wrocław*

W ostatnich latach wiele uwagi poświęca się poszukiwaniu materiałów organicznych wykazujących interesujące przemiany fazowe w zależności temperaturowej. Szczególnie interesujące są związki tworzące w kryształach nieskończenie długie łańcuchy, które determinują ciekawe właściwości fizyczne np. znaczną polaryzowalność kryształu wzdłuż łańcucha^[1]. W przemianach fazowych takich układów istotną rolę odgrywają wiązania wodorowe, oddziaływania typu CT (ang. charge transfer) czy van der Waalsa.

Kryształ trifluorometanosulfonianu pirydyny ($\text{CF}_3\text{SO}_3^- \cdot \text{HN}^+\text{C}_5\text{H}_5$, w skrócie TFSP) wykazuje trzy silne, odwracalne przemiany fazowe przy temperaturach: 37, 87, 124°C, którym towarzyszy znaczna zmiana struktury krystalicznej. Kryształ został przebadany różnymi metodami fizykochemicznymi w celu: (1) określenia charakteru przemian fazowych (badania dielektryczne na monokryształach i próbkach proszkowych); (2) oceny zmian strukturalnych towarzyszących przemianom fazowym (badania rentgenostrukturalne); (3) znalezienia związków między właściwościami fizycznymi a strukturą kryształu (spektroskopia oscylacyjna). Dodatkowo powyższe badania przeprowadzono dla deuterowanego analogu (zastąpienie labilnego wodoru), aby zaobserwować wpływ wiązania wodorowego typu N-H...O na przemiany fazowe.

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że w temperaturze pokojowej i poniżej tej temperatury związek krystalizuje w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej $P4_32_12$. Podstawowa jednostka strukturalna składa się z anionu kwasu trifluorometanosulfonowego i kationu pirydynowego^[2]. Indywidua te są naprzemiennie połączony ze sobą średnio silnymi wiązaniami wodorowymi typu N-H...O, tworząc nieskończenie długie łańcuchy w kształcie helisy. Między sąsiednimi łańcuchami w kryształach występuje szereg słabych oddziaływań typu C-H...O, stabilizujące strukturę. Powyżej 37°C TFSP krystalizuje w układzie tetragonalnym w grupie przestrzennej $I4$ i pojawia się znaczne nieuporządkowanie w strukturze. W jeszcze wyższej temperaturze (powyżej 87°C) badany związek najprawdopodobniej krystalizuje w układzie regularnym.

W tej prezentacji zostaną przedstawione nasze wyniki badań oraz sformułowane wnioski na temat charakteru i zmian strukturalnych zachodzących podczas przemian fazowych.

Literatura

- [1] S. Horiuchi, Y. Tokura, *Nature Materials* **7**, 357 (2008).
[2] I. Goldberg, *Acta Cryst.* C65, 509 (2009).

CHARACTERIZATION OF Mo/TiO₂ PHOTOCATALYSTS BY X-RAY POWDER DIFFRACTION AND RAMAN SPECTROSCOPY

**J. Bojarska^a, M. Kozanecki^a, W. Maniukiewicz^a, J.M. Rynkowski^a,
S.M. López-Zamora^b, M.Á. Gómez-García^b, E. Gil-Pavas^c, I. Dobrosz-Gómez^d**

^aTechnical University of Lodz, Faculty of Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Żeromskiego 116, Łódź, ^bUniversidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química, GIANT:Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías, ^cUniversidad EAFIT, GIPAB, Línea Procesos Avanzados de Oxidación, Medellín-Colombia, ^dUniversidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física y Química

Titanium dioxide is known as a stable, nontoxic, low-priced and highly efficient photocatalyst [1]. It has been extensively applied for air purification, deodorants production, sterilization, demister and degradation of organic pollutants. However, because of its wide band gap, it can only be excited by ultraviolet light, which accounts for a small fraction of solar light (3-5%). Moreover, the photo-induced electrons and holes are prone to recombination. Thus, it is the challenging issue to develop efficient visible light even room light sensitive photocatalysts by the modification of TiO₂. Several strategies have been used to improve photo-catalytic efficiency of TiO₂, among them doping with metal or non-metal ions.

This work focuses on the effect of the presence of metal on the physico-chemical properties and photocatalytic activity of Mo/TiO₂ systems. Mo/TiO₂ catalysts (0.5-2 wt.% of metal) were prepared by incipient wetness impregnation method and calcined and in air at 500°C. TiO₂ (Degussa P-25) were used as starting materials. Photocatalytic activity was verified for a model reaction in liquid phase (batch system): phenol degradation (20 ppm) in UV (365 nm), room temperature, different pH values, reaction time=120 min. The first-order rate law model described the photodegradation of phenol using both TiO₂- and Mo/TiO₂-UV systems. Mo/TiO₂ system presented similar or better photoactivity comparing to TiO₂, depending on the reaction conditions. The beneficial effect of Mo can be related to the formation of Mo (V) species by means of a transfer of photogenerated electrons from TiO₂ to Mo (VI). It can also correspond to the increase in system's surface acidity.

The characterization of the Mo/TiO₂ system has been performed by powder X-ray diffraction and Raman Spectroscopy. The X-ray study was carried out by using a PANalytical X-ray diffractometer, with X'Celerator (using Ni-filtered CuK α radiation). Raman spectra were acquired at room temperature using FT-Raman spectrometer MultiRAM (Bruker GmbH) with spectral resolution 1cm⁻¹. Nd:YAG laser was used to excite the samples.

X-ray analysis showed that diffraction patterns of TiO₂ and Mo/TiO₂ powders contain anatase and rutile. The anatase form is dominant in each case. The increase of Mo content influences the amount of rutile phase (Fig. 1). Moreover, Raman

B-89

spectroscopy revealed presence of MoO_3 , which content gradually increase (Fig. 2). Detailed results will be presented and discussed at the conference.

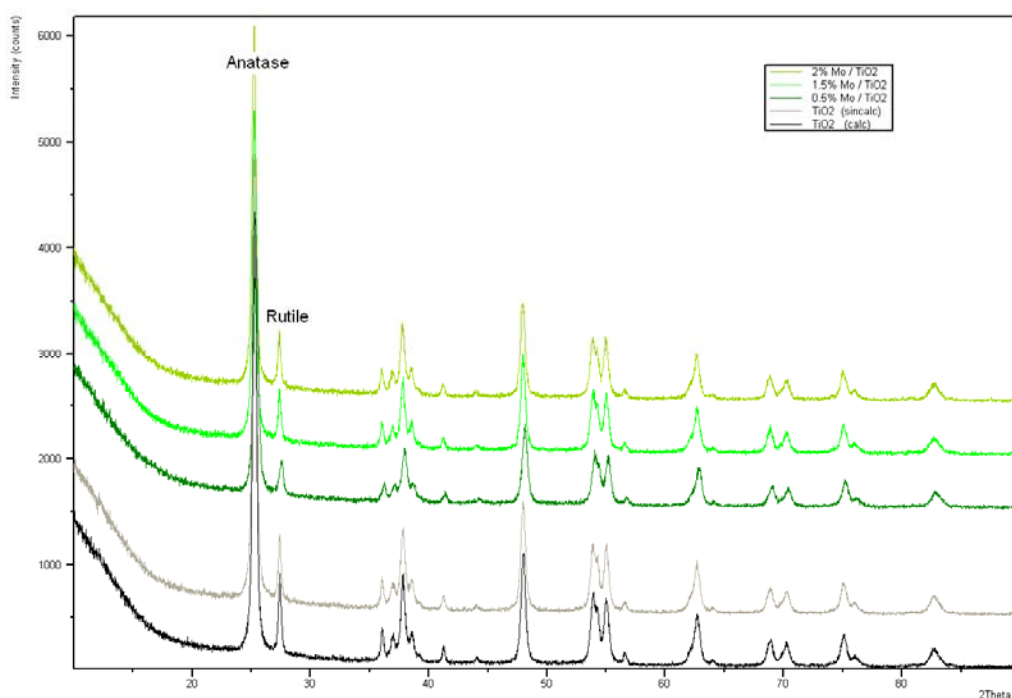


Fig. 1. Diffraction patterns of Mo/TiO₂ powders (the strongest peaks of anatase and rutile are signed).

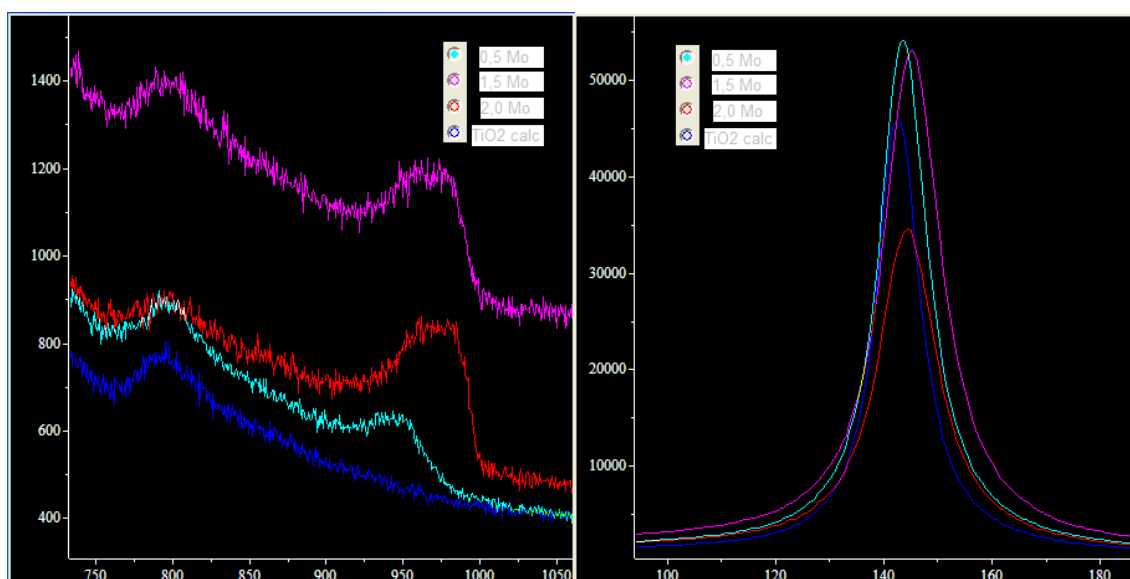


Fig. 2. Raman spectra of Mo/TiO₂ catalysts.

References

- [1] A. Fujishima, X.Zhang, D.A. Tryk, Surface Science Reports 63 (12) 2008 515-582
- [2] I. Dobrosz-Gomez, I. Kocemba, J.M. Rynkowski, Applied Catalysis B: Environmental 83 (2008) 240-255 (and references therein).

DITHIAZYL RADICALS – STRUCTURES AND CHARGE DENSITIES OF THEIR CRYSTALS AND CO-CRYSTALS

Sławomir Domagała¹, Krzysztof Kość¹, Sean W. Robinson², Delia A. Haynes²,
Krzysztof Woźniak^{1*}

¹*Department of Chemistry, University of Warsaw, Warszawa, Poland,*
²*Department of Chemistry and Polymer Science, Stellenbosch University,*
Republic of South Africa.

E-mail: kwozniak@chem.uw.edu.pl

Purely organic systems can exhibit conductivity, superconductivity or magnetically ordered phases - properties usually thought as restricted only for crystals containing metallic centres (Cu, Mn, etc.). One of the most intriguing groups of such systems is a family of thiazyl radicals (Figure 1).

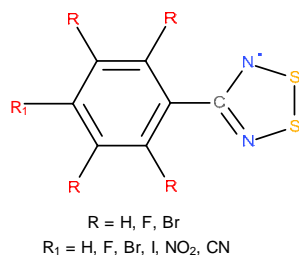


Figure 1. Family of thiazyl radicals.

These radicals are chemically stable, so they can be arranged in closely packed structures. Relatively high electrostatic polarization allows for inter- and intramolecular S...N interactions. In the crystal phase, the thiazyl group often co-exists with a phenyl molecular fragment, which further stabilizes the crystal lattice by introducing an intermolecular $\pi\cdots\pi$ aromatic interactions (e.g. phenyl...perfluorophenyl stack interaction). The spin structure of these compounds is strongly coupled to the crystal structure. One can then try to adjust the magnetic properties (e.g. FM-AFM ordering) of such systems by small changes of structural parameters (e.g. distances between molecules in stack). This and other intriguing properties suggest that the dithiazyl radicals are promising candidates for the construction of molecular devices. No experimental electron density distribution of such system in the crystal phase has been accomplished so far. The scope of the work was to determine the quantitative electron density distribution and its parameters (ρ and $\Delta\rho$ in critical points, integrated charges, etc.) for the three very interesting model crystals of thiazyl radicals belonging to dithiadiazolyl family (Figure 2). The Hansen-Coppens multipole expansion of electron density model was refined against the high resolution ($\sin\theta/\lambda > 0.7\text{\AA}^{-1}$) X-ray diffraction data to obtain the best models of the electron density distribution in given crystals. These models were then used to calculate quantitative electron density properties using the Bader's QTAIM theory such as critical points parameters (ρ_{CP} , $\Delta\rho_{\text{CP}}$, bond paths), atomic basins or integrated electron density parameters (integrated charges, atomic multipoles and volumes, etc). The obtained results and

B-90

detailed analysis of dithiadiazolyl radicals should hopefully help in a better understanding of the magnetic phenomena in organic systems. In spite of that obtaining a reliable model of charge density distribution in a highly reactive radical crystal is a difficult task, such a model was successfully refined. Preliminary analysis of the properties of ρ at the critical points and electrostatic potential distribution in the H-DR leads to a hypothesis that the T - shape packing of radical dimers induces a charge transfer between the two independent dimers. Details of this charge transfer are at present subject of our studies.

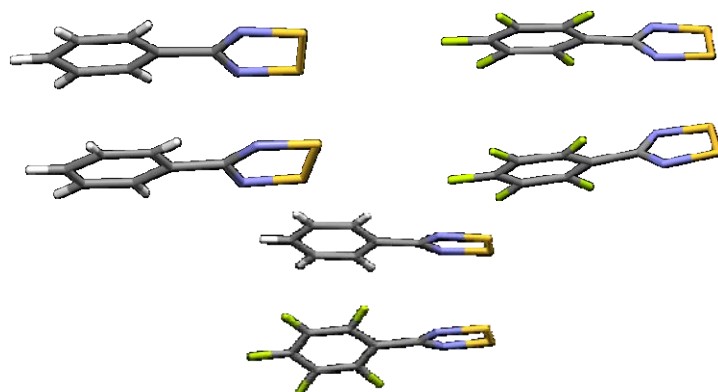


Figure 2. The dimeric motifs formed by the dithiadiazolyl derivatives in the crystal lattice.

MULTI-TEMPERATURE CHARGE DENSITY STUDIES OF URACIL DERIVATIVES

Katarzyna N. Jarzemska*, Radosław Kamiński,
Paulina M. Dominiak, Krzysztof Woźniak

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

* e-mail: katarzyna.jarzemska@gmail.com

Uridine-5'-monophosphate potassium salt (KUMP) and 6-methyl-2-thiouracil (6m2tU) were chosen for the purpose of the investigation. Both compounds form well-defined crystals suitable for high-resolution charge density studies. KUMP crystal structure is very stiff and stable, which allowed for charge density studies at four different temperatures: 10 K, 100 K, 200 K and 300 K. The X-ray measurement results were supplemented by neutron data collected at 10 K. Therefore, a detailed charge density study was possible together with reliable estimation and analysis of the anharmonicity present in the more labile fragment of the uracil ring.

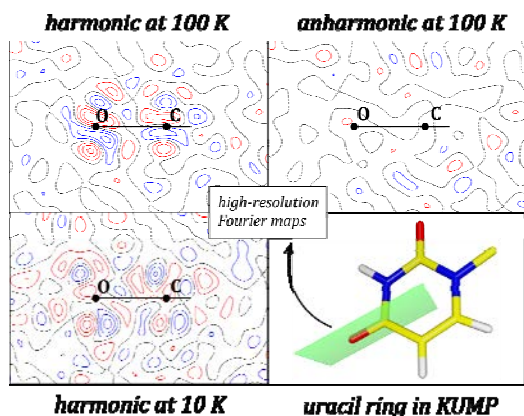


Figure 1.
High order ($\sin\theta/\lambda > 0.8 \text{ \AA}^{-1}$) Fourier-reconstructed residual density maps of uracil ring fragment. Well visible pattern characteristic for anharmonic motion at 100 K diminishes significantly at 10 K ($0.03 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ contours; blue solid lines – positive, red solid lines – negative).

In the case of 6m2tU it was possible to collect reasonable charge density data only at 10 K and 90 K. At 200 K the crystal lattice becomes wobbly and the observed diffraction is weaker, so only low-resolution data is meaningful. The sulphur atom description was most problematic, thus different models were tested (different radial functions, introduction of anharmonic parameters *etc.*). The final multipolar model gave the residuals of about $\pm 0.25 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, and served as a starting point for further analysis. The aim was to find the interrelations between charge density distribution and interaction energy of selected motifs present in the crystal network, and then to explore energetic features of the 6m2tU structure in the context of crystal morphology.

**SESJA NAUKOWA
POLSKIEGO TOWARZYSTWA
KRYSTALOGRAFICZNEGO
PCS SCIENTIFIC SESSION**

POSZUKIWANIE ŚLADÓW DZIECIŃSTWA MAXA VON LAUE W POZNANIU W LATACH SZKOLNYCH 1887-1891

Andrzej B. Więckowski

*Instytut Fizyki, Wydział Fizyki i Astronomii, Uniwersytet Zielonogórski,
ul. Szafrana 4a, 65-516 Zielona Góra*

Max Theodor Felix von Laue był jednym z najwybitniejszych fizyków XX wieku. Urodził się dnia 9 października 1879 roku w Pfaffendorf koło Koblencki. Rozważania Maxa Laue nad oddziaływaniem promieni Rentgena z atomami doprowadziły do wykrycia interferencji tego promieniowania w kryształach w doświadczeniu przeprowadzonym z jego inicjatywy w 1912 roku na Uniwersytecie w Monachium przez Walthera Friedricha i Paula Knippinga. Za dokonanie tego odważnego wyjaśnienia efektu dyfrakcji (ugięcia) promieni Rentgena w kryształach, została mu już w roku 1914 przyznana Nagroda Nobla z fizyki. Dzięki swojemu odkryciu, Max von Laue udowodnił zarówno falową naturę promieniowania rentgenowskiego, jak również trójwymiarową strukturę sieciową kryształów. Max von Laue był profesorem na uniwersytetach w Monachium, Zurychu, Frankfurcie nad Menem, Berlinie i Getyndze. Zmarł dnia 24 kwietnia 1960 roku w Berlinie w wyniku następstw wypadku samochodowego.

Na temat lat dziecięcych Maxa Laue spędzonych w Poznaniu wiadomo dotychczas bardzo niewiele. Cytowane w literaturze biograficznej informacje o pobycie Maxa Laue w Poznaniu były bardzo skąpe. Również prywatne archiwum rodziny von Laue nie zawiera żadnych pamiątek z tego okresu. Nie istnieją nawet żadne ustne przekazy, ponieważ Max von Laue mało o sobie opowiadał. Najstarsze dokumenty dotyczące życia Maxa von Laue znajdujące się w Muzeum Niemieckim w Monachium (*Deutsches Museum, München*), a także w Archiwum Historii Towarzystwa imienia Maxa Plancka w Dahlem w Berlinie (*Archiv zur Geschichte der Max-Planck-Gesellschaft, Dahlem, Berlin*) sięgają wstecz tylko do roku 1903, w którym Max Laue obronił pracę doktorską. W Archiwum znajduje się na przykład korespondencja Maxa von Laue z kilkoma uczonymi polskimi lub polskiego pochodzenia, którymi były następujące osoby: Kazimierz Fajans, Tomasz Gajewski, Leopold Infeld, Zygmunt Klemensiewicz, Maria Zbigniew von Krzywobłocki, Werner Nowacki i Armin Teske.

Nieznane były odpowiedzi na pytania, kiedy rodzina Laue przybyła do Poznania i do której szkoły uczęszczał wówczas młody Max Laue. Podjęty przeze mnie zamiar odszukania śladów pobytu ucznia gimnazjalnego z XIX wieku w Poznaniu wydawał się być przedsięwzięciem skazanym z góry na niepowodzenie.

Podczas poszukiwania śladów z czasów szkolnych Maxa Laue dowiedziałem się, że w Archiwum Państwowym w Poznaniu znajdują się dwa interesujące dokumenty. Jednym z dokumentów jest karta meldunkowa rodziny Laue, która została wpisana do kartoteki mieszkańców miasta Poznania dnia 9 lutego 1887 roku i zamieszkała w kamienicy przy ulicy Święty Marcin 52/53, mieszkanie 26. Kamienica ta dzisiaj już nie istnieje. Drugim z dokumentów jest wpis z dnia 12 października 1887 roku w albumie uczniów Królewskiego Gimnazjum imienia Fryderyka Wilhelma w Poznaniu (*Königliches Friedrich-Wilhelm-Gymnasium zu Posen*). Uczeń Max Laue został w dniu 12 października 1887 roku przyjęty to klasy VI M (*Sexta*) (dziś klasa 1).

We wszystkich pismach dotyczących życia i działalności Maxa von Laue, podaje się powszechnie Pfaffendorf koło Koblencji, jako miejsce jego urodzenia. Pfaffendorf jest obecnie południowo-wschodnią dzielnicą Koblencji, leżącą na prawym brzegu Renu. Od roku 1960 istnieje w Koblencji Gimnazjum imienia Maxa von Laue. W obydwóch poznańskich dokumentach, jako miejsce urodzenia ucznia Maxa Laue nie wpisano jednakże Pfaffendorf, lecz Ehrenbreitstein. Twierdza Ehrenbreitstein jest obecnie północno-wschodnią dzielnicą Koblencji położoną również na prawym brzegu Renu naprzeciw ujścia Mozeli. Wiadomo, że miejscowość Pfaffendorf należała do gminy Ehrenbreitstein. Wyżej wspomniane poznańskie zapisy dotyczące miejsca urodzenia Maxa Laue zostały dokonane we wczesnych latach jego życia. Ponieważ ojciec Maxa Laue był pruskim prawnikiem wojskowym, dlatego w dokumentach oficjalnych z urzędniczą dokładnością podawał Ehrenbreitstein, jako miejsce urodzenia syna. Jest rzeczą godną uwagi, że w dokumentacji znajdującej się na Uniwersytecie w Zurychu, również wpisano Ehrenbreitstein, jako miejsce urodzenia Maxa von Laue.

W Archiwum w Poznaniu zachowało się także 13 kwartalnych świadectw szkolnych Maxa Laue z lat 1887–1891. W jego świadectwach zauważamy przeważnie stopnie zadowalające. Był on w klasie uczniem niespokojnym, żeby nie powiedzieć niesfornym, co znalazło swoje odzwierciedlenie w krytycznych uwagach poczynionych przez nauczycieli na świadectwach szkolnych. Byłoby rzeczą interesującą zbadanie, czy niezależnie od tego, co sam Max von Laue pisze o swoim zetknięciu się z naukami przyrodniczymi po roku 1891 w gimnazjach w Berlinie i Strasburgu, mógł on dowiedzieć się czegoś więcej na ten temat od swoich nauczycieli w szkole poznańskiej. O ile w roku 1887 Max Laue zajmował w klasie lokatę 14 wśród 33 uczniów, to w roku 1888 zajmował już lokatę 7, a z przyrody otrzymał stopień dobry.

Królewskie Gimnazjum imienia Fryderyka Wilhelma w Poznaniu zostało utworzone w roku 1834 w narożnym budynku przy ulicy Strzeleckiej i ulicy Strzałowej. Uczniami tego Gimnazjum były dzieci pochodzące z rodzin niemieckich, polskich i żydowskich. W gmachu dawnego Gimnazjum znajduje się obecnie III Liceum Ogólnokształcące imienia Świętego Jana Kantego w Poznaniu, ulica Strzelecka 10.

Informacje dotyczące dzieciństwa Maxa von Laue w Poznaniu zawarte są w publikacjach [1]–[9]. Otrzymałem listy od wielu osób, które potwierdzają znaczenie wyników przeprowadzonych badań biograficznych.

Literatura

- [1] Armin Teske, „Posłowie”, w książce: Max von Laue, „Historia fizyki”, z niemieckiego przełożył Armin Teske, wydanie drugie, Biblioteka Problemów, PWN, Warszawa 1960, str. 223.
- [2] Andrzej B. Więckowski, „Max von Laue w Poznaniu”, *Postępy Fizyki*, 1996, **47**, 5, 447–452.
- [3] Andrzej B. Więckowski, „Spuren Max von Laues in Posen”, *Posener Heimat*, 1996, **1**, 4, 4–8.
- [4] Thora von Bonin, „Auf den Spuren berühmter Bürger Posens“, *Kulturwart*, 1997, **45**, 5-207, 23–24.
- [5] Andrzej B. Więckowski, „Childhood of Max von Laue in Poznań (1887-1891)”, 37th IUPAC Congress „Frontiers in Chemistry: Molecular Basis of Live Sciences” and 27th GDCh General Meeting, Berlin, August 14–19, 1999, Abstracts, Part 2: Posters, History, Poster number: HIS-2-001, Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V., Frankfurt am Main 1999, p. 900.
- [6] Andrzej B. Więckowski, „Poznańskie dzieciństwo Maxa von Laue, laureata Nagrody Nobla”, *Kronika Wielkopolski (Poznań)*, 2005, 3/115, 32–36.
- [7] Daina Kolbuszowska, „Noblista Max von Laue był uczniem poznańskiego gimnazjum”, *Gazeta Wyborcza*, 2005-10-21, <http://wyborcza.pl/1,76842,2979712.html>.
- [8] Katharina Zeitz, „Max von Laue (1879-1960). Seine Bedeutung für den Wiederaufbau der deutschen Wissenschaft nach dem Zweiten Weltkrieg“, Franz Steiner Verlag, Stuttgart 2006, str. 15–19.
- [9] Paweł Piszora, „About the Beginning of Powder X-Ray Diffraction in Poland – a Story of Two Merit Apparatus”, *Synchrotron Radiation in Natural Science*, 2006, **5**, 1-2, 127–129.

MAX LAUE - KILKA FAKTÓW Z BIOGRAFII

Mariusz Jaskólski

*Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University and
Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish
Academy of Sciences, Poznań*

Max Laue spędził lata szkolne 1887-91 w Poznaniu (Posen pod zaborem pruskim), gdzie jego ojciec przebywał na placówce w garnizonie wojskowym. Max uczęszczał w tym czasie do Friedrich-Wilhelms-Gymnasium, obecnie III LO im. św. Jana Kantego. W Archiwum Państwowym w Poznaniu przechowywane są dokumenty dotyczące lat szkolnych Lauego. Okres ten opisuje również sam Laue w autobiografii, nawiązując m. in. do swoich mizernych zdolności językowych. Warto pamiętać, że w roku 1912, gdy w doświadczeniu przeprowadzonym rękami asystentów Arnolda Sommerfelda w Monachium: Waltera Friedricha i Paula Knippinga, uzyskano po raz pierwszy dyfrakcję promieniowania X na kryształach, jego pomysłodawca nazywał się Max Laue. Tytuł szlachecki i nazwisko von Laue odziedziczył po ojcu, nobilitowanym w 1913 roku. Nagrodę Nobla w dziedzinie fizyki, „za odkrycie dyfrakcji promieni Rentgena na kryształach” otrzymał Laue w 1914 roku. Zabawna (z perspektywy czasu, lecz nie współczesnych jej wydarzeń wojennych) jest historia Medalu Nagrody Nobla Maxa von Laue. Pod koniec II Wojny Światowej, Laue został internowany na czas jednego roku w Anglii wraz z grupą fizyków niemieckich podejrzanych o udział w pracach nad niemiecką bombą atomową. Nie miał on jednak z tym programem nic wspólnego; wręcz przeciwnie - uważany jest za uczonego, który nigdy nie splamił się współpracą, czy choćby tylko podejrzeniem o kompromis, z reżimem nazistowskim.

CZY JAN CZOCHRALSKI BYŁ KRYSTLOGRAFEM?**Paweł E. Tomaszewski***Institut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, Wrocław*

Dziś, kiedy już nikt nie boi się głośno wymieniać nazwiska Czochralskiego, można podjąć pogłębione badania nad dorobkiem prof. Jana Czochralskiego. Krystalografowie mogą się szczylić tym, że mimo działań „czarnej owcy”, należeli do jedyne go środowiska zajmującego się od dziesięcioleci działalnością naukową Czochralskiego. Metoda Czochralskiego otrzymywania monokryształów opracowana w 1916 r. należy przecież do kanonu wiedzy krystalograficznej i jest jednym w ważniejszych narzędzi stosowanych przez krystalografów. Więcej, można przyjąć, że jest to najważniejszy dar krystalografii dla przemysłu elektronicznego.

Powszechne zainteresowanie metodą Czochralskiego w wersji współczesnej stosowanej w laboratoriach i w przemyśle, przesłoniło inne dokonania Jana Czochralskiego, w tym związane z krystalografią. Dopiero odnalezienie polskich tłumaczeń jego pierwszych prac oryginalnych pozwoliło na przeanalizowanie związków Czochralskiego z krystalografią i to u samych początków rozwoju tej dyscypliny naukowej. Pierwsza znana publikacja, wspólnie napisana z Wichardem von Moellendorffem w 1913 r. nosi tytuł „Technologiczne wnioski z krystalografii metali”. Zauważmy, że jest to rok odkrycia Lauego i Braggów! A więc w przyszłym roku mija sto lat od... publikacji Czochralskiego!

Pierwsza polska publikacja Czochralskiego, nieco tajemnicza, ukazała się w 1924 r. na łamach „Przeglądu Technicznego” i nosiła tytuł „Badania odkształceń za pomocą promieni Roentgena”! Jest to obszerne tłumaczenie pracy niemieckiej z 1923 r. Jest to równocześnie najstarsza polska praca z rentgenografii. Jak widać, Czochralski potrafił wykorzystać najnowsze osiągnięcia naukowe! Ciekawe, że Czochralski pokazał m.in. powstawanie widma polikryształu i jego związek z obrazem dyfrakcyjnym monokryształu.

Inne tematy, to badanie rekrytalizacji metali i opracowanie (opatentowanych!) diagramów rekrytalizacji oraz stosowanie trawienia do badania symetrii kryształów.

Na szczególną uwagę zasługuje scena zarejestrowana przez kamerę filmową na wystawie materiałoznawczej w Berlinie w listopadzie 1927 r. (jest to jedyny, odnaleziony w grudniu 2011 r., zapis filmowy ukazujący Jana Czochralskiego). Czochralski w gronie kolegów (niestety, tylko jednego udało się zidentyfikować) pokazuje model struktury kryształu aluminium.

S-4

METODY WIĄZKI POLICHROMATYCZNEJ W DYFRAKCJI NEUTRONÓW

Radosław Przeniosło

Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego

Dyfrakcja neutronów jest użyteczna w badaniach struktury materiałów. Badania dyfrakcji neutronów mogą być prowadzone wieloma metodami. W szczególności, można stosować monochromatyczną wiązkę neutronów ze źródła o ciągłym strumieniu (metoda stałej długości fali) albo wiązkę polichromatyczną ze źródła impulsowego (metoda czasu przelotu). Istotną zaletą metody czasu przelotu jest znacznie lepsza zdolność rozdzielcza w porównaniu z metodą stałej długości fali. Omówione zostaną historyczne przykłady badań z zastosowaniem dyfrakcji neutronów (Świerk, Dubna, Garching), a także wykonane przy działających obecnie źródłach neutronów (ILL Grenoble, ISIS-Chilton, SNS Oak Ridge, J-Parc Tokai). Pokazane będą także badania planowane w przyszłych źródłach neutronów (ESS Lund).

CZASOWO-ROZDZIELCZA KRYSTALOGRAFIA LAUEGO

Mariusz Jaskólski

*Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University and
Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish
Academy of Sciences, Poznań*

Metoda Lauego może się nam kojarzyć ze zdjęciem dyfrakcyjnym zarejestrowanym dla nieruchomego monokryształu przy użyciu polichromatycznego promieniowania rentgenowskiego. Stosowano ją dawniej np. do orientowania kryształów czy wyznaczania ich symetrii. W krystalografii białek pod pojęciem „krystalografii Lauego” rozumie się badania strukturalne przemian w kryształach białek oparte o ultraszybkie pomiary dyfrakcyjne prowadzone przy użyciu promieniowania polichromatycznego generowanego w urządzeniach śródwiązkowych (undulatory) źródeł synchrotronowych trzeciej generacji. Rejestracja pojedynczego obrazu dyfrakcyjnego przy użyciu monochromatycznej wiązki ze źródła domowego (generator z wirującą anodą) trwa zwykle wiele minut. Otrzymujemy więc informację uśrednioną nie tylko przestrzennie, ale i po czasie. Niezwykła jasność źródeł promieniowania synchrotronowego nowej generacji (przewyższająca o kilkanaście rzędów wielkości jasność źródeł tradycyjnych) pozwala skrócić czas pomiaru poniżej 1 ns (10^{-9} sek). Dodatkowo szeroki zakres widmowy promieniowania sprawia, że niemal cały dostępny obraz dyfrakcji rentgenowskiej może być zarejestrowany w jednej ekspozycji. Jeśli więc potrafilibyśmy wywołać przemianę chemiczną (np. enzymatyczną) we wszystkich molekułach białka w kryształach jednocześnie (np. błyskiem laserowym), wówczas wykonując zdjęcia Lauego w odstępach mikrosekundowych moglibyśmy zarejestrować setki nanosekundowych obrazów dyfrakcyjnych, pokrywających czas przemiany wynoszący np. milisekundę. Paradoksalnie, źródła rentgenowskie działające w oparciu o akcję laserową na swobodnych elektronach (XFEL), które generują promieniowanie o jasności większej o kolejnych kilkanaście rzędów wielkości, nie nadają się do „przyspieszenia” czy lepszego rozdzielania czasowego w tego typu eksperymentach, gdyż powodują natychmiastową (w czasie do 100 fs = 10^{-13} sek) destrukcję próbki (przejście w stan plazmy), uniemożliwiając wielokrotną rejestrację obrazu dyfrakcyjnego od ulegającego przemianie chemicznej białka. Za pomocą metody Lauego zbadano np. proces dyfuzji ligandów w mioglobinie.

**WARSZTATY
POLSKIEGO TOWARZYSTWA
KRYSTALOGRAFICZNEGO
PCS WORKSHOP**

W-1-4

WARSZTATY PTK EKSPERYMENTALNE, ILOŚCIOWE BADANIA GĘSTOŚCI ELEKTRONOWYCH I ZASTOSOWANIA BAZ PSEUDOATOMÓW DO REKONSTRUKCJI GĘSTOŚCI W KRYSZTAŁACH

Sławomir Domagała, Katarzyna Jarzemska, Radosław Kamiński,
Maura Malińska

Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

Program Warsztatów

- 1. Wykład wprowadzający** na temat ilościowych badań gęstości elektronowych (prowadzący: Sławomir Domagała, Radosław Kamiński, ok. 40-60 min.).
 - Tło historyczne, modele multipolowe deformacji chmury elektronowej, analiza i zastosowania otrzymanych rozkładów gęstości elektronowej.
 - Wybór kryształu, warunki pomiarowe.
 - Procesowanie danych, szczegóły udokładnienia multipolowego (algorytmy i metody).
- Dla chętnych – **zainstalowanie oprogramowania** koniecznego do dalszej części warsztatów (pakiet MoPro, program LSDB, itp.)
- 3. Zajęcia praktyczne** (ok. 90 min.).
 - Pełne udokładnienie multipolowe dla 1-2 małych struktur (alanina, itp.).
 - Opis topologiczny gęstości elektronowej (ścieżki wiązań, energetyka wiązań wodorowych, itp.).
 - Liczenie wybranych własności elektrostatycznych (momenty multipolowe, potencjał elektrostatyczny, energie interakcji, itp.)
- 4. Wykład dotyczący zastosowania baz gęstości elektronowych** w udokładnianiu struktur krystalograficznych pochodzących z danych niskorozdzielczych oraz do szacowania własności elektrostatycznych (prowadząca: Katarzyna Jarzemska, ok. 30 min.)
 - Tło historyczne, teoria i konstrukcja baz gęstości elektronowych.
 - Przykładowe zastosowania baz: udokładnianie struktur z asferycznymi atomowymi czynnikami rozpraszania, liczenie własności elektrostatycznych, itd.
- 5. Zajęcia praktyczne** (ok. 60 min.).
 - Przeniesienie parametrów multipolowych z bazy na badany układ i udokładnienie parametrów geometrycznych struktury z asferycznymi atomowymi czynnikami rozpraszania.
 - Porównanie parametrów geometrycznych z modelu sferycznego i po udokładnieniu przy użyciu bazy.
 - Liczenie przykładowych właściwości elektrostatycznych (potencjał elektrostatyczny, energie oddziaływania, itp.).

Spis uczestników i autorów prac

List of participants and authors

(czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium)

<i>V. M. Amirkhanov</i>	<i>Ukraina</i>	<i>B-29</i>
Michał Andrzejewski	Poznań	A-22
Michalina Anioła	Poznań	B-60
Agata Arendt	Wrocław	B-05
Michał Babij	Wrocław	B-31
<i>R. Bacewicz</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-80</i>
J. Bąk-Misiuk	Warszawa	A-83
Julia Bąkowicz	Wrocław	B-26
Piotr Baran	<i>Warszawa</i>	<i>R-12</i>
<i>S. Baran</i>	<i>Kraków</i>	<i>R-19</i>
Katarzyna Baranowska	Wrocław	A-71, B-55
<i>Paulina Bartasun</i>	<i>Gdańsk</i>	<i>A-01</i>
Hubert Bartosz-Bechowski	Wrocław	B-05
<i>W. Bażela</i>	<i>Kraków</i>	<i>R-19</i>
Angelika Becht	Łódź	B-37
Barbara Becker	<i>Gdańsk</i>	<i>B-13, B-14</i>
Wioletta Bendzińska	Poznań	B-01
Jason B. Benedict	<i>USA</i>	<i>A-90</i>
Marek Berkowski	<i>Warszawa</i>	<i>B-85</i>
Céline Besnard	<i>Szwajcaria</i>	<i>A-35</i>
Michał Białek	Wrocław	A-49
Agata Białońska	Wrocław	A-46, A-47, R-23
Monika Biernacka	Wrocław	A-46, A-47, A-48
Agnieszka Błaszczak	Toruń	B-24
Zdzisław Błaszczak	Poznań	A-51, A-52, A-53, A-54, A-55, A-56
Agata Błażewicz	<i>Warszawa</i>	<i>R-12</i>
Roland Boese	<i>Niemcy</i>	<i>B-17</i>
Włodzimierz Bogdanowicz	<i>Katowice</i>	<i>A-63, A-64, A-76</i>
Joanna Bojarska	Łódź	B-49, B-50, B-51, B-52, B-89
Piotr Bonarek	<i>Kraków</i>	<i>A-05</i>
Robert Bronisz	Wrocław	A-46, A-47, A-48
Marta Brożyńska	Wrocław	A-46, A-47, A-48
Krzysztof Brzezinski	<i>USA</i>	<i>A-08, R-03</i>
<i>Ewa Brzozowska</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-89</i>
Anna Brzuszkiewicz	Wrocław	A-89
Katarzyna Buczek	Wrocław	B-22

Anna Bujacz	Łódź	R-01, R-05, A-01, A-02
Grzegorz Bujacz	Łódź	A-07, R-01
Weizhao Cai	Poznań	B-59
W. Caliebe	Niemcy	B-78
Riccarda Caputo	Szwajcaria	B-79
Sylwia Chmielewska	Poznań	A-34
Jarosław Chojnacki	Gdańsk	B-13, B-18
Hubert Cieśliński	Gdańsk	A-01
Zbigniew Ciunik	Wrocław	A-30, R-23
Philip Coppens	USA	A-90
Alain Cousson	Francja	B-42
Michał K. Cyrański	Warszawa	B-17
Agnieszka Czapik	Poznań	A-13
Ewelina Czubacka	Łódź	B-16
Jolanta Darul	Poznań	B-70, B-71, B-72
Marek Daszkiewicz	Wrocław	R-09, B-43, B-44
Mirosława Dauter	USA	A-08, A-89
Zbigniew Dauter	USA	A-08, A-89
Jan Dec	Katowice	A-73
P.J. Deren	Wrocław	B-80
Ryszard Diduszko	Warszawa	B-85
I. Dobrosz-Gómez	Kolumbia	B-89
Łukasz Dobrzycki	Warszawa	B-17
Danuta Dobrzyńska	Wrocław	A-14
Anna Dołęga	Gdańsk	B-04, B-54, B-55
Ewa Doleżyńska-Sewerniak	Bydgoszcz	B-66
Rafał Dolot	Łódź	A-06
Sławomir Domagała	Warszawa	B-90, W-1
Paulina M. Dominiak	Warszawa	B-91, R-04
Viktor Domuchowski	Warszawa	B-85, B-84
Henryk Drozdowski	Poznań	A-50, A-51, A-52, A-53, A-54, A-55, A-56
Magda Dryja	Częstochowa	A-77
Aleksandra Drzewiecka	Warszawa	B-21
Agata Dudek	Częstochowa	A-84, B-74, B-75, B-76
M. Dul	Kraków	R-19
R. Duraj	Kraków	R-19
Krzysztof Durka	Warszawa	R-17
V. Dyakonov	Ukraina	R-19
Krzysztof Dybko	Warszawa	B-84
A. Dylong	Wrocław	A-43
E. Dynowska	Warszawa	A-83, B-78
Piotr Dziawa	Warszawa	B-84
Marta Dziejicka-Wasylewska	Kraków	A-05
Kamil F. Dziubek	Poznań	B-58
Krzysztof Ejsmont	oq	B-04
Wiesława Ferenc	Lublin	B-21
Jan Fink-Finowicki	Warszawa	B-85

Dawid Frencel	Poznań	A-51
Andrzej Fruziński	Łódź	B-49
Anna Gaĝor	Wroclaw	A-15, A-61
Roman Gajda	Warszawa	B-38
P. Gańczorz	Kraków	A-81
Klaudia Garbac	Kraków	A-03
Józef Garbarczyk	Poznań	A-34
Piotr Garczarek	Wroclaw	A-45
Dariusz Jakub Gawryluk	Warszawa	B-85
P. Gawryszewska	Wroclaw	B-29
Maria Gdaniec	Poznań	A-11, A-13
Aleksandra Gerus	Wroclaw	B-25
E. Gil-Pava	Kolumbia	B-89
Fabian Giska	Warszawa	A-09
Marek Leszek Główka	Łódź	B-37
Sylwia Godlewska	Gdańsk	B-55
W. Goldeman	Wroclaw	A-43
M.Á. Gómez-García	Kolumbia	B-89
Ł. Gondek	Kraków	R-19
Anna M. Goral	Warszawa	R-04
Andrzej Górecki	Kraków	A-05
Ludwik Górski	Otwock-Świerk	B-86, B-87
Izabela Gryca	Katowice	A-40
Marlena Gryl	Kraków	R-16
Krzysztof Grzelka	Łódź	A-86
Marta Grzesiak	Kraków	R-21, A-39, A-58, B-65, B-66
Lubomir D. Gulay	Ukraina	B-44
Wojciech Gurdziel	Katowice	A-76
Monika Gwoździk	Częstochowa	A-66, A-67, A-74, A-78
Andrzej K. Gzella	Poznań	A-38
Barbara Hachula	Katowice	B-03, B-06
Sotiris K. Hadjikakou	Grecja	A-18
Tomasz Hałas	Poznań	A-56
Delia A. Haynes	RPA	B-90
Jacek Hennig	Warszawa	A-09
J.U. Hoffman	Niemcy	R-19
Serhiy Holota	Ukraina	A-38
A. Hoser	Niemcy	R-19, B-15
M. M. Ilczyszyn	Wroclaw	B-88
Przemysław Iwanowski	Warszawa	B-85
Józef Iwaszko	Częstochowa	A-65, A-68
Agnieszka Jabłońska	Gdańsk	B-04
Zofia Janas	Wroclaw	B-35
Jan Janczak	Wroclaw	A-14, A-16, A-17, A-27, A-28, A-45, A-49
Agnieszka Janiak	Poznań	B-01
Rafał Janicki	Wroclaw	B-28
Anna Jankowska	Wroclaw	B-63
Katarzyna N. Jarzemska	Warszawa	B-91, R-04, R-17, W-3

Mariusz Jaskólski	Poznań	R-01, R-03, S-2, S-5
Małgorzata Jelen	Sosnowiec	A-35, A-36
Izabela Jendrzewska	Katowice	B-73, B-82
Lucjan Jerzykiewicz	Wrocław	R-20, B-29, B-32
D. Jesariew	Wrocław	B-88
Łukasz Kaczmarek	Warszawa	B-30
Przemysław Kalicki	Warszawa	B-08
B. Kalińska	Łódź	A-29
Anna Kamecka	Siedlce	B-07
Radosław Kamiński	Warszawa	R-17, W-1
Radosław Kamiński	Warszawa	B-91
Andrzej Kapturkiewicz	Siedlce	B-07
Ewa Karas	Wrocław	B-47
Mirosław Karbowski	Wrocław	B-22
Zbigniew Karczmarzyk	Siedlce	A-25, B-07
Ewa Kasprzycka	Wrocław	B-29
Andrzej Katrusiak	Poznań	A-22, A-37, A-42, A-57, A-60, B-27, B-48, B-56, B-58, B-59, B-60, B-68
Michał Kaźmierczak	Poznań	A-57
Leszek Kepiński	Wrocław	A-79
Reza Kia	Niemcy	B-60
W. Kida	Poznań	B-12
Rusudan Kikaleishvili- Domukhovska	Warszawa	B-85, B-84
Vasyl Kinzhybalo	Wrocław	B-46, B-47
Marcin T. Klepka	Warszawa	A-82, B-21
Justyna Klimas	Częstochowa	A-84, B-75
Magdalena Klimas	Częstochowa	A-84, B-75
M. Knapp	Niemcy	A-80
Ewa Kober	Wrocław	B-35
Andrzej Kochel	Wrocław	A-24
Piotr Kopczacki	Kutno	B-49
Krzysztof Kość	Warszawa	B-90
Leszek Kowalczyk	Warszawa	B-84
Marcin Kowiel	Poznań	R-24
Maciej Kozak	Poznań	R-06, A-09, B-12
Anna Kozakiewicz	Toruń	A-26, B-24
Bartłomiej Kozakowski	Kraków	B-69
M. Kozanecki	Łódź	B-89
Marcin Koziol	Kraków	A-58, A-59
Anna E. Koziol	Lublin	A-44, B-20
T. Krachko	Ukraina	B-29
Agnieszka Krakowiak	Łódź	A-06
Jan Krason	USA	B-57
Anna Krawczuk-Pantula	Kraków	R-07
Jacek Krawczyk	Katowice	A-63, A-64, A-76
Marta S. Krawczyk	Wrocław	A-20, A-21
Monika K. Krawczyk	Wrocław	A-20, A-21
Mirosława Królikowska	Poznań	A-34
Rafał Kruszyński	Łódź	A-29, A-32, B-16, B-36

<i>Magdalena Krzymowska</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-09</i>
<i>Michał Krzywiecki</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-72, B-81</i>
<i>Ryszard Kubiak</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-16</i>
<i>Maciej Kubicki</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-18, B-09</i>
<i>Barbara Kucharska</i>	<i>Częstochowa</i>	<i>A-72, B-81</i>
<i>P. Kuczera</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-81</i>
<i>Arkadiusz Kupczak</i>	<i>Kraków</i>	<i>B-79</i>
<i>T. Kurc</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-33</i>
<i>Katarzyna Kurpiewska</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-03</i>
<i>Joachim Kusz</i>	<i>Katowice</i>	<i>R-10, B-03, B-06, B-39, B-40, B-41</i>
<i>Anna Kwiecień</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-30</i>
<i>P. Kwintal-Ogórek</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-51</i>
<i>Wiesław Łasocha</i>	<i>Kraków</i>	<i>R-21, B-66, B-67, A-39, A-58, A-59, B-61, B-62, B-65</i>
<i>Marta Łaszcz</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-30</i>
<i>K. Ławniczak-Jabłońska</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-82</i>
<i>Janusz Leciejewicz</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-88</i>
<i>Claude Lecomte</i>	<i>Francja</i>	<i>B-09</i>
<i>Ilona Łęgowik</i>	<i>Częstochowa</i>	<i>A-68</i>
<i>Agnieszka Leonarska</i>	<i>Katowice</i>	<i>A-62</i>
<i>Roman Lesyk</i>	<i>Ukraina</i>	<i>A-38</i>
<i>Krzysztof Lewiński</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-03, A-04, A-05, A-08</i>
<i>Dorothee Liebschner</i>	<i>USA</i>	<i>A-08</i>
<i>Olaf Lindert</i>	<i>Katowice</i>	<i>B-40</i>
<i>Andrzej K. Lis</i>	<i>Częstochowa</i>	<i>A-77</i>
<i>Tadeusz Lis</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-19, A-20, A-21, A-23, B-02, B-05, B-19, B-53</i>
<i>Marzena Lisek</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-55</i>
<i>Jerzy Lisowski</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-25</i>
<i>Joanna Loch</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-03, A-04, A-05</i>
<i>Małgorzata Łochyńska</i>	<i>Poznań</i>	<i>R-01</i>
<i>S.M. López-Zamora</i>	<i>Kolumbia</i>	<i>B-89</i>
<i>Katarzyna Luberda-Durnaś</i>	<i>Kraków</i>	<i>B-61, B-62</i>
<i>Sergiusz Luliński</i>	<i>Warszawa</i>	<i>R-17</i>
<i>Piero Macchi</i>	<i>Szwajcaria</i>	<i>R-07</i>
<i>B. Machura</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-29, A-32, A-40</i>
<i>Ewa Maciążek</i>	<i>Katowice</i>	<i>B-82, B-73</i>
<i>A. Majchrowski</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-61</i>
<i>Marcin Makówka</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-72</i>
<i>Małgorzata A. Malecka</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-79</i>
<i>Jan Grzegorz Malecki</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-12</i>
<i>Piotr Malecki</i>	<i>Poznań</i>	<i>R-02</i>
<i>Maura Malińska</i>	<i>Warszawa</i>	<i>R-08, B-34, B-64</i>
<i>Hanna Maluszyńska</i>	<i>Poznań</i>	<i>B-42</i>
<i>Waldemar Maniukiewicz</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-49, B-51, B-50, B-52, B-89</i>
<i>Olga V. Marczuk</i>	<i>Ukraina</i>	<i>B-44</i>
<i>Maria Markovets</i>	<i>Francja</i>	<i>B-09</i>
<i>Anna Maroń</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-12</i>
<i>Ewa Matczak-Jon</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-31, A-43</i>

Jan K. Maurin	Warszawa	R-12
<i>Adam Mazurek</i>	<i>Warszawa</i>	R-12
Adrian Mermer	Wrocław	B-19
<i>Andrzej Miecznikowski</i>	<i>Wrocław</i>	B-57
Witold Mielcarek	Wrocław	B-57, B-77
<i>Anna Mietlarek-Kropidłowska</i>	<i>Gdańsk</i>	B-18
Alicja Mikołajczyk	Wrocław	B-53
<i>R. Minikayev</i>	<i>Warszawa</i>	A-80
Barbara Mirosław	Lublin	A-44, B-20
<i>A. Misiuk</i>	<i>Warszawa</i>	A-83
Mariusz Mojzych	Siedlce	A-25
<i>Anna Mondry</i>	<i>Wrocław</i>	B-31
<i>Beata Morak-Młodawska</i>	<i>Sosnowiec</i>	A-35, A-36
<i>J. Mroziński</i>	<i>Łódź</i>	A-29
Jochen Mueller-Dieckmann	Niemcy	R-01
<i>S. Müller</i>	<i>Niemcy</i>	B-78
<i>Andrzej Mycielski</i>	<i>Warszawa</i>	B-84
<i>Renata Myślin</i>	<i>Łódź</i>	A-87
<i>Barbara Nawrot</i>	<i>Łódź</i>	A-06
Wojciech Nitek	Kraków	R-21, A-39, A-59, B-11, B-67
<i>Zygmunt Nitkiewicz</i>	<i>Częstochowa</i>	A-74
<i>Elżbieta Nosek</i>	<i>Kraków</i>	A-58
Anna Maria. Nowak	Wrocław	A-27, A-28
Maria Nowak	Katowice	B-03, B-06, B-39, B-40, B-41
<i>Marta Nowak</i>	<i>Gdańsk</i>	A-08
<i>Krzysztof Nowicki</i>	<i>Warszawa</i>	B-63
<i>Janina Okal</i>	<i>Wrocław</i>	A-71
Andrzej Okuniewski	Gdańsk	B-13, B-14
<i>Andrzej Olczak</i>	<i>Łódź</i>	B-37
Joanna Olejarz	Wrocław	B-26
<i>Anna Olejniczak</i>	<i>Poznań</i>	A-22, A-60
<i>Justyna Olszewska-Świetlik</i>	<i>Toruń</i>	B-65
Marcin Olszewski	Gdańsk	A-08
Michał Opydo	Częstochowa	B-76
Kinga Ostrowska	Poznań	B-56
<i>Marcin Oszejca</i>	<i>Kraków</i>	A-58
Marta Otręba	Wrocław	A-19
Anita M. Owczarzak	Poznań	A-18
<i>Magdalena Pakosińska-Parys</i>	<i>Warszawa</i>	A-44
Joanna Palion	Kraków	A-29
Damian Paliwoda	Poznań	A-37, A-42
<i>Jan Parafiniuk</i>	<i>Warszawa</i>	R-08
Wojciech Paszkowicz	Warszawa	A-80, B-78
Robert Paszkowski	Katowice	A-73
Ewa Patyk	Poznań	B-48
Katarzyna Pawlus	Wrocław	B-02
<i>R. Pazik</i>	<i>Wrocław</i>	B-80
<i>B. Penc</i>	<i>Kraków</i>	R-19
<i>Jerzy Peszke</i>	<i>Częstochowa</i>	A-78

Rafał	Petrus	Wrocław	B-45
Agata	Piaskowska	Kraków	B-11
Z.	Pietralik	Poznań	B-12
Adam	Pietraszko	Wrocław	A-10, A-61, B-88
Agnieszka J.	Pietrzyk	Poznań	R-01
Zuzanna	Piotrowska	Wrocław	B-80
Paweł	Piszora	Poznań	A-80, B-70, B-71, B-72
Agnieszka	Pladzyk	Gdańsk	A-41, B-54
Krzystian	Pluta	Sosnowiec	A-35, A-36
Marcin	Podsiadło	Poznań	B-48
Katarzyna	Pogorzelec-Glaser	Poznań	A-10
Paulina	Pojawis	Poznań	B-68
Krzysztof	Polański	Łódź	A-86
Agnieszka	Polit	Kraków	A-05
Tadeusz	Połoński	Gdańsk	A-13
Łukasz	Ponikiewski	Gdańsk	A-41, B-54
Agnieszka	Poulain (Paul)	Poznań	B-09
Uwe	Preckwinkel	Niemcy	R-14
Krzystyna	Prociów	Wrocław	B-57, B-77
Radosław	Przeniosło	Warszawa	S-4
Adam	Rachocki	Poznań	A-10
Alicja	Rafalska-Łasocha	Kraków	R-20, A-58, B-65, B-66, B-67
Zbigniew	Rafiński	Toruń	A-26
Kacper	Rajewski	Poznań	B-58
Piotr	Ramza	Kraków	A-75
Alicja	Ratuszna	Katowice	A-62
Izabela	Redzynia	Łódź	A-07
Milan	Remko	Słowacja	B-49
Elżbieta	Robak	Poznań	A-54
Sean W.	Robinson	RPA	B-90
Anna	Romaniuk	Poznań	A-52, A-53
P.	Romanowski	Warszawa	A-83
C.	Ronning	Niemcy	B-78
Urszula	Rychlewska	Poznań	B-01
J.M.	Rynkowski	Łódź	B-51, B-89
Wojciech	Rypniewski	Poznań	R-02
W. Fabiola	Sanjuán Szklarz	Warszawa	B-15
Paula	Sanz Camacho	Hiszpania	B-61, B-62
Bożena	Sartowska	Otwock-Świerk	B-86
Aleksandra	Sawczenko	Lublin	B-20
Bartosz	Sekuła	Łódź	R-05
Janusz	Serwatowski	Warszawa	R-17
V.	Sessi	Francja	A-82
Miłosz	Siczek	Wrocław	A-19, A-20, A-21, A-23, A-48
Tomasz	Sierański	Łódź	B-36
Lesław	Sieroń	Łódź	B-49, B-50, B-52
Magdalena	Sikora	Poznań	B-27, B-68
Wiesława	Sikora	Kraków	B-79
Katarzyna	Ślepokura	Wrocław	A-31, A-43, B-10, B-25, B-46, B-47
Wioleta	Śmiszek-Lindert	Katowice	B-39, B-40, B-41

<i>Kamil Sobczak</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-85</i>
<i>Piotr Sobota</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-32, B-45</i>
<i>Anna Sołoducha</i>	<i>Warszawa</i>	<i>R-12</i>
<i>Michał Sowa</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-31, A-43</i>
<i>Maria Sozańska</i>	<i>Katowice</i>	<i>B-73, B-82</i>
<i>Mariola Spalik</i>	<i>Częstochowa</i>	<i>A-72, B-81</i>
<i>Marcin Stachowicz</i>	<i>Warszawa</i>	<i>R-08</i>
<i>Katarzyna Stadnicka</i>	<i>Kraków</i>	<i>R-07, R-16, B-39, B-83</i>
<i>Wojciech Starosta</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-88</i>
<i>Przemysław Starynowicz</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-19</i>
<i>Agnieszka Stawowy</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-63</i>
<i>Joanna Stefańska</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-21</i>
<i>Dorota Stępień</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-17</i>
<i>Szymon Stolarek</i>	<i>Warszawa</i>	<i>R-15</i>
<i>Tomasz Story</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-84</i>
<i>Marta Struga</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-44, B-20, B-21</i>
<i>Paweł Strzelczyk</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-07</i>
<i>Monika Strzelecka</i>	<i>Częstochowa</i>	<i>A-65</i>
<i>Ivanna Subtelna</i>	<i>Ukraina</i>	<i>A-38</i>
<i>Marian Surowiec</i>	<i>Katowice</i>	<i>A-64</i>
<i>Aneta Susel</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-38</i>
<i>Kinga Suwińska</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-35, A-36</i>
<i>Sylvia Świątek</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-04</i>
<i>Anna Świtlicka</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-32</i>
<i>Barbara Szafranowska</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-47</i>
<i>Andrzej Szerbakow</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-84</i>
<i>Małgorzata Szczesio</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-37</i>
<i>Janusz Szklarzewicz</i>	<i>Kraków</i>	<i>B-83</i>
<i>Bożena Szmelter-Fausek</i>	<i>Toruń</i>	<i>B-65</i>
<i>Krzysztof Szot</i>	<i>Niemcy</i>	<i>A-62</i>
<i>Michał Szot</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-84</i>
<i>Daniel Szulczyk</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-20</i>
<i>Marian Szurgot</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-86, A-87</i>
<i>W. Szuszkiewicz</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-78</i>
<i>Jakub Szyling</i>	<i>Poznań</i>	<i>B-71</i>
<i>Anna Szymańska</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-39, B-67</i>
<i>Andrzej Szytuła</i>	<i>Kraków</i>	<i>R-19</i>
<i>Koichi Tanaka</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-08</i>
<i>Michał Taube</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-09</i>
<i>Adem Tekin</i>	<i>Turcja</i>	<i>B-79</i>
<i>Łukasz Tomaszewski</i>	<i>Poznań</i>	<i>B-72</i>
<i>Paweł E. Tomaszewski</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-69, A-70, S-3</i>
<i>Hanna Tomkowiak</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-60</i>
<i>D. Trots</i>	<i>Niemcy</i>	<i>A-80</i>
<i>Adam Truchlewski</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-37</i>
<i>V.A Trush</i>	<i>Ukraina</i>	<i>B-29</i>
<i>Kinga Trzcńska</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-30</i>
<i>Elżbieta Trzop</i>	<i>USA</i>	<i>A-90</i>
<i>Ilona Turowska-Tyrk</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-26, B-33, B-34</i>
<i>Magdalena Tworzydło</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-05</i>

Ewa Tykarska	Poznań	R-22
Zofia Urbanczyk-Lipkowska	Warszawa	B-08
Józef Utko	Wrocław	B-02, B-32, B-53
Veneta Videnova-Adrabinska	Wrocław	A-27, A-28, B-33, B-34
Krzysztof Walczyński	Łódź	B-49
Joanna Warycha	Wrocław	B-57, B-77
A. Watras	Wrocław	B-80
Paulina Wawrzyniak	Poznań	A-37
Magdalena Welke	Toruń	B-23
Marek Weselski	Wrocław	A-46, A-47, A-48
Aleksandra Weselucha-Birczyńska	Kraków	B-83
Barbara Wicher	Poznań	A-11
Andrzej B. Więckowski	Zielona Góra	S-1
R.J. Wiglusz	Wrocław	B-80
Magdalena Wilk	Wrocław	B-34
Tadeusz Wilusz	Wrocław	A-89
Marcus J. Winter	Wielka Brytania	R-13
Artur Włodarczyk	Łódź	A-06
Bogusława Włodarczyk	Częstochowa	A-74
Agnieszka Wojciechowska	Wrocław	A-14, A-15
Krzysztof Wojciechowski	Łódź	A-87
Andrzej Wojtczak	Toruń	B-23, B-24
Sławomir Wojtulewski	Białystok	A-33
Krzysztof Wokulska	Katowice	A-73
Janusz Wolny	Kraków	R-18, A-81, B-69
Anna Wolska	Warszawa	A-82, B-21
Krzysztof Woźniak	Warszawa	R-08, R-17, B-15, B-34, B-38, B-64
Krzysztof Woźniak	Warszawa	B-90, B-91
Agata Wrońska	Częstochowa	B-74
Waldemar Wysocki	Siedlce	B-07
Akihito Yamano	Japonia	R-16
Mikio Yamasaki	Japonia	R-16
Tomasz Zachariasz	Kraków	R-11
Paweł Zajdel	Katowice	B-73, B-82
A. Zarzycki	Kraków	R-19
Anna Zawada	Częstochowa	A-68
Teodor Zawadowski	Warszawa	A-44
Kamila Zdrodowska	Częstochowa	R-11, A-85
Sylwia Zelek	Kraków	B-83
Piotr Zerzucha	Katowice	B-03, B-06
Andrzej Zięba	Kraków	A-75
Kamil Zieliński	Łódź	A-02
Jerzy Zoń	Wrocław	A-45, A-49
Maciej Zubko	Katowice	B-03
Patrycja Zygoń	Częstochowa	A-74, A-78



Smarter, Brighter, More Reliable Than Ever

With significantly improved X-ray intensity, CSD integration and an enhanced cooling system, the Agilent SuperNova is better than ever. Find out more at

www.agilent.com/chem/smarter

© Agilent Technologies, Inc. 2011

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

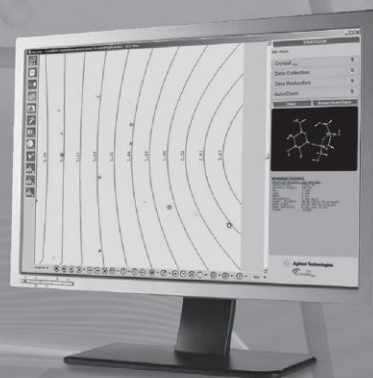
EXPERIENCE AUTOMATED STRUCTURE DETERMINATION

AutoChem^{2.0} is a new and improved version of the acclaimed AutoChem plugin for the CrysAlis^{Pro} software installed on all Agilent Xcalibur, Gemini, and SuperNova X-ray diffractometers.

The ultimate productivity tool for X-ray crystallography, AutoChem^{2.0} takes collected and processed small-molecule crystallographic data and automatically solves and refines crystal structures in real-time.

See AutoChem^{2.0} in action and explore the entire line of Agilent systems for X-ray crystallography at www.agilent.com/chem/autochem.

The Measure of Confidence



Scan the QR code with your smartphone for more information about AutoChem^{2.0}

© Agilent Technologies, Inc. 2012

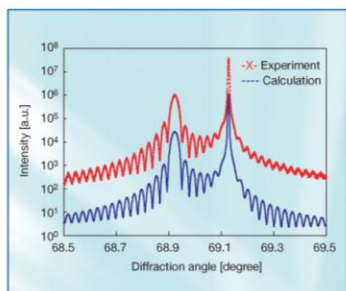


Agilent Technologies

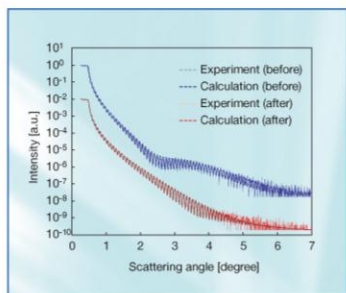
Rigaku

Flexible thin film analysis

SmartLab
X-RAY DIFFRACTOMETER



Rocking curve SiGe/Si (004)



X-ray reflectivity Si₃N₄/Si

- Ideal for sensitive semiconductor wafers. The SmartLab's horizontal sample mount prevents bending and bowing in situations where strain-free sample handling is crucial, making it perfect for high-resolution rocking curves, reciprocal space maps, and XRR.
- Automated X-Y mapping for samples that may not be uniform in composition
- High resolution X-ray reflectometry provides accurate measurement of thin film thickness, roughness, and density.

Rigaku Europe SE

Gross-Berliner Damm 151, 12487 Berlin Germany Phone: +49-30-6264035-0 Fax: +49-30-6264035-10 e-mail: rese@rigaku.co.jp http://www.Rigaku.com

TESTCHEM

ISO
9001

Produkcja urządzeń laboratoryjnych



Młynki

Laboratoryjne i
specjalnego przeznaczenia.



Kruszarki

Do laboratorium i
dla przemysłu.



Układy chłodzenia

Do dyfraktometrów,
spektrometrów i innych urządzeń.

Prasy

Do przygotowywania próbek
spektrometrycznych.



Nippon Instruments Co.

Analizatory rtęci w ciałach
stałych, cieczach i gazach.



Rigaku

Spektrometry
rentgeno-fluorescencyjne.
Dyfraktometry rentgenowskie.



TESTCHEM

44-370 Pszów, ul. Niepodległości 82d, tel./fax: (032) 455 88 83,
e-mail: biuro@testchem.pl, www.testchem.pl

_____ notatki _____

_____ notatki _____

_____ notatki _____

ISBN 978-83-906218-8-3