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

56 Konwersatorium Krystalograficzne

Polish Crystallographic Meeting

VII Sesja Naukowa i Warsztaty PTK

Wrocław, 26 - 28 VI 2014

2014

international year of crystallography

56 Konwersatorium Krystalograficzne

VII Sesja Naukowa i Warsztaty PTK

Wrocław, 26 – 28 VI 2014 r.

Program
Streszczenia komunikatów
Lista uczestników
i autorów prac

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

Główny sponsor:
Agilent Technologies (www.agilent.com)

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

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

Komitet Organizacyjny Sesji Naukowej i Warsztatów PTK:
Janusz Lipkowski, Zbigniew Kaszkur

Redakcja:
Marek Wołcyrz

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

ISBN 978-83-939559-0-9

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 56 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.

PROGRAM KONWERSATORIUM, SESJI NAUKOWEJ I WARSZTATÓW PTK

Czwartek, 26 czerwca 2014 r.

9:00 – 9:10 **OTWARCIE KONWERSATORIUM**

9:10 – 9:30 **WRĘCZENIE NAGRÓD LAUREATOM I OGÓLNOPOLSKIEJ OLIMPIADY KYSTALOGRAFICZNEJ**

9:30 – 9:50 Janusz Lipkowski **R-1**
Cardinal Wyszyński University, Warsaw; Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw
„Hunting for camphor-cyclodextrin complexes"

9:50 – 10:10 Krystyna Ławniczak-Jabłońska, Iraida N. Demchenko, Elżbieta Dynowska, Arkadiusz Chruściel, Jarosław Janik **R-2**
Instytut Fizyki PAN, Warszawa
„Wyznaczenie lokalnego uporządkowania atomowego wokół centrum aktywnego w katalizatorach dimetalocyjankowych"

10:10 – 10:35 Zbigniew Kaszkur **R-3**
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa
„Dyfrakcja nanoproszkowa – narzędzie nauki o powierzchni w środowisku reakcji chemicznej"

10:35 – 11:00 Paweł Kuczera, Janusz Wolny, Walter Steurer **R-4**
Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; Laboratory of Crystallography, ETH Zurich
„Kwazikryształy – od wzrostu monokryształów do rozwiązania i udokładnienia struktury"

11:00 – 11:30 **PRZERWA**

11:30 – 11:45 Magdalena Bejger, Barbara Imiołczyk, Damien Clavel, Mirosław Gilski, Agnieszka Pajak, Frederic Marsolais, Mariusz Jaskólski **R-5**
Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań; Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań; Agriculture and Agri-Food Canada, London, ON, Canada
„Na^+/K^+ exchange switches the catalytic apparatus of potassium-dependent plant L-asparaginase"

11:45 – 12:00 Kamil Zieliński, Anna Bujacz **R-6**
Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka
„Badania strukturalne kompleksów króliczej albuminy surowiczej krwi z niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi"

12:00 – 12:15	Paweł Strzelczyk, Grzegorz Bujacz Institute of Technical Biochemistry, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Łódź University of Technology **„Crystallographic studies of avidin complexes with metallocene biotin derivatives"**	**R-7**
12:15 – 12:30	Agnieszka Kiliszek, Wojciech Rypniewski Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań **„Badania krystalograficzne cząsteczek RNA zawierających patogenne powtórzenia typu CNG"**	**R-8**
12:30 – 12:45	Andrzej Olczak Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology **„Gramicidin complexes in crystal state. Left- or right-handed double helices?"**	**R-9**
12:45 – 13:00	Barbara Wicher, Maria Gdaniec Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu **„Struktura i proces rozkładu solwatowanych form rifampicyny"**	**R-10**
13:00 – 13:15	Magdalena Woińska, Simon Grabowsky, Dylan Jayatilaka, Mark A. Spackman, Alison J. Edwards, Paulina M. Dominiak, Krzysztof Woźniak, Eiji Nishibori, Kunihisa Sugimoto Pracownia Krystalochemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski **„Udokładnienie metodą atomów Hirshfelda (HAR) w modelowaniu silnych wiązań wodorowych na podstawie wysokorozdzielczych danych rentgenowskich"**	**R-11**
13:30 – 15:00	**OBIAD**	
15:00 – 15:30	Steffen Sandner STOE & Cie GmbH, Darmstadt **"X-ray diffraction systems – technical advantages and application-related benefits"**	**R-12**
15:30 – 16:00	Mathias Meyer, Marcus J. Winter Agilent Technologies, Wrocław – Yarnton **„Advances in X-ray crystallography"**	**R-13**
16:00 – 16:30	Tadeusz Glenc Testchem, Pszów **„Nowe propozycje firmy Rigaku"**	**R-14**
16:30 – 17:00	André Beerlink, J. Graf, J. Wiesmann, C. Michaelsen Incoatec GmbH, Geesthacht, Germany **„Upgrading home-lab X-ray diffractometers with Incoatec´s unique microfocus source"**	**R-15**
17:00 – 17:25	Maciej Zubko, Krystian Prusik, Danuta Stróż, Joanna Wspaniała-Rak Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Chorzów **"Zastosowanie dyfrakcji elektronów z precesją wiązki do badania struktury krystalicznej nanoobiektów"**	**R-16**

17:30 – 19:00 SESJA PLAKATOWA – A

19:00 – 21:00 SPOTKANIE TOWARZYSKIE – ZAPRASZA AGILENT TECHNOLOGIES

Piątek, 27 czerwca 2014 r.

9:00 – 9:15 Marta S. Krawczyk, Monika K. Krawczyk, Miłosz Siczek, Tadeusz Lis **R-17**
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski
„Sześciordzeniowe oksydokompleksy renu o geometrii kubooktaedru"

9:15 – 9:35 Marlena Łukomska, Agnieszka Rybarczyk-Pirek, Krzysztof Ejsmont, Marcin Palusiak **R-18**
Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Uniwersytet Łódzki; Katedra Krystalografii, Uniwersytet Opolski
„Polimorfizm pochodnej *N*-tlenku 1*H*-imidazolu"

9:35 – 9:55 Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki, Barbara Becker **R-19**
Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska
„Wpływ obecności środka symetrii na energię oddziaływań w kryształach molekularnych na przykładzie 1-benzoilo-3-(1-fenyloetylo)tiomocznika"

9:55 – 10:15 Dorota Komornicka, Marek Wołcyrz, Adam Pietraszko **R-20**
Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław
„Disorder and polytypism in α-$LiNH_4SO_4$ crystals. Monte Carlo modeling based on X-ray diffuse scattering"

10:15 – 10:35 Izabela Jendrzejewska **R-21**
Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Katowice
„Wzrost, struktura i właściwości magnetyczne monokryształów $ZnCr_2Se_4$ domieszkowanych manganem i dysprozem"

10:35 – 10:55 Wiesława Sikora, A. Kupczak, J. Czub, L. Gondek **R-22**
Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Kraków
„Symmetry analysis of possible structural changes in RNiIn and RPdIn hydrides"

11:00 – 11:30 PRZERWA

11:30 – 13:30 SESJA PLAKATOWA – B

12:00 – 14:30 Zamknięte posiedzenie Komitetu Krystalografii PAN

13:30 – 15:00 OBIAD

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

VII SESJA NAUKOWA
POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO
„WKŁAD POLAKÓW DO KRYSTALOGRAFII"
ZORGANIZOWANA Z OKAZJI MIĘDZYNARODOWEGO ROKU KRYSTALOGRAFII

16:00 – 16:20	Janusz Lipkowski Uniwersytet Kardynała S. Wyszyńskiego, Warszawa; Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa **„Wprowadzenie – krystalografia XX wieku"**	**S-1**
16:20 – 16:45	Stanisław Hodorowicz Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków **„Początki piśmiennictwa krystalograficznego w Polsce"**	**S-2**
16:45 – 17:00	Jakub Barciszewski, Mariusz Jaskólski Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań; Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM, Poznań **„Mało znane początki krystalografii białek w Polsce"**	**S-3**
17:00 – 17:20	Barbara Oleksyn Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków **„Prof. Józef Chojnacki: pierwszy kierownik Zakładu Krystalochemii i Krystalofizyki UJ"**	**S-4**
17:20 – 17:40	**PRZERWA**	
17:40 – 17:55	Paweł E. Tomaszewski Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław **„Prof. Jan Czochralski – krystalograf"**	**S-5**
17:55 – 18:15	Wojciech Paszkowicz, Krystyna Ławniczak-Jabłońska Instytut Fizyki PAN, Warszawa **„Prof. Julian Auleytner i warszawski ośrodek badań defektów sieci krystalicznej"**	**S-6**
18:15 – 18:35	Marek L. Główka Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka **„Profesor Zdzisław Gałdecki „Szef" – twórca ośrodka krystalograficznego w Politechnice Łódzkiej"**	**S-7**
18:35 – 18:50	Mariusz Jaskólski Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań; Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM, Poznań **„Success stories: Polish macromolecular crystallographers in the world"**	**S-8**
18:50	**ZAKOŃCZENIE SESJI**	

Sobota, 28 czerwca 2014 r.

9:00 – 13:30 **WARSZTATY**
POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO
„ROZWIĄZYWANIE STRUKTURY KRYSTALOGRAFICZNEJ
Z DYFRAKTOGRAMÓW PROSZKOWYCH”
Prowadzi prof. dr hab. Wiesław Łasocha wraz z zespołem z Wydziału Chemii UJ i Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN

13:30 – 14:30 **OBIAD**

Obradom towarzyszyć będzie wystawa „W NIEZWYKŁYM ŚWIECIE KRYSZTAŁÓW” przygotowana z okazji Międzynarodowego Roku Krystalografii i Jubileuszu 650-lecia Uniwersytetu Jagiellońskiego przez Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego i Komitet Krystalografii PAN.

REFERATY PLENARNE
ORAL SESSIONS

R-1

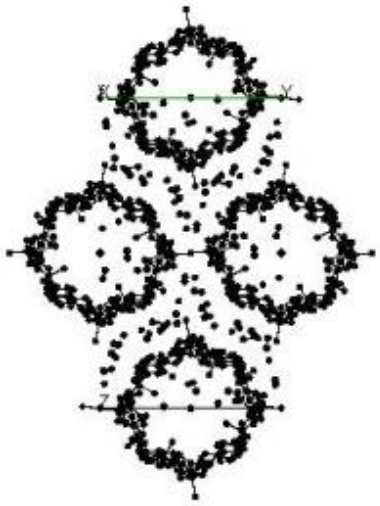
HUNTING FOR CAMPHOR–CYCLODEXTRIN COMPLEXES

Janusz Lipkowski

Cardinal Wyszyński University in Warsaw, Faculty of Mathematical and Natural Sciences, Wójcickiego 1/3, 01-938 Warszawa
and Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa
Janusz.Lipkowski@wp.pl

Cyclodextrins are commonly known as materials having intra-molecular cavity able to accommodate guest species. This property, when combined with sorption in the inter-molecular space in the solid state structures of CDs leads to very interesting structures and properties. In general, such behavior may be observed only when CD moieties are at equilibrium with a solution of the respective guest and solvent species. The equilibria are quite sensitive to minor changes of solution chemical composition what may be observed microscopically as morphology changes of the crystalline phases. This phenomenon can be illustrated with short movies demonstrating crystal behavior on change of its environment. Novel x-ray structures will also be demonstrated.

In the picture below a projection of a tubular structure of a gamma-cyclodextrin coordination complex is shown. The structure was obtained by partial desorption of the guest (solvent) species which is accompanied by minor lattice contraction and significant change of the unit cell, as listed in the table.



Lattice constants:
The structure shown in the picture: a = 15.461; b = 19.591; c = 33.426 Å, orthorhombic
The structure before desorption: a = 62.419; b = 33.740; c = 19.549 Å, orthorhombic
Temperature of data collections – 100 K.
Unit cell volume ratio (II/I): 4.028

The title camphor complexes display interesting pseudopolymorphic behavior of the similar structural type to the one shown on the Figure above, i.e. partial desolvation or replacement of solvating agent leads to structure contraction/dilation. However, in this case abrupt change in crystal symmetry is observed as well and will be discussed in detail.

This work was supported by grant POIG.01.01.02-14-102/09 at the Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland.

R-2

WYZNACZENIE LOKALNEGO UPORZĄDKOWANIA ATOMOWEGO WOKÓŁ CENTRUM AKTYWNEGO W KATALIZATORACH DIMETALOCYJANKOWYCH

Krystyna Ławniczak-Jabłonska[1], Iraida N. Demchenko[1], Elżbieta Dynowska[1], Arkadiusz Chruściel[3] i Jarosław Janik[3]

[1]Instytut Fizyki, Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska
[3] MEXEO, ul. Energetyków 9, 47-224 Kędzierzyn-Koźle, Polska

Katalizatory dimetalocyjankowe (DMC) wykorzystywane w przemysłowych procesach poliaddycji oksiranów, otrzymywane są na bazie heksacyjanokobaltanu (III) cynku ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot n\ H_2O$) o różnym stopniu uwodnienia [1]. Materiał ten, w zależności od sposobu otrzymywania, może występować w postaci bezwodnej ($Zn_3[Co(CN)_6]_2$) o strukturze romboedrycznej lub uwodnionej ($Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot n\ H_2O$) o strukturze regularnej. Heksacyjanokobaltan(III) cynku wykazuje znikomą aktywność katalityczną, nie posiadającą praktycznego znaczenia. Wprowadzenie do jego struktury niestechiometrycznych ilości wybranych ligandów powoduje znaczny wzrost właściwości katalitycznych. W zależności od rodzaju ligandów i procedury ich przyłączania otrzymuje się katalizatory o różnej aktywności.

Przedmiotem badań były katalizatory otrzymane w firmie *MEXEO* oraz referencyjny katalizator komercyjny. Materiały były charakteryzowane za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz absorpcji rentgenowskiej (EXAFS i XANES). Pomiary widm absorpcyjnych zostały przeprowadzone na synchrotronie SOLEIL (Francja), na stacji eksperymentalnej SAMBA. Ponadto przeprowadzono obliczenia gęstości stanów elektronowych dla wyjściowego materiału i katalizatorów za pomocą kodu numerycznego FDMNES stosując formalizm funkcji Green'a w celu symulacji widma w pobliżu K-krawędzi absorpcji Zn. Obliczenia przeprowadzono zakładając modele lokalnej struktury atomowej uzyskane z analizy widm EXAFS.

Materiał wyjściowy wykorzystany do syntezy katalizatorów był uwodniony i charakteryzował się strukturą regularną o stałej sieci a = 10.2495(5) Å. Nie udało się określić struktury katalizatorów DMC z różnymi ligandami. Wszystkie one posiadały znaczną część fazy amorficznej, część krystaliczna wykazywała periodyczność będącą prawdopodobnie pozostałością wyjściowej struktury regularnej materiału $Zn_3[Co(CN)_6]_2$.

Analiza rozciągniętej struktury widm absorpcyjnych (EXAFS) krawędzi K - Zn i Co wykazała, że otoczenie atomowe Co w badanych katalizatorach pozostaje takie jak w materiale wyjściowym. Kobalt jest więc nieaktywny w procesach chemicznych katalizowanych przez DMC. Fakt ten potwierdza eksperymentalnie wnioski oparte na przesłankach ogólnochemicznych. Znaczne zmiany zaobserwowano natomiast w lokalnym otoczeniu atomowym Zn, w zależności od rodzaju ligandu i pochodzenia materiału katalizatora. Część atomów Zn posiadała otoczenie atomowe takie jak w materiale wyjściowym i stanowiła prawdopodobnie frakcję wykazującą w pomiarach XRD porządek krystaliczny. W części amorficznej atom cynku posiadał sąsiadów zarówno azotowych jak i węglowych. Najbliższe atomy tlenu we wszystkich badanych katalizatorach zidentyfikowano w odległości 3.15 Å, a więc znacznie bliżej niż w materiale wyjściowym (4.50 Å). Tlen ten pochodzi prawdopodobnie z ligandu i tworzy z Zn znacznie silniejsze wiązanie niż tlen cząsteczki wody znajdujący się w materiale

wyjściowym. Badania EXAFS potwierdzają doświadczalnie model centrum aktywnego Zn zaproponowany w pracy [2].

Podziękowania
Badania częściowo dofinansowane z Projektu INNOTECH K2/IN2/21/181982/NCBR/12 (K-DMC) oraz z projektu europejskiego EAgLE (REGPOT-CT-2013-316014). Jarosław Janik jest *stypendystą* projektu „*Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadrę naukową województwa opolskiego"* współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

Literatura

[1] Chruściel, A., Hreczuch, W., Janik, J., Czaja, K., Dziubek, K., Flisak, Z., Swinarew, A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 6636−6646.
[2] I. Kim, J.-T. Ahn, Ch.-S. Ha, Ch.-S. Yang, I. Park, *Polymer* **2003**; 44, 3417

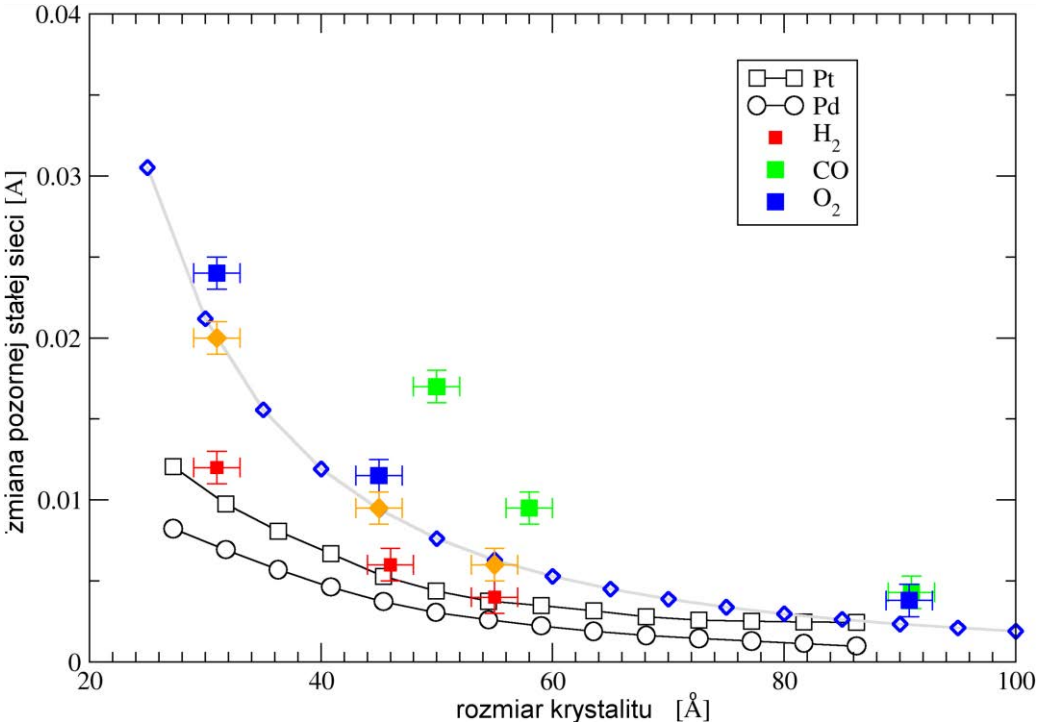
R-3

DYFRAKCJA NANOPROSZKOWA – NARZĘDZIE NAUKI O POWIERZCHNI W ŚRODOWISKU REAKCJI CHEMICZNEJ

Zbigniew Kaszkur

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

Atomy powierzchni nanokryształów dają znaczący wkład do ich obrazu dyfrakcyjnego. Zjawiska takie jak chemisorpcja gazów, wpływające na przesunięcia atomów powierzchniowych z węzłów idealnej sieci, powodują przesunięcia maksimów dyfrakcyjnych i zmianę ich natężenia. Takie efekty są mierzalne z dobrą dokładnością dla krystalitów o rozmiarach do 10 nm i mogą być interpretowane przy pomocy symulacji atomistycznych. Umożliwia to głębokie wniknięcie w ewolucję struktury powierzchni w trakcie procesów fizyko-chemicznych zachodzących w warunkach relatywnie wysokich ciśnień (np. 1 atm). Metodę pomiaru ewolucji struktury powierzchni i jego interpretacji zaproponowaliśmy i rozwijamy od ponad 10-ciu lat [1,2]. Obecny komunikat podsumowuje dawne, przedstawia nowe wyniki i perspektywy. W ostatnich latach udało się zaobserwować i zinterpretować rekonstrukcję powierzchni nanokryształów Pt zachodzącą w trakcie desorpcji wodoru [3]. Wyniki



Rys. 1. Zmiana położenia refleksu dyfrakcyjnego fcc przeliczona na zmianę pozornej stałej sieci (Apparent Lattice Parameter – ALP) w funkcji rozmiarów krystalitu. Obliczona wartość relaksacji powierzchniowej sieci (Pt, Pd) nałożona na wartości zmierzone – skutki chemisorpcji gazów pod ciśn. normalnym.

umożliwiły obecnie analizę efektów strukturalnych chemisorpcji szeregu gazów silnie oddziaływujących z powierzchnią Pt [4]. Prowadzi ona do ilościowego rozróżnienia

między efektami relaksacji powierzchni i efektami jej rekonstrukcji umożliwiając detekcję dyfrakcyjną tej ostatniej. Analiza ewolucji szeregu refleksów dyfrakcyjnych może dostarczyć informacji o anizotropii strukturalnej bądź anizotropowej ewolucji struktury w trakcie reakcji, np. związanej z nabudowywaniem pewnych ścian nanokryształów kosztem innych. Możliwa jest również analiza kinetyki i mechanizmu wzrostu. Zjawisko szybkiej koalescencji nanokryształów Pt w temp. 80°C w atmosferze NO zostało po raz pierwszy zaobserwowane i w ten sposób skorelowane z zachodzącą rekonstrukcją ich powierzchni. Zaproponowano mechanizm transportu powierzchniowego związany z cyklicznymi procesami rekonstrukcji i krystalicznego porządkowania powierzchni [5]. Metoda umożliwia również analizę słabszych oddziaływań gazów z powierzchnią np. złota.

Literatura

[1] Z. Kaszkur, *J.Appl.Cryst.*., **33** (2000) 87.
[2] Z. Kaszkur, *J.Appl.Cryst.*., **33** (2000) 1262.
[3] P. Rzeszotarski, Z. Kaszkur, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **11** (2009) 5416.
[4] Z.Kaszkur, P. Rzeszotarski, W. Juszczyk, *J.Appl.Cryst.*, submitted (2014).
[5] Z.Kaszkur, B. Mierzwa, W. Juszczyk, P. Rzeszotarski, D. Łomot, *RSC Adv.,***4** (2014) 14758.

R-4

KWAZIKRYSZTAŁY – OD WZROSTU MONOKRYSZTAŁÓW DO ROZWIĄZANIA I UDOKŁADNIENIA STRUKTURY

Paweł Kuczera[1,2], **Janusz Wolny**[1] **i Walter Steurer**[2]

[1]*Laboratory of Crystallography, ETH Zurich, Switzerland.*
[2]*Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków*

Kwazikryształy zostały odkryte przez Dana Shechtmana w 1982 r [1]. Za to odkrycie został on uhonorowany Nagrodą Nobla z Chemii w 2011 r. Kwazikryształy są niezwykłymi obiektami. Ich obrazy dyfrakcyjne składają się z ostrych pików braggowskich, co dowodzi ich uporządkowania dalekiego zasięgu. Z drugiej jednak strony obrazy te charakterysują się symetriami niezgodnymi z założeniami symetrii translacyjnej (np. osie dziesięciokrotne). Dlatego typ uporządkowania dalekiego zasięgu w kwazikryształach musi być inny niż w przypadku klasycznych periodycznych kryształów, a pojęcie komórki elementarnej przestaje dla nich obowiązywać. Odkrycie kwazikryształów doprowadziło do zmiany paradygmatu krystalografii i w konsekwencji do zmiany definicji kryształu.

Referat rozpocznę od zagadnień związanych z syntezą kwazikryształów dekagonalnych. Następnie skupię się na problemie zbrania odpowiednich danych dyfrakcyjnych. Kwazikryształy mają teoretycznie nieskończenie gęsty wzór dyfrakcyjny ale w rzeczywistości ilość danych możliwych do zmierzenia jest ograniczona. Postaram się wyjaśnić skąd biorą się zarowno nieskończona gęstość jak i eksperymentalne ograniczenia ilości zmierzonych pików. W dalszej części referatu skupię się na podstawach rozwiązania i usokładnienia struktury dekagonalncyh kwazikryształów. Wyjaśnię dlaczego analiza strukturalna kwazikryształów fundamentalnie różni się od analizy sktrukturalnej klasycznych kryształów. Następnie przedstawię ideę rozwiązania struktury w oparciu o algorytm „charge flipping" z wykorzystaniem programu SUPERFLIP [2]. Udokładnienie struktury można prowadzić zarówno w przestrzeni wielowymiarowej jak i w trójwymiarowej przestrzeni fizycznej [3]. Przedstawię oba podejścia i pokażę ich zalety oraz wady. Na koniec opowiem o wciąż otwartym problemie stabilizacji termodynamicznej kwazikryształów [4]. Referat zilustrowany będzie konkretnymi przykładami analizy strukturalnej dekagonalnych kwazikryształów z rodziny Al-Cu-*Me* (*Me* = Co, Rh, Ir) [5].

Literatura

[1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53** (1984) 1951
[2] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.*, **44** (2007) 134
[3] B. Kozakowski, J. Wolny, *Acta Cryst.* A, **66** (2010) 489
[4] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, *Acta Cryst.* B, **70** (2014) 306
[5] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, *Acta Cryst.* B, **68** (2012) 578

R-5

Na^+/K^+ EXCHANGE SWITCHES THE CATALYTIC APPARATUS OF POTASSIUM-DEPENDENT PLANT L-ASPARAGINASE

Magdalena Bejger[1], Barbara Imiolczyk[1], Damien Clavel[2], Miroslaw Gilski[1,2], Agnieszka Pajak[3], Frederic Marsolais[3] & Mariusz Jaskolski[1,2*]

[1] Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences; Noskowskiego 12/14, Poznan ,Poland
[2] Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University; Grunwaldzka 6, Poznan, Poland
[3] Agriculture and Agri-Food Canada, London, ON, Canada

Plant-type L-asparaginases, which are a subclass of the Ntn-hydrolase family, are divided into potassium-dependent and -independent enzymes, with different substrate preferences. While the K-independent enzymes have been already well characterized, there are no structural data for any of the members of the K-dependent group to illuminate the intriguing dependence of their catalytic mechanism on alkali metal cations. Here we present three crystal structures of a potassium-dependent plant-type L-asparaginase from *Phaseolus vulgaris* (PvAspG1) differing in the type of the associated alkali metal ions (K^+, Na^+ or both) and correlate their structural consequences with the enzyme activity. As all plant-type L-asparaginases, immature PvAspG1 is a homodimer of two protein chains, which both undergo autocatalytic cleavage to α and β subunits, thus creating the mature heterotetramer or a dimer of heterodimers $(\alpha\beta)_2$. The (αβ) subunits of PvAspG1 are folded similarly to the K-independent enzymes, with a sandwich of two β-sheets flanked on each side by a layer of helices. In addition to the "sodium loop" (here "stabilization loop") known from K-independent plant-type asparaginases, the K-dependent PvAspG1 enzyme contains another ("activation") alkali metal binding loop in subunit α (residues Val111-Ser118). The active site of PvAspG1 is located between these two metal-binding loops, and in immediate neighborhood of three residues, His117, Arg224 and Glu250, acting as a catalytic switch, which is a novel feature, identified in plant-type L-asparaginases for the first time. A comparison of the three PvAspG1 structures demonstrates how the metal ion bound in the activation loop influences its conformation, setting the catalytic switch to ON (when K^+ is coordinated) or OFF (when Na^+ is coordinated) to, respectively, allow or prevent anchoring of the reaction substrate/product in the active site. Moreover, we propose Ser118, the last residue of the activation loop, to be involved in the potassium-dependence mechanism. The PvAspG1 structures are discussed in comparison with K-independent L-asparaginases (LlA, EcAIII, hASNase3) [1,2] and with other Ntn-hydrolases (AGA, Tas1), as well as in the light of non-crystallographic studies.

Literatura

[1] K. Michalska, M. Jaskolski, *Acta Biochim. Polon.,* **53** (2006) 627-640.
[2] J. Nomme, Y. Su, M. Konrad, A. Lavie, *Biochemistry,* **51** (2012) 6816-6826.

R-6

BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW KRÓLICZEJ ALBUMINY SUROWICZEJ KRWI Z NIESTEROIDOWYMI LEKAMI PRZECIWZAPALNYMI

Kamil Zieliński, Anna Bujacz

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

Albumina surowicza krwi jest dobrze rozpuszczalnym, występującym naturalnie w osoczu białkiem. Znane jest ono jako uniwersalna cząsteczka transportowa, przenosząca m. in. hormony (np. tyroksyna) oraz produkty przemiany materii (np. hem, bilirubina). Wiązanie ligandów przez albuminę jest istotne w procesie dostarczania leku do miejsca działania, lub substancji toksycznych do miejsca ich wydalania. Większość miejsc wiążących w albuminach może oddziaływać z więcej niż jedną grupą ligandów, dlatego określenie relacji białko-ligand dla ssaczych albumin surowiczych krwi jest niezbędne dla zrozumienia złożonego charakteru tego białkowego przenośnika.

Dotychczas, poza ludzką albuminą surowiczą krwi (HSA, ang. *human serum albumin*), została również określona topologia miejsc wiążących dla wołowej (BSA, ang. *bovine serum albumin*), końskiej (ESA, ang. *equine serum albumin*) oraz króliczej (LSA, ang. *leporine serum albumin*) albuminy surowiczej krwi [1].

Prezentujemy struktury krystaliczne LSA w kompleksach z niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi: suprofenem, naproksenem oraz piroksykamem. Działanie wymienionych leków polega na obniżaniu poziomu prostaglandyn, które są odpowiedzialne za stan zapalny. Lek blokuje enzym produkujący prostaglandyny, cyklooksygenazę-2, zmniejszając jej stężenie i tym samym redukując dolegliwości chorobowe. Naproksen jest stosowany powszechnie w celu uśmierzenia bólu, jak również w trakcie leczenia stanów zapalnych tkanek miękkich, zapalenia mięśni, reumatyzmu, artretyzmu oraz osteoporozy. Suprofen redukuje ból oraz stan zapalny oka. Piroksykam jest stosowany w chorobie zwyrodnieniowej stawów oraz w reumatoidalnym zapaleniu stawów.

Struktura przestrzenna LSA w kompleksie z naproksenem została porównana ze strukturami krystalicznymi innych albumin zawierających ten ligand [2]. Porównanie struktur krystalicznych badanych kompleksów pozwoli określić różnice w sposobie wiązania tego samego ligandu przez albuminy z różnych organizmów. Struktury krystaliczne kompleksów LSA pozwolą stwierdzić, w których testach farmakologicznych oraz w których procedurach laboratoryjnych, wymienione białka mogą być efektywnie wykorzystane jako zamienniki HSA.

Praca zrealizowana w ramach grantu MNiSW nr NN405 363939.

Literatura

[1] A. Bujacz, *Acta Cryst.*, **D68** (2012) 1278.
[2] S. Lejon, J. F. Cramer, P. Nordberg, *Acta Cryst.*, **F64** (2008) 64.

R-7

CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF AVIDIN COMPLEXES WITH METALLOCENE BIOTIN DERIVATIVES

Paweł Strzelczyk, Grzegorz Bujacz

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

Avidin is a biotin binding protein and belongs to the structural superfamily of calycins. This protein has been the object of various biochemical investigations due to its unique biotin binding properties. It is one of the strongest interactions in nature ($K_d \approx 10^{-15}$ M). For this reason the avidin-biotin complex is extensively used in life sciences. Nowadays various biotin derivatives were synthesized to modulate the strength of the interaction or to obtain desired conjugates which are of increasing importance regarding their biological applications. The incorporation of the metallocene moiety into molecules of biological relevance may reveal new useful features and properties of these compounds.

We present two crystal structures of avidin, a protein from hen egg white, in the form of a complex with biotinylruthenocene (RuBiot) [1] and 6-(6-biotinamidohexanamido)hexanoylferrocene (Fc2hexBiot) [2].

Crystals of the complexes were obtained by the hanging-drop vapor-diffusion method. X-ray diffraction data were collected on the 14.2 beam line at the BESSY synchrotron in Berlin (Fc2hexBiot) and the X-13 beam line at the DESY synchrotron in Hamburg (RuBiot), and were processed to resolution of 2.0 Å and 2.6 Å, respectively. The crystals of the avidin-Fc2hexBiot complex belong to the orthorhombic space group $P2_12_12$, with two protein molecules in the asymmetric unit. In the case of the avidin-biotinylruthenocene complex, crystals belong to a tetragonal system in the space group $P4_22_12$ and the asymmetric unit contains a single monomer of avidin.

We have determined the three dimensional X-ray structures of avidin complexes with ligands. Avidin is organized in an eight-stranded antiparallel β-barrel, characterized by the conventional right-handed twist. The barrel provides a well-defined cavity for metallocene biotin derivative binding, which is roughly oriented along the barrel axis.

Knowledge of the three-dimensional structures of the avidin complexes with different biotin derivatives allows to compare their binding properties at the atomic level. The presented crystal structures show that the interactions of avidin with different biotin derivatives are similar to those observed in the avidin-biotin complex. However, a few significant differences are visible what is connected with the structural constitution of ligand and the L3-4 loop conformation change.

References

[1] P. Strzelczyk, A Bujacz, D. Plażuk, J. Zakrzewski, G. Bujacz, Chem. Biol. Interact. **204** (2013) 6-12.
[2] D. Plażuk, J. Zakrzewski, M. Salmain, A. Błauż, B. Rychlik, P. Strzelczyk, A. Bujacz, G. Bujacz, Organometallics **32** (2013) 5774-5783.

R-8

BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE CZĄSTECZEK RNA ZAWIERAJĄCYCH PATOGENNE POWTÓRZENIA TYPU CNG

Agnieszka Kiliszek i Wojciech Rypniewski

Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademii Nauk, Poznań, Polska

Powtórzenia trójnukleotydowe (TNR; ang. *Trinucleotide repeats*) należą do klasy sekwencji mikrosatelitarnych występujących licznie w regionach międzygenowych, jak i w genach, włączając w to otwarte ramki odczytu (1). Jedną z podklas TNR stanowią powtórzenia typu CNG (N oznacza jedną z czterech dowolnych reszt nukleotydowych), które są nadreprezentowane w genach, sugerując ich rolę regulatorową bądź źródło zmian ewolucyjnych (2). Ich charakterystyczną cechą jest zmienność liczby powtarzających się jednostek CNG pomiędzy osobnikami. Niekiedy liczba powtórzeń może ulec nadmiernemu zwielokrotnieniu. Wówczas sekwencje te stają się niestabilne co prowadzi do rozwoju różnych chorób neurodegeneracyjnych, znanych jako TREDs (ang. *Trinucleotide Repeat Expansion Disorders*). Z powtórzeniami CNG związanych jest piętnaście różnych chorób, m.in. dystrofia miotoniczna (DM), choroba Huntingtona, różne ataksje rdzeniowo-móżdżkowe (SCA) czy opóźnienie umysłowe związane z łamliwością chromosomu X (FXS) (3).

Obecnie postuluje się istnienie dwóch głównych faktorów odpowiedzialnych za rozwój choroby: mRNA i/lub białko, powstające ze zmutowanego genu (4). Patomechanizm związany z RNA jest oparty na obserwacji, że długie ciągi powtórzeń CNG są transkrybowane i zawarte w mRNA. Zwijają się one w struktury długich spinek, których znaczną część stanowi trzon zbudowany z par N-N otoczonych parami G-C i C-G (5). Ich właściwości toksyczne polegają na nadmiernym wiązaniu czynników białkowych niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania komórki (6).

Celem naszych badań było określenie struktur przestrzennych powtórzeń typu CNG. W badaniach zostały użyte cząsteczki RNA zawierające 2–3 powtórzenia CNG. Oligomery te tworzyły dupleksy stanowiące fragment trzonu struktury typu spinki obecnej w patogennych mRNA. Otrzymaliśmy modele krystaliczne wszystkich czterech rodzajów powtórzeń: CAG, CCG, CGG i CUG (7-10).

W niniejszej prezentacji podsumujemy wyniki naszych badań. Zaprezentujemy wspólne, jak i unikalne cechy powtórzeń CNG obejmujące takie aspekty jak: sposób parowania się niestandardowych par typu N-N, wpływ par typu N-N na globalną strukturę RNA, oddziaływania pomiędzy RNA a cząsteczkami rozpuszczalnika, oddziaływania warstwowe, rozkład potencjału elektrostatycznego oraz potencjał do oddziaływań z ligandami.

Finansowanie: Narodowe Centrum Nauki, UMO-2011/01/B/NZ1/04429

Literatura

[1] P. Kozlowski, M. de Mezer, W. Krzyzosiak, *Nucleic Acids Res.*, **38** (2010) 4027.
[2] Y. Lin, i J.H. Wilson, *Cell Cycle*, **10** (2011) 611.
[3] S. M. Mirkin, *Nature*, **447** (2007) 932.
[4] D. L. Nelson, H. T. Orr, S. T. Warren, *Neuron*, **77** (2013) 825
[5] K Sobczak, M. de Mezer, G. Michlewski, J. Krol, W. Krzyzosiak, *Nucleic Acids Res*, **31** (2003) 5469
[6] G. V. Echeverria, T. A. Cooper, *Brain Res*., **1462** (2012) 100

[7] A. Kiliszek, R. Kierzek, W. Krzyżosiak, W. Rypniewski, *Nucleic Acids Res.*, **37** (2009) 4149
[8] A. Kiliszek, R. Kierzek, W. Krzyżosiak, W. Rypniewski, *Nucleic Acids Res.*, **38** (2010) 8370
[9] A. Kiliszek, R. Kierzek, W. Krzyżosiak, W. Rypniewski, *Nucleic Acids Res.*, **39** (2011) 7308
[10] A. Kiliszek, R. Kierzek, W. Krzyżosiak, W. Rypniewski, *Nucleic Acids Res.*, **40** (2012) 8155

R-9

GRAMICIDIN COMPLEXES IN CRYSTAL STATE. LEFT- OR RIGHT-HANDED DOUBLE HELICES?

Andrzej Olczak

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

Molecules of gramicidin reveal high diversity of conformations and many possibilities of aggregation. Fourteen crystal structures of linear gramicidin has been deposited in the PDB so far. In all of them double helices are formed as basic structural motifs, which occur mainly in two different variants: (i) tight, left-handed double helix and (ii) right-handed double helix with channel lumen large enough to accommodate monovalent ions such as Na^+, K^+, Rb^+ or Cs^+. Two structures deposited in Protein Data Bank with codes 1C4D and 1GMK [1, 2] do not fit into this classification. They are built of **left**-handed double helices with K^+ or Cs^+ ions inside the pores. There exists, however, serious controversy over the correctness of these structures [3]. They are almost identical in terms of unit cell parameters with other gramicidin complexes (RbCl (1W5U), KI (2IZQ), NaI (3L8L) and CsCl (1AV2)), which all are the right-handed ones. The question arises whether it is possible that some kind of mistake could lead to the wrong determination of the handness of the gramicidin helix. Following the works of Matthews [4] and Wang *et al.* [5] and using a SAD method for phasing we show (for diffraction data of gramicidin D:CsCl complex which contains right-handed helices), that simultanous change of signs of Bijvoet differences and change of the handness of constallation of anomalous scatterers leads to the left-handed helices (Fig. 1).

A (right-handed) **B** (left-handed)

Figure 1: Gramicidin C_α backbone automatically traced (ARP/wARP) from electron density obtained from SAD phase determination (SHARP) for: (**A**) – correct arrangement of anomalous scatterers and correct Bijvoet differences; (**B**) – inverted anomalous scatterers substructure and changed signs of the Bijvoet differences.

References

[1] B.A. Wallace, W.A. Hendrickson, K. Ravikumar, *Acta Cryst.* (1990), B**46**, 440-446
[2] D.A. Doyle, B.A. Wallace, *J. Mol. Biol.* (1997), **266**, 963-977
[3] B. M. Burkhart, N. Li, D. A. Langs, W. A. Pangborn, W. L. Duax, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (1998), **95**, 12950-12955
[4] B.W. Matthews, *Protein Sci.* (2007), **16**, 1013-1016
[5] J. Wang, A. Wlodawer, Z. Dauter, *Acta Cryst.* (2007), D**63**, 751-758

R-10

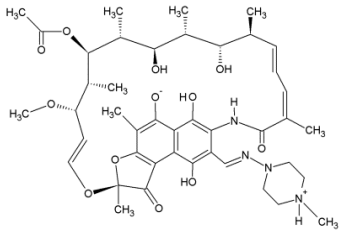
STRUKTURA I PROCES ROZKŁADU SOLWATOWANYCH FORM RIFAMPICYNY

Barbara Wicher[a,b] **i Maria Gdaniec**[a]

a) Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 60-780 Poznań
b) Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, 60-780 Poznań

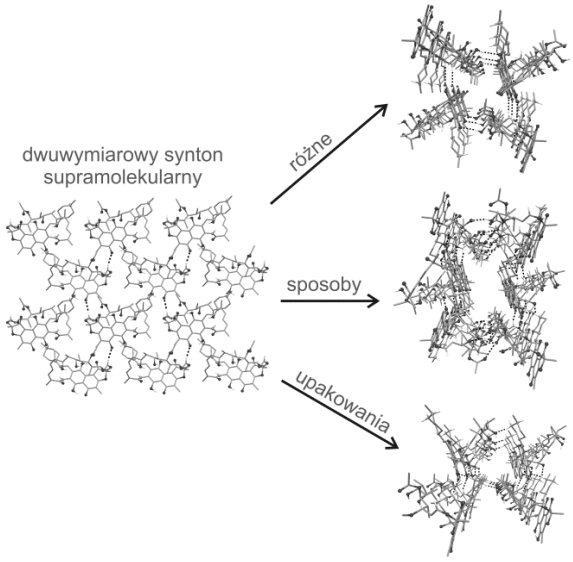
Rifampicyna (RIF) jest antybiotykiem, który do medycyny jako lek przeciwko gruźlicy został wprowadzony w 1968 roku. RIF jest chemicznie nietrwała oraz wykazuje słabą rozpuszczalność w wodzie. Występuje w postaci dwóch form polimorficznych (I i II) oraz licznych form solwatowanych [1-2]. Przeprowadzone badania wskazują również, że w środowisku rozpuszczalników protycznych RIF z formy fenolowej przekształcona zostaje w formę fenolanową [3]. W postaci krystalicznej znany jest pentahydrat RIF [4-5] oraz cztery inne formy solwatowane [3-6].

W ramach badań nad RIF otrzymano jej 15 form solwatowanych i określono dla nich struktury krystaliczne. W środowisku wzrostu kryształów zawsze obecne były cząsteczki wody, stąd niezależnie od składu solwatów **1-15** RIF występuje w nich w postaci fenolanowej (Schemat 1).



1. RIF/H_2O
2. RIF/H_2O/METANOL
3. RIF/H_2O/ETANOL
4. RIF/H_2O/1-PROPANOL
5. RIF/H_2O/2-PROPANOL
6., 7.RIF/H_2O/PROPANON
8. RIF/H_2O/1-BUTANOL
9. RIF/H_2O/2-BUTANOL
10. RIF/BUTANON
11. RIF/H_2O/DMSO
12. RIF/H_2O/2-PENTANOL
13. RIF/H_2O/3-PENTANOL
14. RIF/H_2O/1-PENTANOL
15. RIF/H_2O/1-HEKSANOL

Schemat 1.



Rys. 1. Różne sposoby ułożenia warstw RIF.

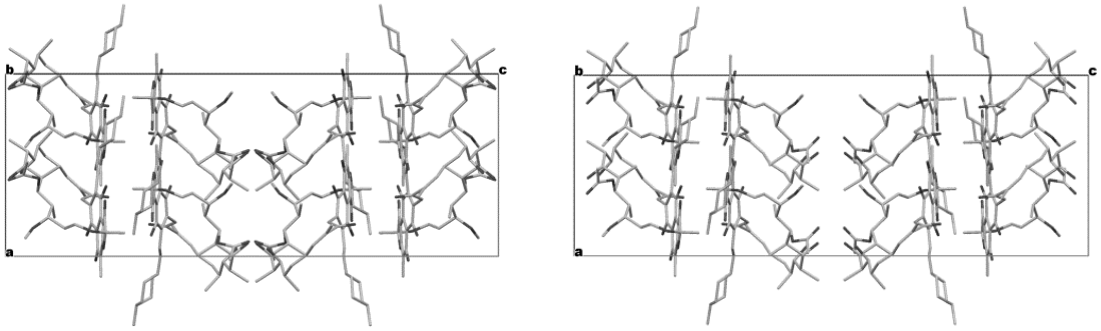
Podstawowym elementem strukturalnym dla kryształów **1–13** są polarne warstwy cząsteczek RIF, które w głównej mierze tworzone są nie w oparciu o wiązania wodorowe lecz przez słabe oddziaływania typu van der Waalsa (Rys. 1). Parametry sieci dwuwymiarowej takiej warstwy wynoszą a≈14 Å , b≈17,5 Å , γ=90° i symetria warstwy należy do grupy warstwowej $p12_11$, co wskazuje na warstwy gęsto upakowane.

Decydujący wpływ na typ struktury trójwymiarowej tworzonej przez te warstwy mają wymagania przestrzenne rozpuszczalników wbudowanych w kryształ. Warstwy mogą ułożyć się w taki sposób, że ich osie polarne będą ułożone równolegle lub antyrównolegle lub/oraz mogą nastąpić przesunięcia pomiędzy poszczególnymi

agregatami. W ten sposób regulowana jest wielkość i kształt kanałów tworzonych pomiędzy warstwami, co jest swoistą odpowiedzią na rodzaj wbudowanego w kryształ rozpuszczalnika.

Odmienny sposób asocjacji cząsteczek RIF występuje w solwatach **14** i **15**. Cząsteczki RIF połączone zostają w dimery poprzez wiązania typu N-H···O, których ułożenie w krysztale powoduje powstanie systemu skomplikowanych kanałów wypełnionych cząsteczkami rozpuszczalników. Podobnie jak w solwatach **1-13,** różnice w budowie kryształów **14** i **15** wynikają z dopasowania ułożenia cząsteczek RIF do wymagań przestrzennych cząsteczek rozpuszczalnika (Rys. 2).

Przeprowadzono także badania rozkładu niektórych form solwatowanych RIF. Produktem tego procesu jest forma polimorficzna II, w której RIF występuje w formie fenolanowej.



a) b)

Rys. 2. Upakowanie cząsteczek RIF w kryształach: a) **14** oraz b) **15**.

Literatura

[1] G. Pelizza, M. Nebuloni, P. Ferrari, G. G. Gallo, *Il Farmaco* **32** (1977) 471.
[2] S. Q. Henwood, W. Liebenberg, L. R. Tiedt, A. P. Lötter, M. M. de Villiers, *Drug Dev. Ind. Pharm.* **27** (2001) 1017.
[3] K. Pyta, P. Przybylski, B. Wicher, M. Gdaniec, J. Stefańska, *Org. Biomol. Chem*., **10** (2012) 2385.
[4] M. Gadret, M. Goursolle, J.M. Leger, J.C. Colleter, *Acta Cryst.,* B**31** (1975) 1454.
[5] B. Wicher, K. Pyta, P. Przybylski, E. Tykarska, M. Gdaniec, *Acta Cryst*. **C68** (2012) o209.
[6] M. M. de Villiers, M. R. Caira, J. Li, S. J. Strydom, S. A. Bourne, W. Liebenberg, *Mol. Pharmaceutics*, **8** (2011) 877.

R-11

UDOKŁADNIENIE METODĄ ATOMÓW HIRSHFELDA (HAR) W MODELOWANIU SILNYCH WIĄZAŃ WODOROWYCH NA PODSTAWIE WYSOKOROZDZIELCZYCH DANYCH RENTGENOWSKICH

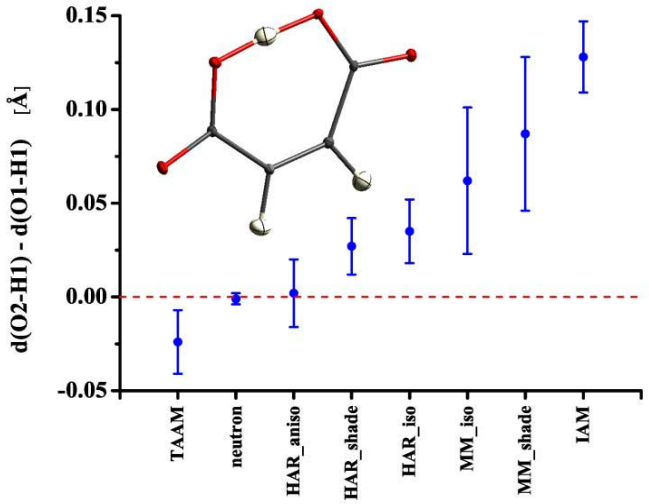
Magdalena Woińska*, Simon Grabowsky, Dylan Jayatilaka, Mark A. Spackman, Alison J. Edwards, Paulina M. Dominiak, Krzysztof Woźniak, Eiji Nishibori, Kunihisa Sugimoto

**Pracownia Krystalochemii, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa, mwoinska@chem.uw.edu.pl*

Dyfrakcja promieniowania neutronowego pozwala ustalić pozycje i opisać drgania termiczne atomów wodoru w kryształach z większą dokładnością, niż dyfrakcja promieni X. Jednak ze względu na ograniczenia związane z wykonywaniem pomiarów neutronowych wyznaczanie położeń atomów wodoru na podstawie danych rentgenowskich jest ważnym zagadnienie we współczesnej krystalografii. Opracowane dotychczas metody analizy pomiarów rentgenowskich pod kątem opisu atomów wodoru do pewnego stopnia wykorzystują wyniki eksperymentów neutronowych. Szeroko stosowanym podejściem jest przesunięcie atomów wodoru do pozycji wynikających z uśrednionych długości wiązań uzyskanych na podstawie pomiarów neutronowych [1]. Podobnie, parametry opisujące anizotropowe drgania termiczne (ADPs) atomów wodoru mogą być oszacowane dzięki odniesieniu do podobnych struktur z pomiarów neutronowych (np. SHADE [2]). Połączenie tych metod jest stosowane do opisu geometrii molekuł zawierających wiązania wodorowe o różnej sile [3], jednak w przypadku szczególnie silnych i nietypowych wiązań wodorowych, charakteryzujących się wydłużonymi odległościami donor-wodór, metody oparte na wykorzystaniu uśrednionych odległości z pomiarów neutronowych mogą prowadzić do nieprawidłowej geometrii. Prezentowane w tej pracy udokładnienie metodą atomów Hirshfelda (HAR) [4] jest techniką umożliwiającą udokładnienie pozycji i parametrów drgań termicznych atomów wodoru bez konieczności narzucania więzów, oraz pozwalającą na uzyskanie bardziej elastycznego modelu gęstości elektronowej, niż w przypadku innych metod, takich jak udokładnienie multipolowe (MM) przy użyciu modelu Hansena-Coppensa [5] lub też model przenaszalnych asferycznych pseudoatomów (TAAM) [6].

Wodoromaleinian L-fenyloalaniny jest związkiem tworzącym różne typy wiązań wodorowych, m.in. silne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe O - H···O obecne w anionie wodoromaleinianowym. Wiązanie to, zgodnie z wynikami przeprowadzonych pomiarów neutronowych (T = 12 K), jest symetryczne, dlatego też modelowanie jego geometrii na podstawie danych rentgenowskich stanowi wyzwanie. Celem przedstawionych badań była ocena trzech metod krystalograficznych (HAR, MM i TAAM) zastosowanych do udokładniania wysokorozdzielczych niskotemperaturowych (T = 25 K) danych rentgenowskich, porównanie ich z modelem niezależnych atomów (IAM) oraz z wynikami pomiarów neutronowych. W przypadku udokładnień opartych na modelu multipolowym parametry multipolowe są udokładniane (MM), lub też ich wartości zostają otrzymane na podstawie obliczeń teoretycznych (TAAM). Oprócz wyznaczenia pozycji i elipsoid drgań termicznych dla atomów wodoru obecnych w

strukturze ważnym aspektem przeprowadzonych badań jest rekonstrukcja gęstości elektronowej.



Rys. 1. Różnica długości wiązań O-H w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym otrzymana na podstawie różnych typów udokładnień wraz z oszacowanymi niepewnościami.

Metody oparte na modelu multipolowym wymagają nałożenia więzów na udokładniane parametry multipolowe, zaś atomy wodoru (z wyjątkiem atomu w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym, którego pozycja we wszystkich przypadkach była udokładniana) muszą być przesunięte do średnich odległości neutronowych. HAR natomiast pozwala na uzyskanie długości wiązań H-X bliskich długościom neutronowym jedynie na podstawie udokładnienia danych rentgenowskich. HAR umożliwia również modelowanie elipsoid drgań termicznych atomów wodoru – ich jakość odbiega wprawdzie od jakości metod takich jak SHADE, jednakże nie wykazuje negatywnego wpływu na otrzymane długości wiązań H-X. Co więcej, pozycja wodoru w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym jest najbardziej zgodna z danymi neutronowymi właśnie w przypadku metody HAR z anizotropowo udokładnianymi atomami wodoru (**HAR_aniso**, jedyna symetryczna pozycja wśród wykonanych udokładnień, **Rys. 1.**). Metoda HAR połączona z izotropowym udokładnieniem atomów wodoru lub wykorzystaniem serwera SHADE skutkuje nieco asymetryczną pozycją rozważanego atomu wodoru, porównywalną z metodą TAAM. Wynikiem udokładnienia mutlipolowego (MM) jest zarówno jeszcze większa asymetria omawianego wiązania wodorowego, jak i mniejsza precyzja wyznaczonych długości wiązań. Wszystkie wykonane udokładnienia pozwalają na uzyskanie poprawnego modelu gęstości elektronowej, jednakże w przypadku metody HAR jakość modelu jest najlepsza, o czym świadczy analiza map gęstości residualnej i deformacyjnej.

Literatura

[1] (a) Allen, F. H., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (2006). *International Tables for Crystallography*, vol. C. Chester: International Union of Crystallography, 1st ed. (b) Allen, F. H. & Bruno, I. J. (2010). *Acta Cryst.* B**66**, 380–386.
[2] Madsen, A. O. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 757–758.
[3] A. A. Hoser, , P. M. Dominiak, K. Woźniak, *Acta Cryst.* A**65** (2009) 300–311.
[4] D. Jayatilaka, B. Dittrich, *Acta Cryst.* A**64** (2008) 383–393.
[5] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst.* A**34** (1978) 909–921.
[6] Zarychta, B., Pichon-Pesme, V., Guillot, B., Lecomte, C. & Jelsch, C. *Acta Cryst.* A**63** (2007) 108–125.

R-12

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

Steffen Sandner

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

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

A variety of measurement setups with respect to goniometers, diffraction geometries, detectors, X-ray sources and sample environments will be presented, and both Single Crystal XRD and Powder XRD applications will be exemplified.

Additionally, recent advances in detector technology will be highlighted and the tangible benefits for the scientists will be made transparent, e.g. gaining measurement speed, improving data quality and acceptance of samples with complex crystallinity.

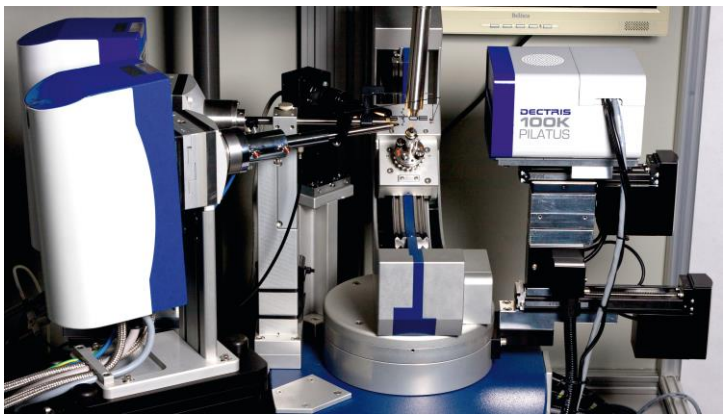
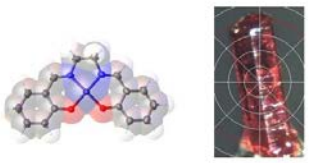


Figure 1. Single Crystal Diffractometer STOE STADI VARI with micro-focus sources and hybrid pixel area detector.

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

R-12

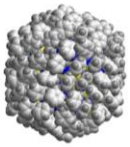
- Very fast measurements:



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

Figure 3. Single crystal application: Very fast measurements.

- Big lattice cells:



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

2064 atoms

V = 57 771 Å³

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

Figure 4. Single crystal application: Big cluster compounds.

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

R-13

ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

Mathias Meyer and Marcus J. Winter

Agilent Technologies, Wrocław and Yarnton, Oxfordshire, U.K.
e-mail: mathias.meyer@agilent.com and 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 adaptation of graded focussing /monochromating X-ray mirrors to 'conventional' fine focus X-ray sources - to achieve the high brilliance Enhance Ultra (Cu) X-ray source.

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

In parallel with X-ray source breakthroughs, CCD area detector technology has been considerably improved: for instance with the latest Eos S2 and Atlas S2 CCD detectors. These detectors have very high gains (- most importantly coupled with extremely low dark current, or background, and minimised read-out noise) and also include 'Smart Sensitivity' ('S2') control. This is the option for automated detector amplification settings and variable 'binning' modes, combined with faster readout. These features all contribute to achieving significant further improvements in the final data quality. Accordingly, the advantages of the Eos S2 and Atlas S2 CCD area detectors over the alternative integrating CMOS technology are yet further increased with the 'Smart Sensitivity' advance.

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

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

R-14

NOWE PROPOZYCJE FIRMY RIGAKU

Tadeusz Glenc

Testchem, ul. Niepodległości 82d, 44-370 Pszów, Polska
www.testchem.eu

Przedstawiono najnowsze informacje dotyczące dyfraktometrów proszkowych i monokrystalicznych oferowanych przez firmę **Rigaku** (Japonia), ze szczególnym uwzględnieniem nowych detektorów.

Detektor **Pilatus200** zastosowany do dyfrakcji monokrystalicznej jest krokiem milowym w kierunku skrócenia czasu pomiarowego oraz uzyskania doskonałych wyników. W porównaniu z detektorami stosowanymi do tej pory jest również rozwiązaniem o niskich kosztach eksploatacji, z długim czasem użytkowania.

Kolejnym nowym rozwiązaniem jest detektor **HyPix-3000** przeznaczony do dyfrakcji proszkowej oraz do badań cienkich warstw. W kombinacji z dyfraktometrem **SmartLab** z 9 kW obrotową anodą nadaje się doskonale do badań tekstury, szybkich zmian fazowych w kombinacji z DSC oraz do klasycznych zastosowań. HyPix-3000 jest detektorem dwuwymiarowym o wymiarze piksela $100 \times 100\ \mu m^2$ i taką samą rozdzielczością. Bezpośredni pomiar promieniowania rentgenowskiego, bez luminoforów i światłowodów zapewnia brak efektu „rozlewania" się widma na sąsiednie piksele (point spread function). Bardzo duża powierzchnia pomiarowa detektora $38.5 \times 77.5\ mm^2$ oraz bardzo krótki czas martwy, 3.7 ms, to mocne punkty detektora.

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

R-15

UPGRADING HOME-LAB X-RAY DIFFRACTOMETERS WITH INCOATEC´S UNIQUE MICROFOCUS SOURCE

A. Beerlink, J. Graf, J. Wiesmann, C. Michaelsen

Incoatec GmbH, Max-Planck-Strasse 2, 21502 Geesthacht, Germany
e-mail: sales@incoatec.de

Modern microfocus X-ray sources define the state-of-the-art for a broad spectrum of applications in home laboratories, such as protein and small molecule crystallography, and small-angle scattering. These sources are combined with multilayer Montel optics to image the source spot onto the sample. These optics provide a parallel or focused monochromatic X-ray beam, magnified to a suitable size.

Low power sealed microfocus sources, such as Incoatec's IμS represent an attractive alternative to rotating anodes, with a significant reduction in cost and maintenance. Power loads of a few kW/mm^2 in anode spot sizes below 50 μm deliver a compact brilliant beam. For example, the IμS^{HighBrilliance} delivers more than 1010 photons/s/mm^2 with spot sizes in the 100 μm range. It is available for Cu, Mo, Ag, Cr and Co anodes. Since the launch in 2006 nearly 500 IμS systems are now in operation worldwide for a large variety of applications in biology, chemistry, physics and material science.

Are you tired of getting spare parts for an ancient rotating anode or is your detector performance only limited by your beam delivery system that lacks intensity?

We will demonstrate how to bring former high end diffractometers back to a superb performance for cutting edge science after an upgrade with a high performance IμS source. Incoatec ensures full software and safety integration, and an installation hand in hand with your local service responsible, providing a constant service support from your partners on site.

In addition to all Bruker or Nonius systems, Incoatec also offers integrations into a wide range of instruments from Rigaku, Marresearch, or STOE, also with Dectris or Huber components.

R-16

ZASTOSOWANIE DYFRAKCJI ELEKTRONÓW Z PRECESJĄ WIĄZKI DO BADANIA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ NANOOBIEKTÓW

Maciej Zubko, Krystian Prusik, Danuta Stróż, Joanna Wspaniała-Rak

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach,
ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów
e-mail: maciej.zubko@us.edu.pl

Transmisyjna mikroskopia elektronowa jest jedną z niewielu technik pomiarowych pozwalających na uzyskanie bezpośredniej informacji z nanometrycznych obszarów badanych materiałów. Zastosowanie w nowoczesnych transmisyjnych mikroskopach elektronowych korektorów aberracji sferycznej i chromatycznej pozwala na obrazowanie struktur krystalicznych z rozdzielczością nawet poniżej 0,8 Å. Jednakże to metody dyfrakcyjne dostarczają najwięcej informacji o strukturze materiałów. Dyfrakcja rentgenowska na monokryształach jest już rutynową metodą pozwalającą określić strukturę krystaliczną nieznanych, nawet bardzo złożonych, materiałów. Dyfrakcja elektronów, w porównaniu do dyfrakcji promieni rentgenowskich, ma szereg zalet m.in. może być wykorzystywana do badania obiektów o nanometrycznych rozmiarach. Ponadto, oddziaływanie wiązki elektronowej z materią jest 10^2 10^3 razy silniejsze niż w przypadku promieniowania rentgenowskiego dlatego też możliwa jest obserwacja subtelnych efektów dyfrakcyjnych. Niemniej jednak, z powodu występowania efektów dynamicznych natężenia refleksów braggowskich wyznaczone z konwencjonalnych obrazów dyfrakcyjnych (elektronogramów) np. techniką SAED (*ang.* **S**elected **A**rea **E**lectron **D**iffraction) nie mogą być stosowane do rozwiązywania struktury krystalicznej.

Precesja wiązki elektronowej (*ang.* **P**recession **E**lectron **D**iffraction - **PED**) zaproponowana w 1994 roku przez Vincenta i Midgley'a do rozwiązywania struktur krystalicznych *ab-initio* [1] jest nową techniką pomiarową cieszącą się coraz większym zainteresowaniem. W technice PED odchylana pod określonym kątem wiązka elektronów ulega precesji po obwiedni stożka, a następnie po przejściu przez próbkę, wiązki dyfrakcyjne są odchylane z powrotem w stronę osi optycznej mikroskopu. Elektronogramy uzyskane przy wykorzystaniu metody PED zawierają zwykle więcej refleksów braggowskich niż obrazy zebrane bez precesji wiązki konwencjonalną techniką SAED. Co więcej, natężenie refleksów braggowskich jest integrowane z określonej objętości przestrzeni odwrotnej. Dane uzyskiwane metodą PED są bardziej kompletne, a z uwagi na znaczną redukcję efektów dynamicznych, natężenia refleksów braggowskich mogą być opisywane zgodnie z kinematyczną teorią dyfrakcji [2]. Dlatego też, obecnie zastosowanie metody precesji wiązki elektronowej umożliwia poznanie struktury obiektów nanokrystalicznych, podczas gdy do rozwiązywania struktury krystalicznej metodami rentgenowskimi konieczne są kryształy o rozmiarach co najmniej mikrometrycznych.

Pomiary wykonuje się zwykle poprzez obrót próbki wokół arbitralnej osi krystalograficznej z zadanym krokiem i rejestrację kolejnych obrazów dyfrakcyjnych. Maksymalny dostępny kąt obrotu próbki zależy od specyfikacji używanego mikroskopu elektronowego oraz od rodzaju uchwytu na próbkę. Dla kryształów należących do

wysokosymetrycznych układów krystalograficznych zakres kąta obrotu ±30º może być wystarczający do uzyskania kompletności danych rzędu 100% przy rozdzielczości lepszej niż 0,8 Å. [3]. Palatinus *et al.* wykazali, że wykorzystując dane dyfrakcyjne zarejestrowane za pomocą metody PED oraz stosując obliczenia dynamiczne przy udokładnianiu struktur, można uzyskać czynniki zgodności porównywalne z tymi otrzymywanymi metodami rentgenowskimi [4].

Dzięki zastosowaniu techniki PED możliwe jest także prowadzenia analizy orientacji krystalograficznej i fazowej w skali *nano* [5]. Pomiary te dają wyniki komplementarne do tych uzyskiwanych metodą dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (**E**lectron **B**ack**S**catter **D**iffraction - **EBSD**) stosowaną w skaningowych mikroskopach elektronowych. W przypadku EBSD identyfikacja fazowa oraz orientacji krystalograficznej oparta jest na analizie linii Kikuchiego [6], a w przypadku metody PED, w transmisyjnym mikroskopie elektronowym, wykorzystuje się elektronogramy punktowe. Z wybranego obszaru zbierany jest szereg obrazów dyfrakcyjnych powstających podczas skanowania obszaru próbki z zadanym krokiem wiązką elektronową. Następnie na tej podstawie następuje przyporządkowanie fazy oraz orientacji krystalograficznej w badanym punkcie. Dzięki zastosowaniu precesji wiązki elektronowej obrazy dyfrakcyjne są bardziej kompletne oraz natężenia refleksów braggowskich są bardziej kinematyczne, co pozawala bardziej precyzyjne określenie orientacji krystalograficznej.

Literatura

[1] R. Vincent, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy,* **53** (1994) 271.
[2] P. Oleynikov, S. Hovmoller, X. D. Zou, *Ultramicroscopy*, **107** (2007) 523.
[3] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. T. Otten, D. Hubert, *Ultramicroscopy*, **107** (2007) 507.
[4] L. Palatinus, D. Jacob, P. Cuvillier, M. Klementova, W. Sinkler, L.D. Marks, *Acta Crystallographica Section A,* **69** (2013) 171.
[5] E.F. Rauch, J. Portillo, S. Nicolopoulos, D. Bultreys, S. Rouvimov, P. Moeck, *Zeitschrift für Kristallographie*, **225** (2010) 103.
[6] M.Faryna, „*Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych. Elementy teorii i praktyki*" Wydawnictwo AGH **2012** ISBN 978-83-7464-500-3.

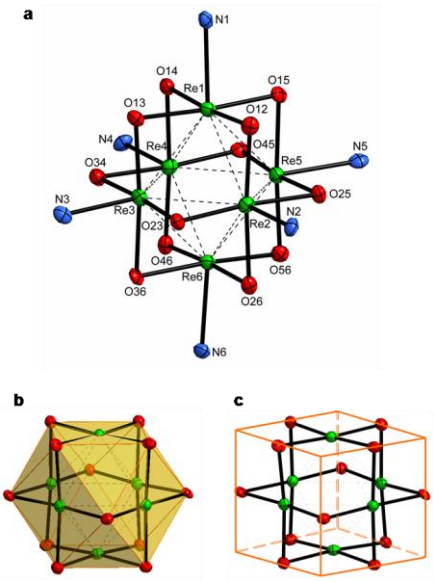
R-17

SZEŚCIORDZENIOWE OKSYDOKOMPLEKSY RENU O GEOMETRII KUBOOKTAEDRU

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

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

Kontynuując badania nad nowej klasy sześciordzeniowymi oksydokompleksami renu [1], zbadaliśmy, że bromek i chlorek renu(III) ulegają takim samym reakcjom w obecności amin aromatycznych, jak jodek renu(III), prowadząc do tworzenia klasterów o ogólnym wzorze $[Re_6(\mu\text{-}O)_{12}L_6]X$ {L = py, 3-Mepy (3-metylopirydyna), 4-Mepy (4-metylopirydyna); X = Cl^-, Br^-, I^-, ReO_4^-, BPh_4^-}. Odkryte klastery są pierwszymi kompleksami sześciordzeniowymi renu zawierającymi dwanaście mostkowych ligandów. Są to również pierwsze klastery renu zawierające atomy Re ulokowane w narożach oktaedru, mostkowane jedynie atomami O, tworząc kubooktaedryczny rdzeń $\{Re_6(\mu\text{-}O)_{12}\}^n$ (n = 0, +1). Związki te otrzymano na drodze prostych, jednoetapowych reakcji. Tym samym zaproponowaliśmy nowe podejście syntetyczne w otrzymywaniu wielordzeniowych kompleksów renu w łagodnych warunkach. Analizując parametry geometryczne klasterów w kryształach, można zauważyć, że geometrie poliedrów Re_6 w badanych kompleksach nieco odbiegają od symetrii O_h, co więcej, obserwowana jest asymetria mostków Re–O–Re, a zatem deformacja od topologii idealnego kubooktaedru.



Rys. 1. Struktura kationu kompleksowego dla klasteru o symetrii C_1. **(a)** Geometria poliedru $Re_6(\mu\text{-}O)_{12}N_6$. Dla przejrzystości rysunku usunięto atomy węgla i wodoru; **(b)** Kubooktaedr rozpięty na atomach tlenu, w który wpisany jest oktaedr Re_6; **(c)** Rdzeń klasteru przedstawiony jako sześcian bez naroży.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki grant UMO-2011/03/N/ST5/04844

Literatura

[1] M. S. Krawczyk, M. K. Krawczyk, M. Siczek, T. Lis, *Inorg. Chem.* (2014) – praca przyjęta do druku

R-18

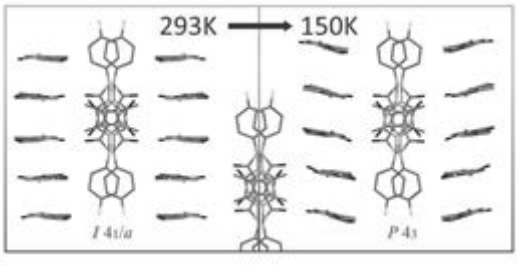
POLIMORFIZM POCHODNEJ *N*-TLENKI 1*H*-IMIDAZOLU

Marlena Łukomska[1], Agnieszka Rybarczyk-Pirek[1], Krzysztof Ejsmont[2], Marcin Palusiak[1]

[1]Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
[2]Katedra Krystalografii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Od blisko pół wieku *N*-tlenek 1*H*-imidazolu jest uznawany za łatwodostępny i niezwykle użyteczny prekursor w syntezie organicznej, w tym w syntezie związków biologicznie czynnych [1,2]. Jednakże wiele kluczowych dipodstawionych pochodnych tego związku wykazuje ograniczoną stabilność w warunkach podwyższonej temperatury, promieniowania UV, w podczerwieni lub w obecności substancji acylujących i łatwo ulega izomeryzacji do odpowiednich imidazol-2-onów. Z tego powodu próby syntezy nowych pochodnych *N*-tlenku 1*H*-imidazolu zostały zwrócone w kierunku wytworzenia substancji zawierającej grupę będącą donorem wodoru w wiązaniu wodorowym, umieszczoną w sąsiedztwie węgla C(4) pierścienia imidazolowego [3,4].

Analiza rentgenowska 3-tlenku *N*-(4-fluorofenylo)-1,5-dimetylo-1*H*-imidazolo-4-karboksyamidu wykazała zależny od temperatury polimorfizm związany z konwersją symetrii kryształu. Obserwowana transformacja struktury krystalicznej odpowiada redukcji symetrii z grupy przestrzennej $I4_1/a$ (w temperaturze pokojowej) do grupy $P4_3$ (w temperaturze 150 K) [5]. Przeprowadzono analizę powierzchni Hirshfelda w celu zbadania oddziaływań międzycząsteczkowych w krysztale, zaś do określenia natury wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N-H···O wykorzystano metody chemii obliczeniowej.



Rys. 1. Upakowanie w kryształach dla dwóch odmian polimorficznych 3-tlenku *N*-(4-fluorofenylo)-1,5-dimetylo-1*H*-imidazolo-4-karboksyamidu

Literatura

[1] G. Mlostoń, T. Gendek, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, 81 (1998) 1585
[2] G. Mlostoń, M. Jasiński, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, 89 (2006) 1304
[3] M. Jasiński, G. Mlostoń, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta*, 91 (2008) 1916
[4] G. Mlostoń, M. Jasiński, *Collect. Czech. Chem. Commun*., 75 (2010) 871Ch. B. Aakeröy, M. E.
[5] A. J. Rybarczyk-Pirewk, M. Łukomska, K. Ejsmont, M. Jasiński, M. Palusiak, *Struct. Chem.*, 25 (2014), 979-989

R-19

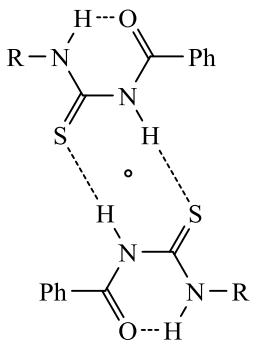
WPŁYW OBECNOŚCI ŚRODKA SYMETRII NA ENERGIĘ ODDZIAŁYWAŃ W KRYSZTAŁACH MOLEKULARNYCH NA PRZYKŁADZIE 1-BENZOILO-3-(1-FENYLOETYLO)TIOMOCZNIKA

Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki i Barbara Becker

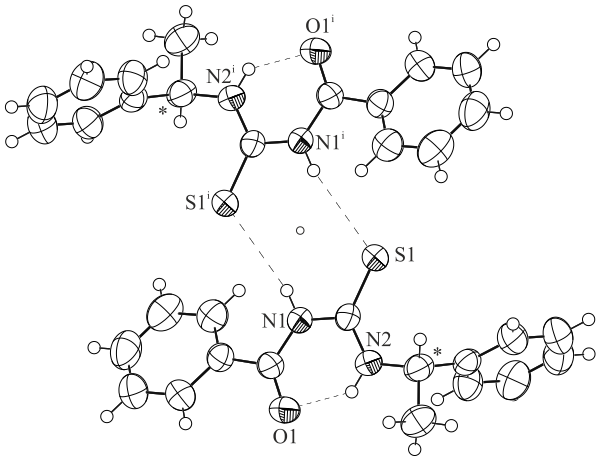
Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

1-Acylotiomoczniki to szeroka grupa związków, która znalazła wiele zastosowań: poczynając od chemii koordynacyjnej, poprzez syntezę związków heterocyklicznych, otrzymywanie nanocząstek siarczków metali, na flotacji kończąc. Związki te wykazują również aktywność biologiczną. Wyczerpujące opracowanie dotyczące tych związków pojawiło się niedawno w pracy [1].

Ważną klasą tych związków są 3-monopodstawione 1-benzoilotiomoczniki (Rys. 1). Związki te otrzymuje się zwykle poprzez addycję amin pierwszorzędowych do izotiocyjanianu benzoilu [2]. Pochodne tego typu posiadają w strukturze krystalicznej wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N−H···O – powstaje pierścień **S**(6) [3]. Ponadto dwa wiązania wodorowe N−H···S łączą cząsteczki w centrosymetryczne dimery z utworzeniem motywu $\mathbf{R}_2^2(8)$.



Rys. 1. Ogólna budowa 3-monopodstawionych 1-benzoilotiomoczników.



Rys. 2. Struktura rentgenograficzna dimeru obecnego w krysztale związku **1**. Elipsoidy drgań termicznych na poziomie 50%. Operacje symetrii: (i) $1/2 - x$, $3/2 - y$, $1 - z$. Gwiazdką oznaczono chiralny atom węgla. Wykonano przy pomocy programu OLEX[2].

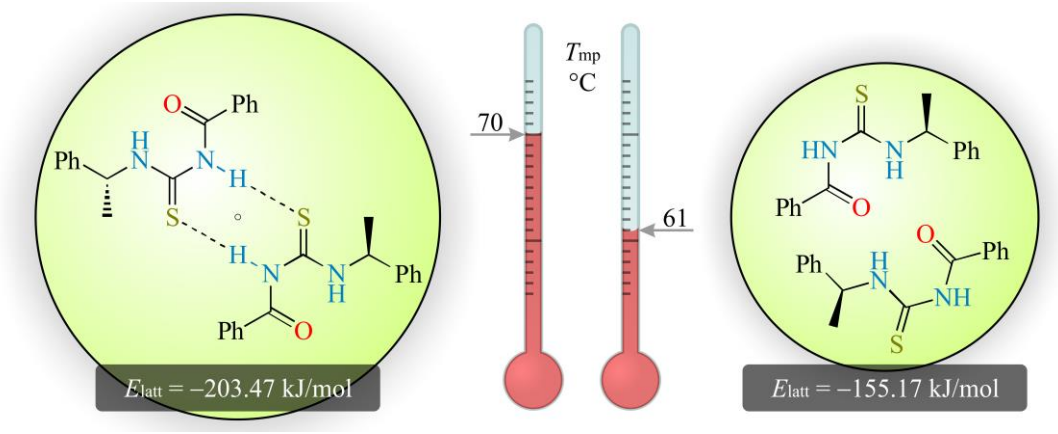
Gdy wyjściowa amina jest drugorzędowa, to utworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego N−H···O przestaje być możliwe i obserwuje się zupełnie inną geometrię cząsteczek oraz ich upakowanie w krysztale [4].

W ramach przeprowadzonych badań otrzymaliśmy kryształy racemicznego (**1**) oraz optycznie czynnego (**2**) 1-benzoilo-3-(1-fenyloetylo)tiomocznika: R = CH(Me)Ph. Związki te zostały następnie scharakteryzowane przy pomocy spektroskopii ^{1}H NMR,

IR i UV-Vis, zmierzono ich temperatury topnienia oraz wykonano pomiary rentgenograficzne na monokryształach. Związek **1** krystalizuje w grupie *C*2/*c* i w strukturze widoczne są klasyczne centrosymetryczne dimery (Rys. 2), natomiast związek **2** – izomer *S* – krystalizuje w grupie $P2_12_12_1$ i dimery takie nie są tworzone. W literaturze opisany został wcześniej izomer *R*, autorom nie udało się jednak otrzymać kryształów z powstałego oleju, zatem struktura krystaliczna oraz temperatura topnienia nie zostały wyznaczone [5].

Zależność pomiędzy upakowaniem cząsteczek w krysztale, a obecnością środka symetrii jest przedmiotem zainteresowania naukowców od wielu lat [6]. Różnica w stabilności kryształów związków racemicznych oraz czystych enancjomerów jest wciąż szeroko badana [7, 8]. Zgodnie z regułą Wallacha kryształy racemiczne powinny być bardziej gęsto upakowane niż analogiczne związki złożone z jednego tylko enencjomeru [9]. Reguła ta często nie jest jednak spełniana [10].

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów mogliśmy zauważyć, że związek **2** ma większą gęstość w strukturze krystalicznej. Z drugiej strony temperatura topnienia związku **1** była wyższa, co sugeruje, że właśnie tam obecne są silniejsze oddziaływania. Ze względu na sprzeczność tych dwóch faktów postanowiliśmy obliczyć energie sieci krystalicznych tych dwóch związków przy pomocy metody pierwszych zasad opisanej niedawno w literaturze [11, 12].



Podziękowania
Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego N N204 543339.

Literatura

[1] A. Saeed, U. Flörke, M. F. Erben, *J. Sulfur Chem.* **35** (2014) 318.
[2] I. B. Douglass, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 719.
[3] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120.
[4] A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker, *Acta Cryst. E* **68** (2012) o619.
[5] D. Ma, K. Cheng, *Tetrahedron: Asymmetry* **10** (1999) 713.
[6] J. D. Dunitz, *Acta Cryst. B* **51** (1995) 619.
[7] A. R. Kennedy, C. A. Morrison, N. E. B. Briggs, W. Arbuckle, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 1821.
[8] P. S. Navare, J. C. MacDonald, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 2422.
[9] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **286** (1895) 90; O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **286** (1895) 119.
[10] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9811.
[11] S. Tsuzuki, H. Orita, K. Honda, M. Mikami, *J. Phys. Chem. B* 113 (2010) 6799.
[12] S. Tsuzuki, H. Orita, H. Ueki, V. A. Tsuzuki, *J. Fluor. Chem.* **131** (2010) 461.

R-20

DISORDER AND POLYTYPISM IN α-$LiNH_4SO_4$ CRYSTALS. MONTE CARLO MODELING BASED ON X-RAY DIFFUSE SCATTERING

Dorota Komornicka, Marek Wołcyrz, Adam Pietraszko

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wroclaw 2, Poland. e-mail: D.Komornicka@int.pan.wroc.pl

Lithium ammonium sulfate, $LiNH_4SO_4$ (LAS), is known to crystallize in two polymorphic forms: stable β and metastable α [1, 2]. The crystal structure and phase transformations of α-$LiNH_4SO_4$ were investigated on powder and single crystal samples in the temperature range 120–713 K. $\alpha \rightarrow \beta$ reconstructive phase transition was observed between 431–457 K. The average crystal structure of α-$LiNH_4SO_4$ was refined at 120, 300 and 383 K ($Pca2_1$ space group, a = 10.193(2) Å, b = 4.997(1) Å, c = 17.127(3) Å, Z = 8, at 300 K) (cf. Fig. 1).

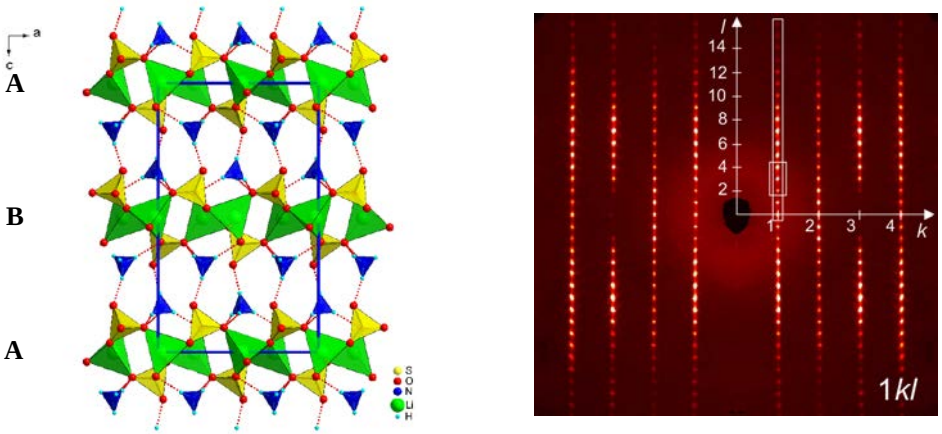


Fig. 1. (*left*) Crystal structure of α-LAS. A, B – layers forming the structure. (*right*) Experimental 1*kl* section of the reciprocal space of α-LAS showing modulated streaks of X-ray diffuse scattering running through columns of Bragg reflections.

The X-ray diffraction studies of α-LAS single crystals reveal existence of correlated structural disorder [3, 4]. Several extra diffraction effects could be observed: from uniform streaks of diffuse scattering (Fig. 1), through streaks' modulation and sharp local intensity enhancement to relatively sharp additional superstructure reflections. The existing modulated streaks are extended along c^*-direction and goes through columns of reflections specified by h odd and arbitrary k. Such shape of diffuse scattering indicates the specific disorder between atomic layers perpendicular to c-axis and strong correlations occurring in ab-planes.

X-ray diffuse scattering, associated with structural disorder existing in the planar structure of α-$LiNH_4SO_4$, was registered and modeled by Monte Carlo technique using two spin-like Ising models of disorder: (*i*) 1-dimensional model of correlated atomic layers perpendicular to c-axis, shifted along a-axis by vector 1/2$\boldsymbol{a}$, and (*ii*) 2-dimensional model of correlated infinite stripes of atoms in ab-planes, elongated in the b-axis direction (cf. Fig. 2).

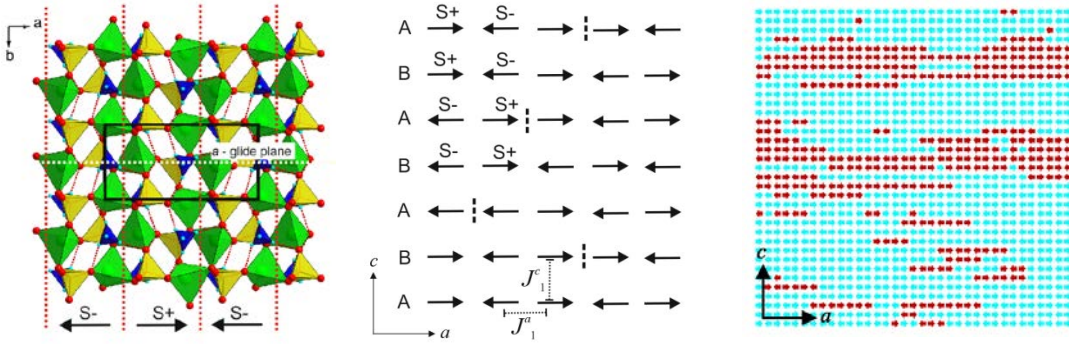


Fig. 2. (*left*) Layer of α-LAS composed of two types of stripes, S+ and S–, denoted also by left- and right-oriented arrows. (*middle*) Scheme of 2-dimensional Ising-model of interacting stripes constituting a basis for Monte Carlo procedure. Interactions between nearest neighbors along *a* and *c* are shown. Broken lines denote domain boundaries in *ab*-planes. (*right*) 32×32 stripes fragment of the resulting crystal for 2-dimensional model. Individual orientations of objects (arrows) are seen. Colors denote separate domains.

The local structure of measured crystal was described as a disordered 2*O* polytype with a very small addition of a 4*O* polytypic order. It was proved that there is no general structure of α-LAS. The crystals, due to their metastability, can crystallize with different layer sequences, which can be easily changed during growth. Each crystal can be a specific realization of a polytypic structure ordered to a varying degree.

The 1-dimensional model mentioned above allowed to simulate a wide continuum of disordered polytypic structures reported by Tomaszewski [4]: from a disordered 2*O* structure with lattice parameters *a*, *b*, *c*, through different types of 4*O* polytypes with duplicated *c*-axis to 6*O* disordered structures with triplicated *c*; where $a \approx 10$ Å, $b \approx 5$ Å, $c \approx 17$ Å.

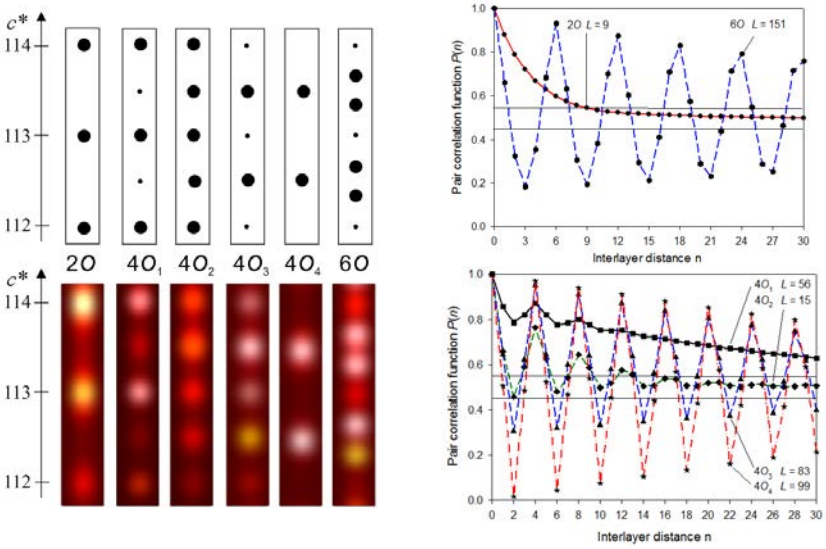


Fig. 3. (*left*) Scheme of intensity distribution between 1 1 2 and 1 1 4 reflections for six chosen polytypes of α-LAS after Tomaszewski [4] (*top*) compared with calculated intensity distributions (*bottom*). (*right*) Pair correlation functions *P*(*n*) for six polytypes. Correlation length, *L*, is given for each polytype.

References

[1] I. Sosnowska, B. Hilczer, P. Piskunowicz, *Solid State Comm.*, **74**,12 (1990) 1249-1251.
[2] S. V. Melnikova, V. A. Kartashev, V. A. Grankina, I. N. Flerov, *Phys. Sol. State*, **45** (2003) 1572-1578.
[3] A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, *Pol. J. Chem.*, **66** (1992) 2057-2061.
[4] P. E. Tomaszewski, *Solid State Comm.*, **81** (1992) 333-335.

R-21

WZROST, STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE MONOKRYSZTAŁÓW $ZnCr_2Se_4$ DOMIESZKOWANYCH MANGANEM I DYSPROZEM

Izabela Jendrzejewska

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

Związek o wzorze $ZnCr_2Se_4$ jest półprzewodnikiem typu *p* ze spiralną strukturą magnetyczną; krystalizuje w strukturze spinelu o ogólnym wzorze AB_2X_4 (grupa przestrzenna *Fd*3*m*), która zbudowana jest z jonów tlenowca (X = O, S, Se, Te) oraz jonów metalu A, zajmujących 1/8 pozycji tetraedrycznych i jonów metalu B, które zajmują ½ pozycji oktaedrycznych. Dzięki temu otrzymujemy dwie różne podsieci w sieci krystalicznej.

Proces otrzymywania monokryształów prowadzono dla następujących układów $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ i $Zn_{1-x}Dy_xCr_2Se_4$, dla x = 0.1, 0.2. Wykorzystując program HSC Chemistry 6.1 opracowano termodynamiczne modele transportu chemicznego dla wyżej wymienionych układów. Syntezę monokryształów prowadzono metodą gazowego transportu chemicznego stosując jako środek transportujący $CrCl_3$. Synteza była prowadzona w trójstrefowym piecu rurowym w ampułach ze szkła kwarcowego. W oparciu o stechiometrię reakcji transportowych przygotowano odpowiednie naważki selenków i środka transportującego. Do wyznaczenia składów chemicznych otrzymanych monokryształów zastosowano skaningową mikroskopię elektronową. Wyznaczenie parametrów struktury dla monokryształów wykonano przy użyciu dyfraktometru czterokołowego KM4. Strukturę określono w oparciu o program komputerowy SHELX. W celu określenia właściwości magnetycznych otrzymanych związków chemicznych przeprowadzono pomiary za pomocą następujących technik pomiarowych:

- silnych stacjonarnych pól magnetycznych do 140 T w przedziale temperatur 4.2-300 K z wykorzystaniem magnetometru indukcyjnego,
- stacjonarnych pól magnetycznych do 0.5 T w przedziale temperatur 1.8-300 K przy zastosowaniu magnetometru nadprzewodzącego SQUID.

Dzięki zastosowaniu metody XPS/ESCA, dla układu $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ uzyskano informacje związane ze stanami rdzenia. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, jony manganu Mn^{2+} obsadzają pozycje tetraedryczne razem z jonami cynku, a wbudowana domieszka promuje ferromagnetyczny charakter oddziaływań. Natomiast jony dysprozu Dy^{3+} lokują się w pozycjach oktaedrycznych, a ich obecność w sieci krystalicznej $ZnCr_2Se_4$ promuje wzrost oddziaływań antyferromagnetycznych.

R-22

SYMMETRY ANALYSIS OF POSSIBLE STRUCTURAL CHANGES IN RN I In AND RPdIn HYDRIDES

W. Sikora, A. Kupczak, J. Czub, L. Gondek

AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

The behavior of hexagonal $RTInH_x$ (R-rare, T-transition metal) hydrides when the hydrogen is implemented in RTIn systems are investigated by many authors [1]. Especially interesting is to find, which interstitial positions hydrogen occupy for given concentration, is it ordered, or statistically distributed over them. Also it is important to know whether there are some displacements of parent structure atoms and some orderings of magnetic moments accompanying the hydrogen implementation, and if occur, what type of orderings can be observed. Because the space, in which these phenomena appear is strongly restricted by symmetry of parent structure, not all types of behavior are allowed. The Symmetry Analysis (SA) can be found as a useful method when dealing with possible structural transformations, which preserve group-subgroup relation [2]. When hydrogen is introduced into the structure, it occupies different atomic sites in the unit cell depending on concentration and type of the alloy, causing changes in the unit cell dimensions. The SA is able to give a set of most probable connections existing between the changes of probability of site occupations, atoms displacements and magnetic moments, when the structural transition takes place. All potential paths of joint changes in aforesaid quantities are discussed. Interestingly enough, we have found some general rule for $RTInH_{1.33}$ hydrides, where double H occupation of the R_3T_2 bi-pyramid takes place. According to the SA (representation τ_1), the bi-pyramid undergoes a rotation with respect to the *c*-axis, when double occupied. Such behavior was confirmed for RNiIn (R=La, Ce, Nd, Pr) deuterides. For other discussed cases - RNiIN (R=Ho, Er) and RPdIn (R= La Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) we have evidenced an anisotropic expansion of the $RPdInD_x$ deuterides (x>1.1), and a rotation of the bi-pyramid with respect to the c-axis, however according to high-resolution neutron diffraction experiments even at high deuterium concentration the double occupation of the R_3T_2 bi-pyramid was not observed. Therefore, we proposed some model of hydrogen site-preferences in RPdIn deuterides supported by predictions of SA (τ_2.representation). Additionally, the magnetic properties of RPdIn hydrides are discussed and compared to previously published data for unhydrided specimens [3].

Literatura

[1] V. A. Yartys, R. V. Denys, B. C. Hauback, H. Fjellvag, I. I. Bulyk, A. B. Riabov, and Ya. M. Kalychak, J. Alloys Comp. 330 (2002) 132.
[2] W. Sikora, J. Malinowski and H. Figiel, J. Alloys Comp. 446 (2007) 423
[3] Ł. Gondek, S. Baran, A. Szytuła, D. Kaczorowski and J. Hernández-Velasco, J. M.M.M. 285 (2005) 272.

PLAKATY – SESJA A
POSTERS – SESSION A

A-1

STRUCTURAL AND BIOCHEMICAL CHARACTERIZATION OF SPLE PROTEASE

Magdalena Kalinska[1], Michal Zdzalik[1], Karim Abdulkarim[1], Karol Serwin[1], Katrine S. Larsen[2], Abeer Jabaiah[3], Patrick S. Daugherty[3], Henning Stennicke[2], Jan Potempa[1,4] and Grzegorz Dubin[1,5]

[1]Department of Microbiology, Faculty of Biochemistry Biophysics and Biotechnology, Jagiellonian University, 30-387 Krakow, Poland;
[2]Protein Engineering, Novo Nordisk A/S, 2760 Maaloev, Denmark;
[3]Department of Chemical Engineering, University of California, Santa Barbara, CA 93106-5080, USA;
[4]University of Louisville School of Dentistry, Oral Health and Systemic Disease, Louisville, KY 40202, USA;
[5]Malopolska Centre of Biotechnology, 30-387 Krakow, Poland

SplE protease is encoded among 6 serine proteases within the *spl* operon on staphylococcal pathogenicity island. So far four of those enzymes (SplA, SplB, SplC and SplD) were characterized biochemically and structurally providing interesting results regarding their limited substrate specificity and pronounced structural differences in comparison to the well characterized type proteases of S1 family. Here we demonstrate that SplE protease exhibits P1 substrate specificity complementary to other Spl proteases. Interestingly, this specificity is unique compared to other S1 family serine proteases characterized in this regard. The unique specificity is associated with unique organization of the S1 sub-site as demonstrated here by X-ray crystallography.

The active enzyme was produced in *Escherichia coli* recombinant system. P1 substrate specificity was determined using Positional Scanning Synthetic Combinational Libraries (PS-SCL) and Cellular Library of Peptide Substrates (CLiPS). Crystal structure of SplE protease was solved by molecular replacement and refined to 1.75 Å resolution. Analysis of the structure against previously determined structures of Spl proteases, other staphylococcal serine proteases and type proteases of the S1 family is presented.

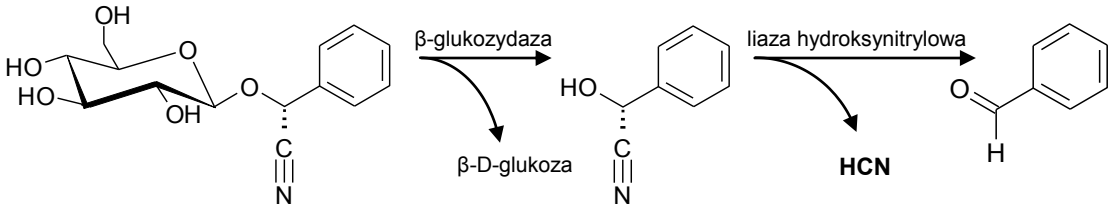
A-2

STRUKTURA KRYSTALICZNA LIAZY HYDROKSYNITRYLOWEJ WYIZOLOWANEJ Z PESTEK SŁODKICH MIGDAŁÓW (*PRUNUS DULCIS*)

Joanna Loch, Katarzyna Leja, Krzysztof Lewiński

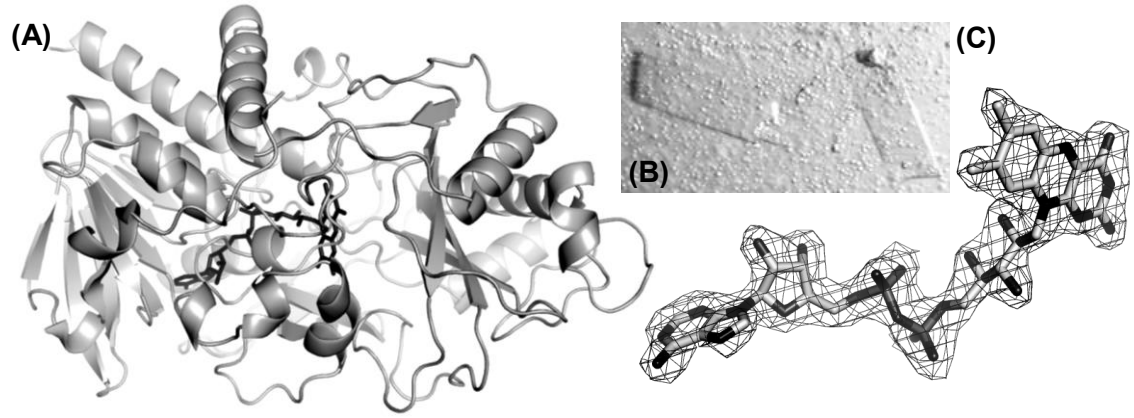
Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, Wydział Chemii, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Zespół Biokrystalografii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Liazy hydroksynitrylowe są kluczowymi enzymami cyjanogenezy u roślin. Proces ten zachodzi w uszkodzonych tkankach roślinnych, a uwalniany kwas cyjanowodorowy (HCN) chroni rośliny przed atakiem grzybów i innych szkodników a także stanowi źródło azotu w syntezie L-asparaginy [1,2]. Drugim enzymem biorącym udział w cyjanogenezie jest β-glukozydaza (Rys 1.).



Rys. 1. Przykład szlaku cyjanogenezy u roślin.

Zarówno roślinne liazy hydroksynitrylowe, jaki i glukozydazy, obok naturalnej zdolności do rozkładu glikozydów lub cyjanohydryn, wykazują zdolność do ich syntezy. Ze względu na te właściwości znalazły zastosowanie w syntezie organicznej oraz w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym [3,4].



Rys. 2. (A) Struktura HNL, (B) kryształy HNL, (C) mapa 2Fo-Fc (1.20σ) wokół FAD w łańcuchu A.

Pestki roślin należących do rodziny różowatych (*Rosaceae*) są bogatym źródłem białek, w tym enzymów z rodziny liaz i glukozydaz. Celem prowadzonych badań jest izolacja, identyfikacja, krystalizacja oraz badanie specyficzności substratowej enzymów wyizolowanych z pestek migdałów, wiśni oraz moreli.

Opracowano metodę oczyszczania liazy hydroksynitrylowej (HNL) z pestek migdałów. Procedura ta obejmuje między innymi ekstrakcję białek do roztworu o pH

3.6 a następnie ich rozdział na złożu *CM Sepharose* wykorzystując gradient octanu sodu i gradient pH.

Liazę hydroksynitrylową (EC 4.1.2.10) krystalizowano techniką wiszącej kropli, metodą dyfuzji przez fazę gazową. HNL krystalizuje z roztworów zawierających 15-25% (v/v) izopropanolu oraz 10-20% PEG4000 (w/v) w 0.1 M HEPES, pH 7.5. Żółto zabarwione kryształy HNL pojawiały się w kroplach krystalizacyjnych po upływie ok. 2 tygodni. Miały one postać bardzo cienkich płytek, które wykazywały tendencję do zrastania się. Niskotemperaturowe pomiary dyfraktometryczne wykonano na dyfraktometrze *SuperNova* (Agilent). Strukturę HNL o symetrii $P2_1$ (a = 69.20 Å, b = 93.88 Å, c = 87.16 Å, β = 106.18°) rozwiązano metodą podstawienia molekularnego.

Cząsteczka HNL (~58 kDa) zbudowana jest z dwóch domen, jedna z nich wiąże kofaktor FAD (dinukleotyd flawinoadeninowy), druga odpowiedzialna jest za wiązanie substratu. Miejsce aktywne enzymu tworzą reszty Try457, His459, His497 oraz atom N5 kofaktora. Hydrofobową kieszeń wiążącą otaczają reszty Ala111, Val316, Cys328, Phe330, Phe342 oraz Trp458. W cząsteczce występują też cztery potencjalne miejsca glikozylacji: Asn118, Asn135, Asn352 oraz Asn392.

W jednostce asymetrycznej struktury znajdują się dwie cząsteczki HNL, różniące się konformacją pętli obejmującej reszty 225-227, liczbą cząsteczek cukrów przyłączonych w miejscach glikozylacji oraz obsadzeniem kieszeni wiążącej, która w łańcuchu A wypełniona jest wodą, natomiast w łańcuchu B jest obsadzona izopropanolem.

Prowadzone badania potwierdziły, że HNL może być izolowana z wysoką wydajnością z komercyjnie dostępnej mąki migdałowej. Otrzymywane białko zachowuje swoją strukturę oraz funkcję mimo wielu etapów procesów technologicznych, którym poddawane są migdały zanim trafią do sprzedaży. Białko zachowuje swoją podstawową aktywność enzymatyczną względem cyjanohydryn (mandelonitrylu), a także posiada zdolność do hydrolizy substratów typowych dla glukozydaz, czyli PNP-β-Glu (p-nitrofenylo-β-D-glukozydu), PNP-β-Gal (p-nitrofenylo-β-D-galaktozydu) oraz PNP-α-Gal (p-nitrofenylo-α-D-galaktozydu) nie stwierdzono jednak zdolności do hydrolizy PNP-α-Glu (p-nitrofenylo-α-D-glukozydu).

Literatura

[1] I. Dreveny, K. Gruber, A. Glieder, A. Thompson, C. Kratky, *Structure* **9** (2001) 803.
[2] I. Dreveny, A.S. Andryushkova, A. Glieder, K. Gruber, C. Kratky, *Biochemistry* **48** (2009) 3370.
[3] M. Sharma, N.N. Sharma, T.C. Bhalla, *Enzyme and Microbial Technology* **37** (2005) 279.
[4] M.H. Fechter, H. Griengl, *Food Technol. Biotechnol*. **42** (2004) 287.

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

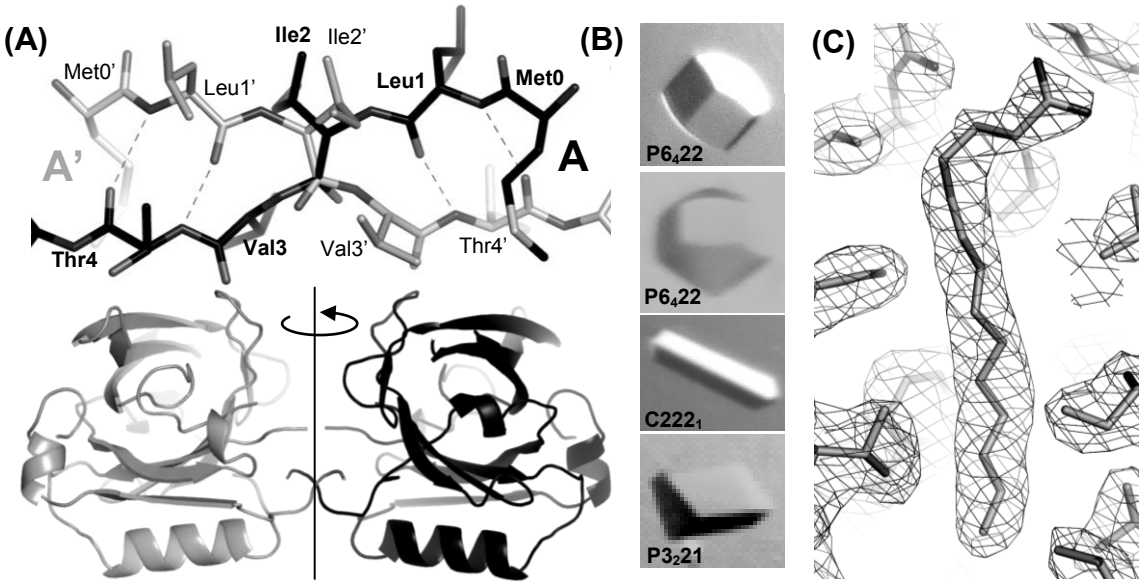
A-3

EKSPRESJA, IZOLACJA I KRYSTALIZACJA REKOMBINANTOWEJ BETA-LAKTOGLOBULINY ORAZ JEJ WARIANTU L1AI2S

Joanna Loch[1], Aneta Łach[1], Eryk Ludwin[1], Magdalena Tworzydło[2], Piotr Bonarek[2], Agnieszka Polit[2], Krzysztof Lewiński[1]

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

β-Laktoglobulina (BlgB) jest białkiem należącym do rodziny lipokalin. Jej podstawowym elementem strukturalnym jest β-baryłka złożona z 8-niciowego arkusza β, która stanowi też główne miejsce wiązania hydrofobowych ligandów. Dostęp do wnętrza β-baryłki regulowany jest zmianami konformacji ruchomych pętli (EF oraz GH) w procesie nazywanym przejściem Tanforda. β-Laktoglobulina, podobnie do innych lipokalin może zostać tak zmodyfikowana, aby zyskać powinowactwo do wybranych ligandów bioaktywnych. Nowe warianty BlgB mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w medycynie.



Rys. 1. (A) Oddziaływania pomiędzy N-końcami w Met-BlgB, (B) morfologia kryształów BlgB, (C) struktura wariantu L1AI2S-BlgB z endogennym ligandem w miejscu wiążącym (2Fo-Fc, 1.00σ).

Otrzymywanie nowych wariantów BlgB wymaga stworzenia ekonomicznego i wydajnego systemu ekspresji. Do produkcji rekombinantowej β-laktoglobuliny wykorzystywano szczep *E.coli Origami B(DE3)*. Ekspresję BlgB prowadzono równocześnie z ekspresją bakteryjnej izomerazy mostków disiarczkowych DsbC [1], która wspomagała formowanie wiązań S-S w bakteryjnej cytoplazmie.

A-3

Białko oczyszczano wykorzystując chromatografię jonowymienną, sączenie molekularne oraz wysalanie. Krystalizację prowadzono techniką wiszącej kropli, metodą dyfuzji przez fazę gazową. Pomiary dyfraktometryczne wykonywano na dyfraktometrze *SuperNova* (1.54 Å) oraz w ośrodku synchrotronowym MAX-LAB (beamline I911-2, 1.00 Å).

Pierwsze próby ekspresji BlgB prowadzono z wykorzystaniem genu kodującego naturalną sekwencję izoformy B. Otrzymywane w ten sposób białko było poprawnie sfałdowane, jednak obecność na N-końcu aminokwasów posiadających duże hydrofobowe łańcuchy boczne (Leu1, Ile2), uniemożliwiała wydajne odcinanie startowej reszty Met. Otrzymywana w ten sposób Met-BlgB wykazywała właściwości odmienne od formy naturalnej, objawiające się znacznie obniżoną zdolnością wiązania ligandów oraz tworzeniem nowych, nieobserwowanych wcześniej dla naturalnej BlgB, form krystalicznych o symetrii grupy przestrzennej $P6_422$. Struktura Met-BlgB ujawniła, że za nietypowe upakowanie cząsteczek odpowiedzialne są silne oddziaływania pomiędzy N-końcami białka (Rys.1). Mapy Fouriera wskazywały także, że w większości cząsteczek Met-BlgB miejsce wiążące jest obsadzone przez endogenny alifatyczny ligand, zawierający ok. 12 atomów węgla w łańcuchu. Ligand ten oddziałuje też z polarnymi resztami położonymi w obrębie pętli EF, co nigdy wcześniej nie było obserwowane dla naturalnej BlgB. Pomimo wielu prób, nie udało się odblokować miejsca wiążącego i uzyskać w pełni funkcjonalnego białka.

Korzystając z danych literaturowych [2], zaprojektowano nowy wariant BlgB, zawierający mutację L1AI2S na N-końcu, gdyż sekwencja Ala-Ser powinna sprzyjać odcinaniu startowej Met [2], co okazało się działać również dla BlgB. Wariant L1AI2S-BlgB nie zawiera Met na N-końcu i krystalizuje w takich samych warunkach i w takiej samej grupie przestrzennej ($P3_221$) jak białko naturalne. Otrzymane struktury krystaliczne wskazują jednak, że większość cząsteczek tego wariantu również ma zablokowane miejsce wiążące przez endogenny ligand, którego nie można usunąć z β-baryłki. Zaobserwowano, że możliwe jest wyizolowanie pewnych partii poprawnie sfałdowanego białka z wolną β-baryłką. Takie białko krystalizuje w formie rombowej o symetrii $C222_1$, która jest również obserwowana dla naturalnego białka. Podjęto także próby wydobywania wariantu L1AI2S z nierozpuszczalnej frakcji białek komórkowych i ponownego fałdowania *in-vitro*. Otrzymany w ten sposób wariant L1AI2S-BlgB nie krystalizuje, a badania w roztworze wykazały, że białko ma obniżoną zdolność wiązania ligandów.

Powyższe dane wskazują, że ścieżka fałdowania laktoglobuliny w cytoplazmie *E.coli* jest inna niż w organizmie źródłowym, a do poprawnego fałdowania niezbędny jest hydrofobowy alifatyczny ligand, który po sfałdowaniu białka w większości cząsteczek nie jest usuwany z β-baryłki i trwale ją blokuje.

Literatura

[1] K. Ponniah, T.S. Loo, P.J. Edwards, et al., *Protein Expr Purif.* **70** (2010) 283-289.
[2] F. Frottin, A. Martinez, P. Peynot, S. Mitra, R.C. Holz, C. Giglione, T. Meinnel, *Mol Cell Proteomics.* **12** (2006) 2336-2349.

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

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

A-4

STRUCTURAL ANALYSIS OF THE HUMAN HISTIDINE TRIAD NUCLEOTIDE-BINDING PROTEIN 1 (hHINT1) - Ap4A ANALOG COMPLEX

Rafał Dolot, Artur Włodarczyk, Janina Baraniak, Renata Kaczmarek, 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 largery unknown.

Dinucleoside 5',5"-P^1,P^n-polyphosphates (also called Np_nN's, where N and N' are 5'-O-nucleosides and *n* is the number of phosphate residues in the polyphosphate chain that links the two 5'-estrified nucleosides) occur in both prokaryotes and eukaryotes [7]. Most predominant are the dinucleoside tri- and tetra-phospates. Their biological roles are still fairly obscure, with data suggesting a variety of possible functions in addition to toxic properties [8]. Several ligases and transferases have the ability to synthesize Np_nN's, while various non-specific and specific lytic enzymes control their degradation [9]. Numerous analogues have been tested as alternative substrates and/or inhibitors. In our department analogs of Ap4A were synthesized and tested as an inhibitor of FHIT (fragile histidine triad) protein [10].

Here, we report the structure of the human HINT1 in complex with 1,3-bis(adenosine-5'-O-phosphorothioyl)glycerol (designated as JB419) at 2.50 Å resolution, obtained from a monoclinic crystal form. Crystals of the hHINT1/JB419 complex were obtained by the vapour diffusion method in hanging drop variant at 281 K.

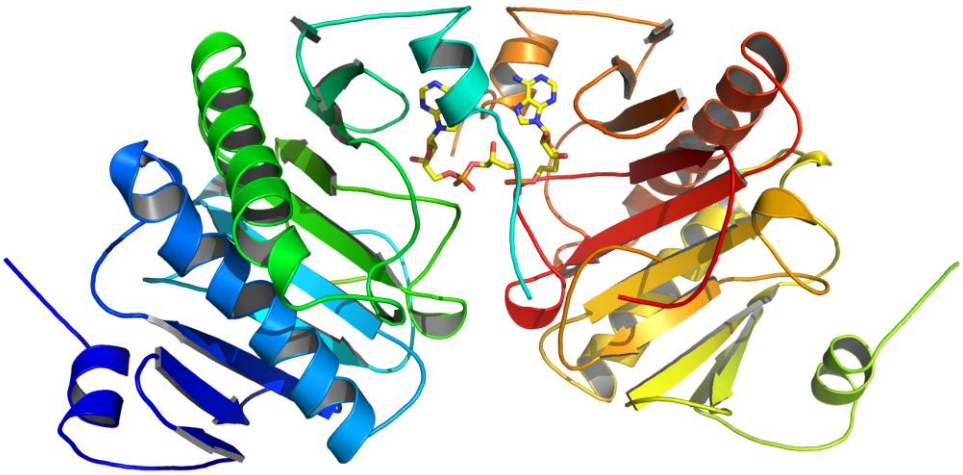


Figure 1. Overall structure of hHINT1/JB419 complex crystallized in $P2_1$ space group with two dimers per AU.

A-4

The diffraction data were collected using synchrotron radiation at 100 K, on beamline PETRA P13 at DESY, Hamburg, Germany. The diffraction data were processed, and integrated using *XDS* [11], and scaled with *AIMLESS* [12] from the *CCP4* suite [13]. The structure was solved by molecular replacement using *MOLREP* [14] with the protein model of hHINT1 crystal structure (3tw2) as the search model [15]. Refinement was carried out with *REFMAC5* [16]. The final model shows two hHINT1 dimers with one molecule of JB419 between. The presence of the ligand forced growth of crystals in the new space group, not described yet in the literature.

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] Garrison, P.N., and Barnes, L.D. (1992). Determination of dinucleoside polyphosphates. In Ap4A and other dinucleotide polyphosphates (McLennan, A.G., ed.), 29-61.
[8] McLennan, A.G. (2000). *Pharmacol. Therap*. **87**, 73-89.
[9] Guranowski, A. (2000). *Pharmacol. Therap.* **87**, 117-139.
[10] Varnum, J.M., Baraniak, J., Kaczmarek, R., Stec, W.J., and Brenner, C. (2001). *BMC Chemical Biology*, **1**, 3.
[11] Kabsch, W. (2010). *Acta Crystallogr*. **D66**, 125-132.
[12] Evans, P.R. (2011). *Acta Crystallogr*. **D67**, 282-292.
[13] 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*. D**67**, 235–242.
[14] Vagin, A., and Teplyakov, A. (1997). *J. Appl. Cryst.* **30**, 1022-1025.
[15] Dolot, R., Ozga, M., Wlodarczyk, A., Krakowiak, A., and Nawrot, B. (2012). *Acta Crystallogr.* **F68**, 883-888.
[16] Murshudov, G.N., Skubak, P., Lebedev, A.A., Pannu, N.S., Steiner, R.A., Nicholls, R.A., Winn, M.D., Long, F., and Vagin, A.A. (2011). *Acta Crystallogr.* **D67**, 355-367.

A-5

KRYSTALIZACJA I STRUKTURY KRYSTALICZNE BIAŁKA TRIADY HISTYDYNOWEJ WIĄŻĄCEGO NUKLEOTYDY HHINT2

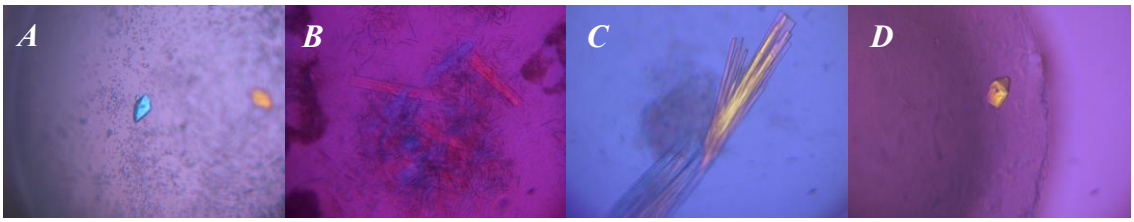
Rafał Dolot[1], Artur Włodarczyk[1], Grzegorz Bujacz[2] i Barbara Nawrot[1]

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

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

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

W naszym laboratorium przeprowadzono klonowanie białka hHINT2 do odpowiedniego wektora dla uzyskania wariantu apo i z metkami His_6 i His_6-GST oraz nadekspresję w *E. coli*. Krystalizację oczyszczonego białka przeprowadzono w 278 K metodą dyfuzji par, w wariancie wiszącej kropli. Pomiar dyfrakcyjny kryształów hHINT2 przeprowadzono z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego (linia BL14.1, BESSY, Berlin; linie P13 i P14, DESY, Hamburg), uzyskując dane o rozdzielczościach w zakresie 1.27-2.72Å, zarejestrowane dla czterech różnych grup przestrzennych. Interesującym jest fakt, że w strukturach krystalicznych widoczne są tylko fragmenty łańcucha białka o długości 106 i 120 aminokwasów, co wskazuje na proces autoproteolizy zachodzący przed lub w trakcie krystalizacji.



Rys. 1. Porównanie morfologii kryształów hHINT2: (A) $P4_12_12$, (B) $C222_1$, (C) $P2_12_12_1$, (D) H32.

A-5

Literatura

[1] Brenner, C. (2002). *Biochemistry* **41**, 9003-9014.

[2] Bieganowski, P., Garrison, P.N., Hodawadekar, S.C., Faye, G., Barnes, L.D., and Brenner, C. (2002). *J. Biol. Chem.* **277**, 10852-10860.

[3] Korsisaari, N., Rossi, D.J., Luukko, K., Huebner, K., Henkemeyer, M., and Mäkelä, T.P. (2003). *Mol. Cell. Biol.* **23**, 3929-3935.

[4] Parks, K.P., Seidle, H., Wright, N., Sperry, J.B., Bieganowski, P., Howitz, K., Wright, D.L., and Brenner, C. (2004). *Physiol. Genomics* **20**, 12-14.

[5] Chou, T.-F., Bieganowski, P., Shilinski, K., Cheng, J., Brenner, C., and Wagner, C.R. (2005). *J. Biol. Chem.* **280**, 15356-15361.

[6] Wu, L., Wu, X., Deng, H., and Huang, Y. (2010). *Developmental and Comparative Immunology* **34**, 76-83.

[7] Martin, J., Magnino, F., Schmidt, K., Piquet, A.C., Lee, J.S., Semela, D., St-Pierre, M.V., Ziemiecki, A., Cassio, D., Brenner, C., Thorgeirsson, S.S., and Dufour, J.F. (2006). *Gastroenterology*, **130**, 2179-2188.

[8] Martin, J., Maurhofer, O., Bellance, N., Benard, G., Graber, F., Hahn, D., Galinier, A., Hora, C., Gupta, A., Ferrand, G., Hoppeler, H., Rossignol, R., Dufour, J.-F., and St-Pierre, M.V. (2013). *Hepatology*, **57**, 2037-2048.

A-6

ACTIVE CENTER OF PSYCHROPHILIC AROMATIC AMINOTRANSFERASE CAPTURED IN DIFFERENT STAGES OF TRANSAMINATION REACTION

Maria Rutkiewicz, Anna Bujacz, Marianna Turkiewicz

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

Many studies are focused on extremophiles as they give the possibility of utilization enzymatic activity in extreme environment. As the temperature of reaction is an important factor for industrial application, the psychrophiles became the organisms of high interest. The "most wanted" are enzymes which optimum reaction temperature is significantly lower than in case of mesophilic ones but their enzymatic activity remains at comparable level [1].

The aminotransferases are PLP-dependent substrate specific enzymes, commonly used in chemical and pharmaceutical industry for catalysis of transamination reaction. It is a kinetically perfect bi, bi ping-pong reaction, which takes part in formation of non-essential amino acids. Its half-reaction mechanism is usually divided into five distinctive steps, that are reversely repeated in the second part of reaction. At first Schiff base linkage forms internal aldimine between PLP and Lys246. The internal aldimine is converted via nucleophilic attack to external one while ε-amino group of Lys246 is displaced by the amino group of amino acid substrate. The final products of half-reaction, PMP and oxo-acid, are obtained from external aldimine by series of steps: formation of quinonoid, formation of ketimine and ketimine hydrolysis. [2]

The analysis of native crystal structure made us believe that since its architecture proved belonging to subgroup Iα, which is usually associated with aromatic aminotransferases that exhibit also aspartate aminotransferase activity [3,4], we should treat the aspartate, besides aromatic amino acids, as its substrate. Further enzymatic assays proved our theory right.

We present the structural study of aromatic aminotransferase from *Psychrobacter* sp. B6. The crystals of ArATPsyB6 were obtained by co-crystalization with 10 mM aspartate. The X-ray data were collected at line BL14.2 on synchrotron BESSY in Berlin. The diffraction data were processed by XDS and the structure was solved by rigid body refinement to the native structure dimer using Refmac5 from CCP4 suite. The Matthews coefficient indicated the presence of eight monomers in the asymmetric unit. Three different stages of reaction were captured in the active centers: internal aldimine, external aldimine and unbound PLP. The obtained crystal structure of ArATPsyB6 in complex with aspartate enable in depth analysis of transamination reaction mechanism by comparison of active site in particular dimers in the unite cell.

References

[1] Cavicchioli R., Siddiqui K.S., Andrews D. (2002) Current Opinion Biotech 13: 253-61.
[2] Kirsch J. F., Toney M. D. (1992). Protein Science v.1(1); Jan PMC2142083
[3] Grishin NV, Phillips MA, Goldsmith EJ (1995) *Protei Sci* **4**, 1291-1304
[4] Woźniak M., Koziołkiewicz M. (2005) Biotechnologia 4: 68-81.

A-7

PORÓWNANIE SPOSOBU WIĄZANIA KWASU 3,5-DIJODOSALICYLOWEGO PRZEZ ALBUMINY SUROWICZE UDOMOWIONYCH ZWIERZĄT PARZYSTOKOPYTNYCH

Julita Tałaj, Kamil Zieliński, Anna Bujacz

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

Dotychczas spośród albumin surowiczych krwi udomowionych zwierząt parzystokopytnych poznana była tylko struktura przestrzenna wołowej albuminy surowiczej (BSA) (ang. *bovine serum albumin*) [1]. W naszym laboratorium określiliśmy kolejne struktury krystaliczne albumin ssaków parzystokopytnych: owczej (OSA) (ang. *ovine serum albumin*) oraz koziej (GSA) (ang. *goat serum albumin*). Opracowaliśmy również metodę otrzymywania ich kompleksów z kwasem 3,5-dijodosalicylowym (DIS) [2]. Podobieństwo sekwencyjne, jak i strukturalne tych albumin jest bardzo wysokie. Identyczność sekwencyjna pomiędzy BSA a pozostałymi dwiema albuminami, OSA i GSA, wynosi 92%, natomiast pomiędzy OSA i GSA aż 98,5%. Mimo tak niewielkich różnic sekwencyjnych pomiędzy tymi albuminami zauważalne są ogromne różnice w wiązaniu kwasu 3,5-dijodosalicylowego.

Oprócz badań strukturalnych kompleksów BSA, OSA i GSA z ligandem DIS, prowadzone były także badania fizykochemiczne pozwalające oznaczyć wartość powinowactwa tego ligandu do badanych albumin. Metodą termoforezy w skali mikro (MST) (ang. *Microscale Thermophoresis*) zbadaliśmy siłę wiązania wołowej, owczej i koziej albuminy do kwasu 3,5-dijodosalicylowego oraz porównaliśmy ją ze stałą K_d dla ludzkiej albuminy surowiczej zbadanej metodą dichroizmu kołowego (CD).

Kwas 3,5-dijodosalicylowy (DIS) jest składnikiem przeciwpasożytniczych leków weterynaryjnych, który powoduje wydalanie pasożytów z układu pokarmowego. DIS był również badany pod kątem zapobiegania formowania się amyloidów z agregatów transtyretyny oraz jako inhibitor endotelin, które są związane z patogenezą różnych zaburzeń układu sercowo-naczyniowego [3].

Prezentujemy struktury krystaliczne trzech kompleksów albumin surowiczych krwi z kwasem 3,5-dijodosalicylowym: BSA-DIS, OSA-DIS i GSA-DIS. Dzięki strukturom przestrzennym tych kompleksów możemy jednoznacznie określić zarówno liczbę przyłączonych ligandów, jak i dokładną ich lokalizację w cząsteczce białka ukazując podobieństwa i różnice w sposobie wiązania tego ligandu przez badane albuminy pochodzące z krwi udomowionych zwierząt parzystokopytnych.

Literatura

[1] A. Bujacz, *Acta Crystallographica Biological Crystallography*, **D68** (2012) 1278-1289.
[2] B. Sekula, K. Zielinski, A. Bujacz, *International Journal of Biological Macromolecules*, **60** (2013) 316-324.
[3] V. Blandin, P. Vigne, J. Breittmayer, Ch. Frelin, *Molecular Pharmacology*, **58** (2000) 1461-1469.
[4] M. Jerabek-Willemsen, C. Wienken, D. Braun, P. Baaske, S. Duhr *ASSAY and Drug Development Technologies*, 9 (2011) 342-353.

A-8

ODDZIAŁYWANIA SSACZYCH ALBUMIN SUROWICZYCH Z LIGANDAMI ZAWIERAJĄCYMI ATOMY HALOGENOWE

Bartosz Sekuła, Anna Bujacz

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

Wiele aktywnych biologicznie związków posiada w swojej strukturze atomy halogenowe: fluor, chlor, brom, jod. Atomy te bardzo często wprowadzane są do leku w celu zmiany jego powinowactwa do białek receptorowych i transportowych, bądź wydłużenia okresu półtrwania farmaceutyku w organizmie.

W przeszłości panował pogląd, że atomy halogenowe w małych cząsteczkach są stosunkowo obojętne i po utworzeniu kompleksu ligandu z białkiem zajmują jedynie hydrofobowe obszary lub „puste przestrzenie". Jednak, atomy halogenowe mogą również uczestniczyć w tworzeniu stabilizujących oddziaływań elektrostatycznych z bogatymi w elektrony składnikami białek [1]. Atomy halogenowe małych cząsteczek nie są sferami o równym rozłożeniu potencjału elektrostatycznego. Posiadają one region o ładunku dodatnim zlokalizowany na przedłużeniu wiązania pomiędzy węglem, a atomem halogenowym, a także otaczający ładunek ujemny zlokalizowany koaksjalnie do wiązania węgiel-halogen. Z tego względu atomy halogenowe mogą odgrywać rolę zarówno donora jak i akceptora w tworzonych wiązaniach wodorowych.

Jednym z białek wykorzystywanych przy projektowaniu leków jest albumina surowicza, główne białko transportowe osocza kręgowców. Łańcuch polipeptydowy albuminy o długości ponad 580 aminokwasów tworzy trójdomenową, helikalną strukturę, w której znajduje się wiele kieszeni wiążących [2]. Dwa rejony, zlokalizowane w subdomenie II i III, nazywane są miejscami Sudlow'a lub miejscami wiązania leków. W kieszeniach tych wiąże się wiele heterocyklicznych oraz aromatycznych leków.

W PDB zdeponowanych jest 20 struktur krystalicznych kompleksów surowiczych albumin (ludzkiej, wołowej, końskiej) z dwunastoma aromatycznymi związkami zawierającymi atomy halogenowe. Pięć ligandów zawiera fluor, dwa chlor a pięć posiada atomy jodu [3,4].

Prezentowany przegląd charakteru występujących specyficznych wiązań wodorowych i halogenowych wewnątrz miejsc wiążących albumin na podstawie badań strukturalnych surowiczych albumin w kompleksach z ligandami zawierającymi halogen uzupełniły dotychczasowy stan wiedzy o oddziaływaniach atomów halogenowych z białkiem.

Literatura

[1] E. Parisini, P. Metrangolo, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2000) 2267.
[2] D.C. Carter, X.M. He, *Science*, **249** (1990) 302.
[3] B. Sekuła B., K. Zieliński K., A. Bujacz, *Int. J. Biol. Macromol.*, **60** (2013) 316.
[4] J. Ghuman, P.A. Zunszain, I. Petitpas, A.A. Bhattacharya, M. Otagiri, S. Curry, *J. Mol. Biol,.***353** (2005) 38.

A-9

KRYSTALIZACJA BIAŁKA SZOKU CIEPLNEGO Hsp104

Marta Orlikowska*, Krzysztof Liberek, Grzegorz Bujacz***

**Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka, Łódź*
*** Katedra Biologii Molekularnej i Komórkowej, UG-GUMed, Gdańsk*

W walce z nieprawidłowo zwiniętymi i niefunkcjonalnymi agregatami białkowymi ważną rolę odgrywają białka opiekuńcze. Wiele z nich znanych jest jako białka szoku cieplnego (Hsp ang. *Heat shock proteins*). W warunkach fizjologicznych stanowią 5-10% wszystkich białek wytwarzanych przez komórkę. Poziom ich syntezy gwałtownie wzrasta w odpowiedzi na wystąpienie czynników stresowych takich, jak: szok termiczny na skutek podwyższenia temperatury ponad zakres fizjologiczny, UV, etanol czy obecność metali ciężkich. Pod wpływem działania wyżej wymienionych czynników stresowych łańcuchy polipeptydowe białek komórkowych ulegają rozwinięciu, a ukryte dotąd w głębi hydrofobowe łańcuchy boczne zostają wyeksponowane do rozpuszczalnika, co zwiększa skłonność białka do agregacji i wypadania z roztworu. Białka opiekuńcze hamują ten proces lub naprawiają powstałe uszkodzenia.

Drożdżowe białko szoku cieplnego Hsp104 oraz jego bakteryjny odpowiednik ClpB, to jedyne znane białka opiekuńcze wykazujące zdolność dysocjacji amyloidowych agregatów białkowych, utworzonych w wyniku procesu nieprawidłowego fałdowania białek [1]. Zjawisko to leży u podstaw szeregu chorób człowieka a przede wszystkim chorób neurodegeneracyjnych. Zarówno w przypadku białka Hsp104 jak i jego bakteryjnego odpowiednika ClpB, tylko heksameryczne białko wykazuje aktywność dezagregacyjną. Dotychczas nie została określona struktura krystaliczna heksameru żadnego z tych białek. Podjęto próby modelowania struktury biologicznie funkcjonalnego heksameru ClpB/Hsp4, wykorzystując dane z kriomikroskopii elektronowej oraz strukturę krystaliczną monomeru ClpB [2,3]. Uzyskane dwa modele wykazują znaczące różnice w położeniu środkowej domeny M, względem domen wiążących ATP. W strukturze ClpB wyeksponowana jest ona na zewnątrz i nie posiada znaczących kontaktów z resztą molekuły. W rekonstrukcji heksameru Hsp104 domena mająca kluczowe znaczenie dla aktywności dezagregacyjnej białka, jest umiejscowiona wewnątrz domeny NDB1 i jest z nią silnie związana. Potwierdzenie miejsca lokalizacji tej domeny i poznanie przyczyn aktywności dezagregacyjnej na poziomie molekularnym, poprzez wyznaczenie struktury krystalicznej białka Hsp104, będzie kolejnym krokiem w kierunku zrozumienia mechanizmu działania tej "molekularnej przyzwoitki".

W badaniach krystalograficznych najmniej przewidywalnym etapem jest uzyskanie kryształów białka dobrze rozpraszających promieniowanie rentgenowskie. Zostaną zaprezentowane dotychczasowe prace nad krystalizacją białka Hsp104.

Praca finansowana jest z grantu NCN 2013/08/S/NZ1/00750.

Literatura

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

A-10

CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(II) ISOBUTYRATE WITH 2-ETHYLIMIDAZOLE CO-LIGAND

Sylwia Godlewska, Katarzyna Baranowska, Anna Dołega

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

Carboxylate ligand is part of the active site in many metalloproteins eg. hemerythrin, methane monooxygenase, ribonucleotide reductase. [1] Among them there are some examples of copper proteins. Carboxylate ligand in copper proteins active site is present in type I (class II and III) and Cu_A. [2]

Copper(II) carboxylates are often polynuclear complexes exhibiting bridging carboxylate mode [4-6]. In our search for appropriate precursor compounds that can be utilized in the synthesis of biomimetic models of copper proteins we obtained heteroleptic copper(II) isobutyrate with imidazole co-ligands.

The title compound crystallized as turquoise plates from the methanolic solution of copper(II) isobutyrate and 2-ethyl imidazole. The molecular structure of $[Cu(i\text{-}PrCOO)_2(2\text{-}EtIm)_2]$ is presented in Fig. 1. Copper atom is coordinated with two 2-ethylimidazole and two O-donor atoms from the isobutyrato ligands.
Complexes form 2D-hydrogen bond network of NH---O hydrogen bonds. The hydrogen bonds in network remind star-like shape.

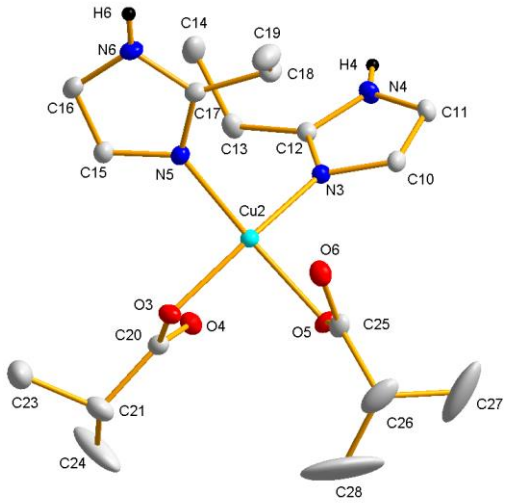


Fig. 1. Molecular structure of $[Cu(i\text{-}PrCOO)_2(2\text{-}EtIm)_2]$.

References

[1] A E. Y. Tshuva, S. J. Lippard, *Chem. Rev.* **2004,** *104,* 987-1012.
[2] J. T. Rubino, K. J. Franz, Journal of Inorganic Biochemistry 107 (2012) 129–143.
[3] 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.
[4] I. Fomina, Z. Dobrokhotova, G. Aleksandrov, A. Bogomyakov, M. Fedin, A. Dolganov, T. Magdesieva, V. Novotortsev, I. Eremenko, *Polyhedron* **29** (2010) 1734.
[5] G. Blewett, C. Esterhuysen, M.W. Bredenkamp,K.R. Koch, *Acta Cryst.* **E62** (2006) m420.
[6] M.Mikuriya, H.Azuma, R.Nukada, M.Handa, *Chem. Lett.* (1999) 57.

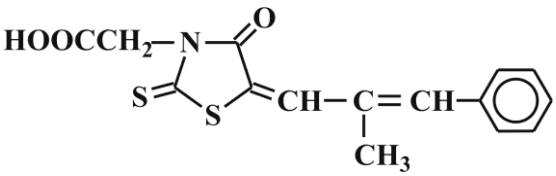
A-11

THE PLANARITY IN THE HOMOLOGUES OF EPALRESTAT IN THE CRYSTAL STRUCTURES

Ewa Żesławska[1], Wojciech Nitek[2], Waldemar Tejchman[1]

[1] Departament of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków, Poland
[2] Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

Epalrestat (EP), (5Z)-5-[(2'E)-2'-methyl-3'-phenyl-2'-propen-1'-ylidene]-4-oxo- 2-thioxo-3-thiazolidineacetic acid, is known as an inhibitor of aldose reductase (AR) (Scheme 1).



Scheme 1. A molecular diagram of epalrestat

In Japan EP has been used as the drug in the treatment of diabetic neuropathy [1].

AR is the first enzyme in the polyol pathway, which converts glucose to sorbitol using NADPH as a reducing cofactor. Therefore, initially AR was considered to be responsible for diabetic complications. The interest of AR has increased during last decade. AR is recently known as a reductant of lipid peroxidation-derived aldehydes as well as their glutathion conjugates. Its studies suggest the importance of this enzyme in the inflammation and cancer processes, so they open the broad interest in the finding of new AR inhibitors [2-4].

In this report we present the results of the crystal structure analysis of two homologues of EP (EPH1, EPH2). Both compounds crystallize in the triclinic centrosymmetrical system. The first homolgue (EPH1) forms hydrogen bonds *via* carboxyl group with DMF from the solvent (Fig. 1), whereas the second (EPH2) builds homosynthons by intermolecular interaction of two molcecules *via* carboxyl groups (Fig. 2). The EPH1 molecule is more planar than the EPH2 molecule.

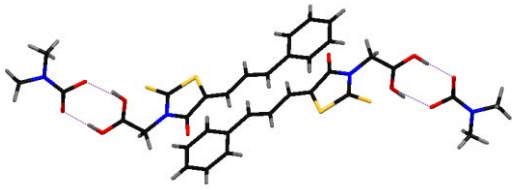


Fig. 1. Intermolecular interactions in the crystal structure of EPH1

Fig. 2. Intermolecular interactions in the crystal structure of EPH2

References

[1] Ramirez MA, Borja NL Pharmacotherapy **28** (2008) 646-655.
[2] Ramana KV BioMol Concepts **2** (2011) 103-114.
[3] Ramana KV, Srivastava SK Int J Biochem Cell Biol **42** (2010) 17-20.
[4] Tammali R, Srivastava SK, Ramana KV Curr Cancer Drug Turgets **11** (2011) 560-71.

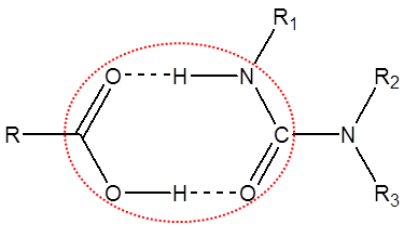
A-12

O-H...O AND N-H...O DOUBLE HYDROGEN BONDS MOTIF IN SUPRAMOLECULAR SYNTHON OF CARBAMIDE AND CARBOXYLATE GROUPS

Agnieszka J. Rybarczyk-Pirek, Magdalena Małecka, Lilianna Chęcińska, Marcin Palusiak

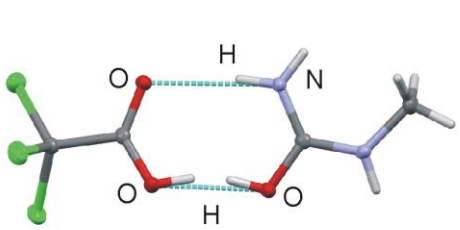
Department of Theoretical and Structural Chemistry, Faculcy of Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź, Poland

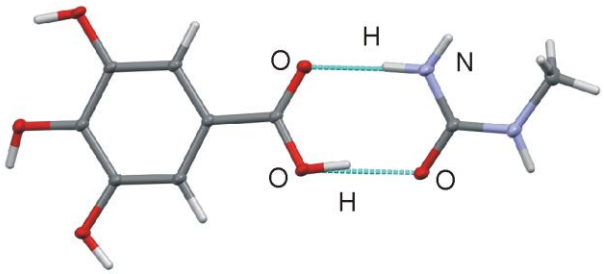
Recent growth of scientific interests in co-crystallization is caused by its possible applications in pharmacy as a method of changing physical properties of active pharmaceutical ingredients [1-3]. Co-crystallization of various molecular components may be also understood as a supramolecular heterogeneous synthesis which utilities versatile intermolecular interactions. Due to these reasons we have focused our attention to a co-crystallization of simple molecular blocks: urea and carboxylic acid derivatives. Special interests in urea are caused by its special properties in formation of intermolecular interactions - it can act as both hydrogen-bond donor through NH protons and acceptor with lone pairs of carbonyl group [4].



Our recent studies on N-methylurea co-crystals let identify carbonyl-urea double homo-heteroatomic O-H…O / N-H…O hydrogen bonding motif [5]. It has turned our attention also due to a potential double proton transfer *via* O-H…O and N-H…O hydrogen bonds and an assumption that these interactions could be classified as Low Barrier Hydrogen Bonds.

The presented studies are focused on analysis of O-H..O and N-H…O hydrogen bonds in urea-carboxylic acid complexes by means of experimental X-ray diffraction methods and theoretical quantum chemistry calculations. The analysis of the title synthon were performed in order to characterize the nature of intermolecular interactions in terms of their geometry, energetic and topological electron density properties.





References

[1] C. B. Aakeröy, M.E. Fasulo, J. Desper, *Molecular Pharmaceutics* **4** (2007), 317.
[2] M. Wenger, J. Bernstein, *Molecular Pharmaceutics* **4** (2007), 355.
[3] S.L Childs, G.P. Stahly, A. Park, *Molecular Pharmaceutics* **4** (2007), 323.
[4] A. Alhalaweh, S. George, D. Bostrom, S.P. Velaga, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010), 4847.
[5] A.J. Rybarczyk-Pirek, *Struct. Chem*. **23** (2012), 1739.

A-13

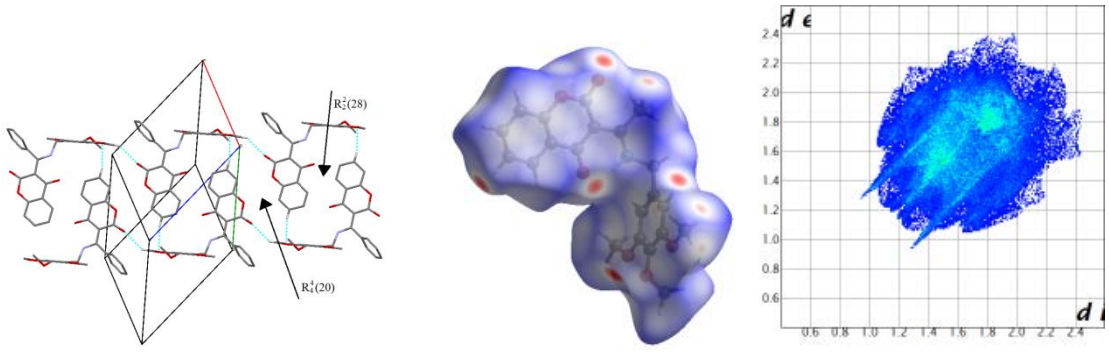
IDENTYFIKACJA ODDZIAŁYWAŃ W STRUKTURACH KRYSTALICZNYCH POCHODNYCH CHROMONU

Małgorzata Telesiewicz,[a] Magdalena Małecka,[a] Elżbieta Budzisz,[b] Marcin Palusiak[a]

a) Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Zakład Chemii Strukturalnej i Krystalografii, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
b) Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny, Zakład Chemii Surowców Kosmetycznych, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź

Prezentowane badania obejmują charakterystykę motywów wiązań wodorowych w strukturach trzech pochodnych chromonu w oparciu o eksperyment rtg. Szczególna uwaga została skupiona na analizie oddziaływań z wykorzystaniem notacji grafów [1] oraz z zastosowaniem powierzchni Hirshfelda[2].

Ze względu na to, że dla pochodnych chromonu zostały potwierdzone ich właściwości biologiczne[3], w tym parametr liofilowości, w prezentowanych badaniach została podjęta próba korelacji parametru logP (miara lipofilowości) z udziałami różnych oddziaływań w sieci krystalicznej.



a) b) c)

Rys.1. a) Motyw wiązania wodorowego, b) powierzchnia Hirshfelda c) „odcisk palca" oddziaływań dla struktury krystalicznej związku I.

Literatura

[1] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res*., 1990, **23**, 120. (b) J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N-L. Chang, *Angew. Chem*. Int. Ed. Engl. 120 1995, **34**, 1555.

[2] M. A. Spackman, P. G. Byrom, *Chem. Phys. Lett*. 1997, **267**, 215. 90 (b) M. A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 19. (c) M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 378. (d) J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *Chem. Commun*., 2007, 3814. (e) M. A. Spackman, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 2008, **10**, 377. (g) F. L. Hirshfeld, 95 *Theor. Chim. Acta*, 1977, **44**, 129. (h) H. F. Clausen, M. S. Chevallier, M. A. Spackman, B. B. Iversen, *New J. Chem*., 2010, **34**, 193.

[3] E. Budzisz, E. Brzezińska, U. Krajewska, M. Różalski, *Eur. J. Med. Chem*. 2003, **38**, 597.

A-14

EXPERIMENTAL CHARGE DENSITY STUDY. THE CASE OF OXAPHOSPHIN DERIVATIVE

Magdalena Małecka,[a] Swastik Mondal,[b] Sander van Smaalen[b]

a) Department of Crystallography and Crystal Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, Łódź, 90-236, Poland, malecka@uni.lodz.pl
b) Lehrstuhl für Kristallographie, Universität Bayreuth, Bayreuth, D-95440, Germany

A combined experimental and theoretical study of one oxaphosphinane derivative was made on the basis of a topological analysis of its electron density distributions. The electron density was determined from a high-resolution X-ray diffraction data set measured with synchrotron radiation at 100K, whereas theoretical calculations were performed using DFT methods at the B3LYP\6-311++G(3df,3pd) level of approximation. The charge density distribution and analysis of topological properties revealed that the P-O bond is of the transit closed shell type. The crystal structure possesses one intra- and several inter-molecular hydrogen bonds. They were characterized quantitatively by topological properties using Bader's Atoms in Molecules theory [1]. All hydrogen bonds were classified as weak. Further analysis of the experimental electron density by the Source Function [2] allowed the intra-molecular hydrogen bond to be characterized as an isolated hydrogen bond in contrast to the resonance-assisted hydrogen bond in related molecules, like chromone derivatives [3].

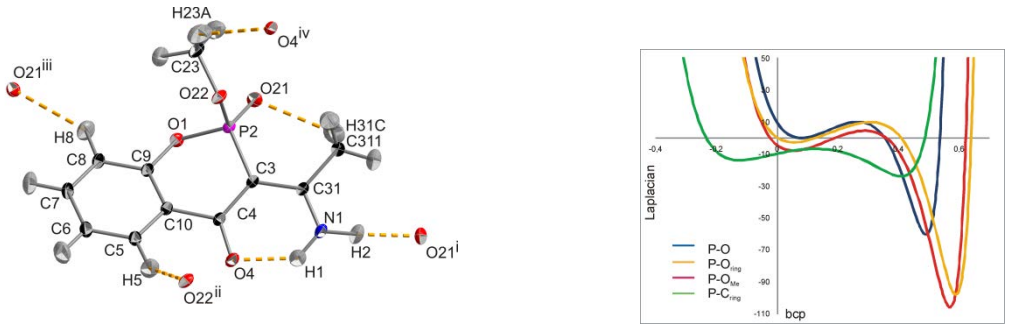


Fig. 1. a) View of molecular structure with atom numbering scheme and hydrogen bonds. The symmetry codes are: (i) 1-*x*, -½+*y*, ½-*z*; (ii) ½+*x*, ½-*y*, -*z*; (iii) ½+*x*, 3/2-*y*, -*z*; (iv) -½+*x*, ½-*y*, -*z*. b) Laplacians along the bond path of the P2-O22: P-O(Me); P2-O1: P-O(ring); P2-O21: P-O and P2-C3: P-C(ring) bonds. The horizontal axis measures the distance to the BCPs.

Acknowledgements
The high-resolution measurement was carried out within the projects I-20090042EC and I-20110099EC at the light source DORIS III at HASYLAB/DESY, Hamburg, Germany.

Literatura

[1] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Oxford University Press. (1990).
[2] C. Gatti, "The Source Function Descriptors as a Tool to Extract Chemical Information from Theoretical and Experimental Electron Densities", *Struct. & Bond*., (2012). 1-93.
[3] M. Małecka, L. Chęcińska, C. Paulmann, *Struct. Chem*. 23, (2012), 801-807.

A-15

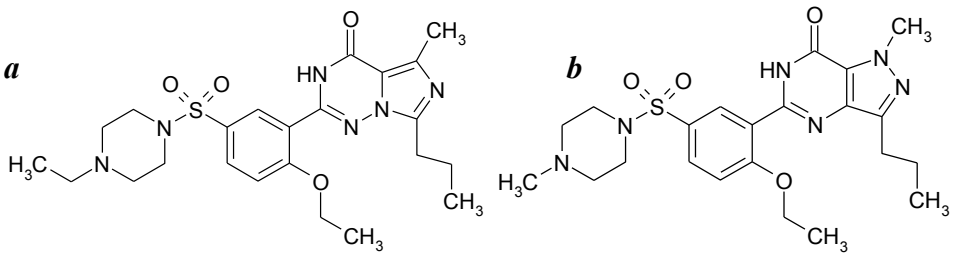
VARDENAFIL – ANALOG VIAGRY

Ida Mazerant, Małgorzata Szczesio, Andrzej Olczak, Marek L. Główka

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

Vardenafil otrzymaliśmy od Zakładów Farmaceutycznych Polpharma w celu zbadania jego struktury krystalicznej. Jest to związek o nazwie systematycznej (IUPAC) 4-[2-Ethoxy-5-(4-ethylpiperazin-1-yl)sulfonyl-phenyl]-9-methyl-7-propyl-3,5,6,8-tetrazabicyclo[4.3.0]nona-3,7,9-trien-2-one.

Wskazania stosowania Vardenafilu dotyczą zaburzeń erekcji związanych z osłabieniem naczyń krwionośnych w wyniku postępującego procesu starzenia organizmu, a także ze współistnieniem chorób układu krążenia, zaburzeń hormonalnych, czynników psychologicznych (zmęczenia wynikającego z przepracowania, stresu), stosowaniem używek, nieracjonalnym odżywianiem [1]. Lek stosowany jest również w terapii nadciśnienia płucnego w sytuacjach nadmiernego przeciążenie płynem naczyń krwionośnych płuc w przypadku uszkodzenia prawej komory serca. Vardenafil stanowi analog Viagry (nazwa handlowa - Sildenafil) i został wprowadzony na rynek przez firmy: Bayer Pharmaceuticals, GlaxoSmithKline i Schering-Plough pod nazwami handlowymi Levitra i Staxyn [2]. Analogi różnią się podstawieniem przy atomie azotu w pierścieniu piperazyny oraz innej lokalizacji atomu azotu w pierścieniu pięcioatomowym (Sildenafil – pierścień pirazolidyny; Vardenafil – pierścień imidazolidyny).



Rys.1.Wzór strukturalny a.Vardeanfil; b.Sildenafil.

Badany związek w postaci chlorowodorku krystalizuje w grupie przestrzennej C2/c, a parametry komórki elementarnej wynoszą a=34,6920(17)Å, b=11,4048(6)Å, c=14,4728(7)Å oraz β=93,270(2)°. Protonowanie następuje na atomie azotu w pierścieniu piperazyny.

Przedstawimy porównanie określonej struktury z siedemnastoma innymi zdeponowanymi w bazie CSD [3].

Literatura

[1] Lew-Starowicz Z., *Leczenie zaburzeń seksualnych*, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 1997
[2] Centrum Informacji o Leku: *Europejskie Publiczne Sprawozdanie (EPAR) dotyczące leku Levitra*, European Medicines Agency; EMA/163166/2012; EMEA/H/C/000475.
[3] Allen, F. H. (2002). *Acta Cryst.* B**58**, 380-388.

A-16

STRUKTURA NOWYCH TUBERKULOSTATYKÓW – POCHODNYCH IZONIAZYDU

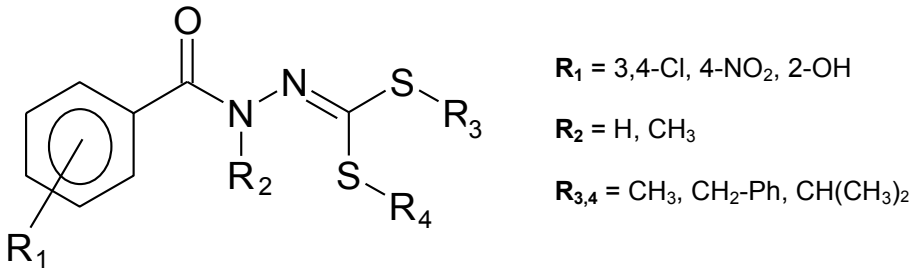
Małgorzata Szczesio, Ida Mazerant, Andrzej Olczak, Marek L. Główka

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

Stosowanie pojedynczego leku w terapii przeciwgruźliczej grozi szybkim pojawieniem się szczepów opornych na leczenie. Konieczność zestawiania kilku leków oraz długa lista skutków ubocznych związana z ich stosowaniem zwiększa zainteresowanie związkami o możliwej aktywności tuberkulostatycznej. Zmusza to równocześnie do ciągłych poszukiwań nowych leków przeciwprątkowych. [1]

Izoniazyd jest powszechnie wykorzystywany w leczeniu gruźlicy. Seria jego pochodnych (*Rys.1)*, zawierających ugrupowania hydrazydowe została zsyntezowana przez zespół prof. dr hab. inż. H. Foksa z Katedry i Zakładu Chemii Organicznej Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego. Badania aktywności tych związków zostały wykonane przez zespół prof. Zofii Zwolskiej z Instytutu Gruźlicy i Chorób Płuc w Warszawie. [2]

Istotnym elementem strukturalnym zbadanych związków okazało się „wypłaszczenie cząsteczek", czemu sprzyjają wewnętrzcząsteczkowe wiązania wodorowe możliwe dzięki odpowiednim podstawnikom R_1 i R_2. Z kolei wielkość grup R_3 i R_4 ma wpływ na upakowanie cząsteczek, a także na aktywność danego związku.



Rys. 1. Wzory strukturalne zbadanych związków o działaniu tuberkulostatycznym

Literatura

[1] Rowińska-Zakrzewska E.: *Gruźlica – choroba, o której należy pamiętać.* Instytut Gruźlicy i Chorób Płuc, 1994.

[2] Gobis, K., Foks, H., Zwolska, Z., Augustynowicz-Kopec, E., Główka, M. L., Olczak, A. & Sabisz, M. (2011). *Monatsh. Chem.* **142**, 1137-1142.

A-17

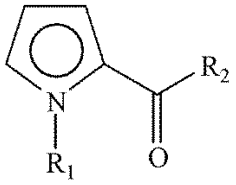
WPŁYW BAZY I METODY NA OBLICZENIA AIM W OPARCIU O ANALIZĘ NOWYCH POCHODNYCH PIROLU PODSTAWIONYCH W POZYCJI 2

Katarzyna Rybicka, Małgorzata Domagała, Marcin Palusiak

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

Kwantowa teoria Atomy w Cząsteczkach (*QTAIM*) Richarda Badera to usystematyzowana analiza rozkładu ładunku elektronowego. Opiera się na wyznaczeniu i analizie funkcji gęstości elektronowej, jej parametrów w punktach krytycznych (*CP*) oraz topologicznej analizie pola gradientu. Teoria ta umożliwia analizę właściwości dowolnego atomu lub fragmentu molekularnego wewnątrz cząsteczki, służy jako doskonałe narzędzie do opisu wiązań chemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem oddziaływań niekowalencyjnych.

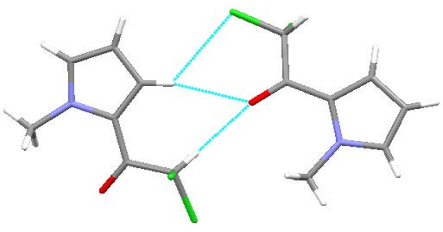
W niniejszej pracy przedstawiono wpływ wybranych funkcjonałów DFT i baz na obliczenia AIM. Do badań wstępnych, jako układy modelowe, wybrano struktury krystaliczne dwóch pochodnych pirolu, podstawionych w pozycji 2.



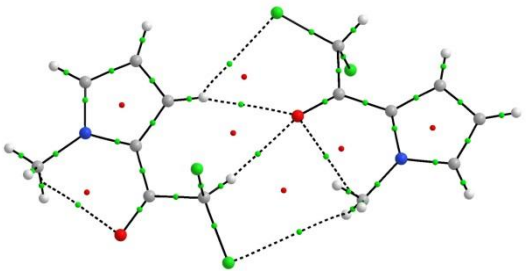
Schemat badanych struktur pirolu:
I *R_1=H, R_2=$CHCl_2$*
II *R_1=CH_3, R_2=$CHCl_2$*

W kryształach badanych związków spodziewano się wystąpienia międzycząsteczkowych oddziaływań wodorowych i halogenowych. Badania strukturalne pochodnych pirolu wykazały istnienie tylko wiązań wodorowych.

Dla kompleksów (dimerów i tetrameru) o geometrii wziętej z eksperymentu wykonano obliczenia DFT przy użyciu różnych typów funkcjonałów i zastosowano różne bazy. Ponadto wyniki obliczeń uzyskanych metodą MP2 w bazie 6-311++G(d,p) użyto jako danych referencyjnych.



Rys 1. Motywy wiązań wodorowych w strukturze krystalicznej związku II



Rys 2. Graf molekularny dimeru związku II

Literatura

[1] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, New York, 1990.

A-18

MULTI-TEMPERATURE STRUCTURAL STUDIES OF THE SPIN CROSSOVER COMPLEX $[Fe(MPHENBI)_2]^0 \cdot 2CHCl_3$ (MPHENBI = DEPROTONATED 2-(1*H*-BENZOIMIDAZOL-2-YL)-9-METHYL-1,10-PHENANTHROLINE)

Maria Nowak[1], Joachim Kusz[1] and Maksym Seredyuk[2]

[1] Institute of Physics, University of Silesia; Katowice, Poland
[2] Faculty of Chemistry, National Taras Shevchenko University; Kiev, Ukraine

Spin crossover complexes are compounds, which can undergo a transition between high spin and low spin states due to change of temperature, pressure, irradiation by light or by action of magnetic fields [1]. This molecular bistability is of great interest because of potential application of spin crossover materials in electronics as sensors, displays [2] or as temperature-sensitive contrast agents in magnetic resonance imaging [3].

The change of the spin state is directly related to the change of the bond length central atom–donor atom by ca. 0.2 Å (10%). In the crystal network, the cooperative propagation of the structural disturbance can be mediated by covalent bonds of rigid bridging ligands or by intermolecular interactions [1].

The complex $[Fe(mphenbi)_2]^0 \cdot 2CHCl_3$ is an example of a mononuclear complex which exhibit abrupt two-step spin transition (mphenbi is deprotonated 2-(1*H*-benzoimidazol-2-yl)-9-methyl-1,10-phenanthroline). The structure of the complex adopts monoclinic space group $P2_1/n$ with only one Fe(II) site in the asymmetric unit. In the high spin state, the complex molecules are connected by weak C–H···N hydrogen bonds forming layers protruding in *ac* plane, while in the low spin state, additional weak hydrogen bonds C–H···Cl occur connecting layers. Presumably, the change the interactions together with temperature dependent disorder of the chloroform molecules are responsible for the observed two-step spin transition.

Here we report the multi-temperature structural studies of the title compound as well as temperature dependent measurements of the lattice parameters.

Literature

[1] P. Gütlich, H. A. Goodwin (eds.), "*Spin crossover in transition metal compounds 1-3"*, Top. Curr. Chem., vv. 233 – 235 (2004). Springer, Berlin
[2] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science*, **279** (1998) 44.
[3] R. N. Muller, V. Elst, S. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 8405.

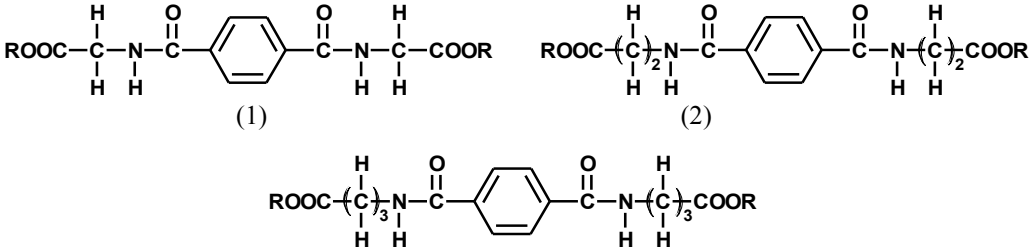
A-19

CRYSTAL STRUCTURES OF NEW TEREPHTHALAMIDES

Maria Nowak[1], Barbara Hachuła[2], Anna Polasz[2], Violetta Kozik[2], Grzegorz J. Małecki[2], Joachim Kusz[1]

[1] *Institute of Physics, University of Silesia; Katowice, Poland*
[2] *Institute of Chemistry, University of Silesia; Katowice, Poland*

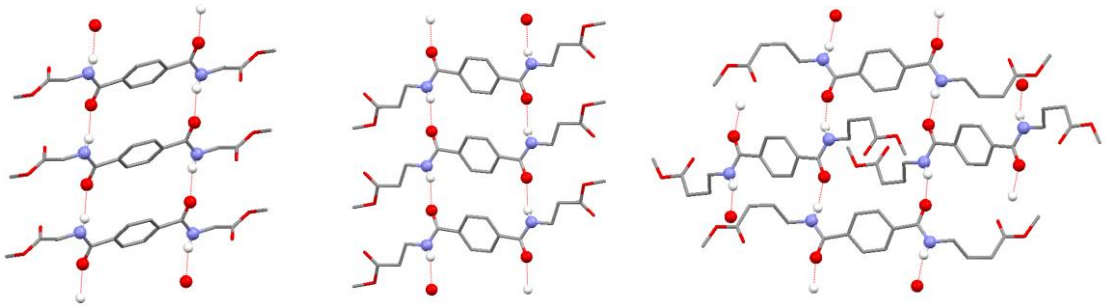
We have synthesized and structurally characterized new compounds, which are bis-terephthalamides of methyl esters of α-amino acids including glycine (1), *β*-alanine (2) and 4-aminobutyric acid (3), respectively [1]. Our interest in the title compounds comes from investigations of the IR spectra of hydrogen bonding in other amide and thioamide derivatives [2,3]. Chemical structure diagrams of (1-3) are presented below (R=CH_3).



(1) (2)

(3)

Terephthalamides crystallize in the monoclinic and orthorhombic space group ($P2_1/c$ (1); $P2_1/n$ (2); *Pbca* (3)) with one molecule in the asymmetric unit. In the structures of presented terephthalamides there are two intermolecular N-H···O hydrogen bonds that connect the individual molecules to form a supramolecular ribbon-like structure (Fig. 1).



(1) (2) (3)

Fig. 1. Crystal packing of terephthalamides (1-3) showing the formation of intermolecularly hydrogen-bonded structure. The red lines indicate the hydrogen-bonding interactions. H atoms not involved in hydrogen bonding have been omitted.

In this communication we also show the results of density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31 G(d,p) level of theory for the compounds and their IR spectra.

Reference

[1] CCDC reference number: 1005545-1005548.
[2] H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, B. Hachuła, A. Michta, *Spectrochimica Acta A* **97** (2012) 263.
[3] H. T. Flakus, W. Śmiszek-Lindert, B. Hachuła, 2011, *J. Phys. Chem. A* **115** (2011) 7511.

A-20

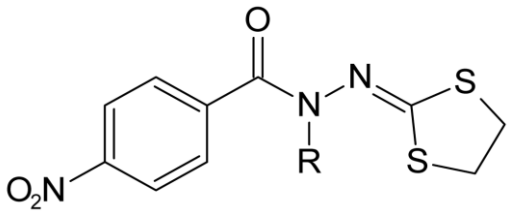
STRUKTURA POCHODNYCH NITROBENZOHYDRAZYDU – POTENCJALNYCH TUBERKULOSTATYKÓW

Sylwia Kałużyńska, Andrzej Olczak, Małgorzata Szczesio, Marek L. Główka

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

Gruźlica jest to choroba zakaźna płuc, powodowana przez prątek gruźlicy *Mycobacterium tuberculosis*. Poważnym problemem w tej chorobie jest pojawianie się nowych szczepów prątków odpornych na stosowane leki [1].

Określone zostały struktury przestrzenne dwóch potencjalnych tuberkulostatyków: N'-(1,3-ditiolano-2-ylideno)-4-nitrobenzohydrazydu (struktura A) i jego N-metylo- podstawionej pochodnej (B). Oba związki zsyntetyzowane zostały w zespole prof. H. Foksa z Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego.



Rys. 1. Wzór strukturalny badanych związków: R=H – związek A, R=Me – związek B

Związek A krystalizuje w grupie przestrzennej P21/c, zaś parametry jego komórki elementarnej wynoszą: a=15,0648(4)Å, b=5,0388(1)Å, c=16,0927(4)Å, β=112,729(1)^{o}. Związek B zaś krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$, a jego parametry komórki elementarnej wynoszą: a=5,6543(1)Å, b=13,0636(2)Å, c=17,9498(2)Å.

Związek A zdolny jest do tworzenia silnych wiązań wodorowych typu NH...O pomiędzy grupami amidowymi o konformacji *anti*, łączących równoległe cząsteczki wzdłuż łańcuchów biegnących w kierunku [010]. Ten typ ułożenia wiązań wodorowych jest opisany grafem wodorowym C(4) [2]. Cząsteczki związku A są praktycznie płaskie, dzięki sprzężeniom wiązań wielokrotnych.

W kryształach związku B grupa amidowa przyjmuje konformację *syn* i cząsteczki są charakterystycznie zgięte. Z powodu braku kwasowej grupy NH obserwowane są jedynie słabe wewnątrzcząsteczkowe kontakty wodorowe.

W bazie CSD [3] obecnych jest 11 związków zawierających fragment pochodnej dimerkaptometylenohydrazydu kwasu benzoesowego, która obecna jest w strukturze związku A i B.

Literatura

[1] E. Rowińska – Zakrzewska, „Gruźlica w praktyce lekarskiej", Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2000
[2] J. Bernstein, „Polymorphism in molecular crystals", Clarendon Press, Oxford, 2002
[3] http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd

A-21

CRYSTAL AND MLECULAR STRUCTURES OF TWO LITHIUM COMPLEXES WITH PYRAZINE-2,3,5,6-TETRACARBOXYLATE AND WATER LIGANDS

Wojciech Starosta, Janusz Leciejewicz

Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

(μ-Dihydrogen pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylato-κ^6*O*^{2},*N*^{1},*O*^{6};*O*^{3},*N*^{4},*O*^{5})bis(diaqua-lithium) monohydrate [1]

The structure of the title compound, $[Li_2(C_8H_2N_2O_8)(H_2O)_4]\cdot H_2O$, is composed of dinuclear molecules in which the ligand bridges two symmetry-related Li^I ions, each κ occupy special positions on twofold rotation axes, whereas a crystal water molecule is located at the intersection of three twofold rotation axes. The Li^I cation shows a distorted trigonal-bipyramidal coordination. Two carboxylate groups remain protonated and form short interligand hydrogen bonds. The molecules are held together by a network of hydrogen bonds in which the coordinating and solvation water molecules act as donors and carboxylate O atoms as acceptors, forming a three-dimensional architecture.

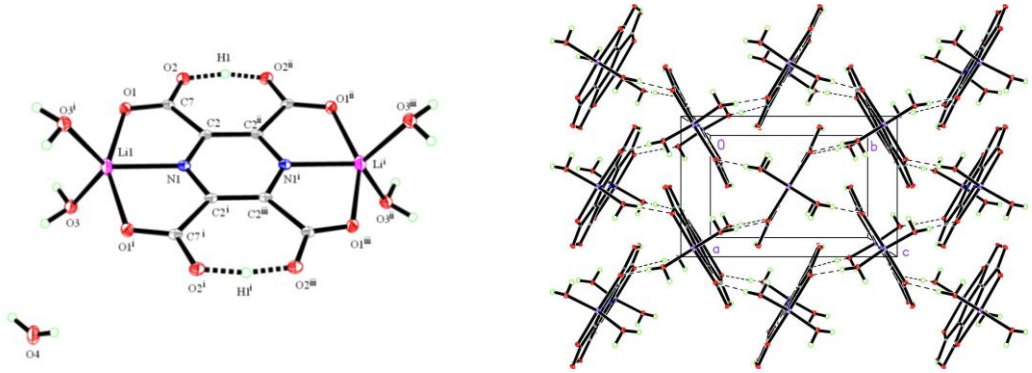


Fig. 1. The molecule of the title compound with atom labelling scheme and 50% probability displacement ellipsoids (left). A single molecular layer composed of the dimers linked by a hydrogen bond network as viewed along the crystal c direction (right).

Catena-Poly[[lithium-μ$_2$-(dihydrogen pyrazine-2,3,5,6-tetracarboxylato-κ^6*O*^{2},*N*^{1},*O*^{6};*O*^{3},*N*^{4},*O*^{5}-lithium-di-μ-aqua-κ^4*O*:*O*] 2.5-hydrate] [2]

The title coordination polymer, $\{[Li_2(C_8H_2N_2O_8)(H_2O)_2]\cdot 2.5H_2O\}_n$, is built up from molecular ribbons propagating in the *c*-axis direction of the orthorhombic unit cell; the ligand bridges two Li^+ ions using both its *N*,*O*,*O*'-bonding sites and adjacent Li^+ ions are bridged by pairs of water molecules. The coordination geometry of the metal ion is distorted trigonal bipyramidal, with the ligand O atoms in the axial sites. Two of the carboxylate groups of the ligand remain protonated and form short symmetric O-

H···O hydrogen bonds. In the crystal, the ribbons interact *via* a network of O-H···O hydrogen bonds in which coordinating water molecules act as donors and carboxylate O atoms within adjacent ribbons act as acceptors, giving rise to a three-dimensional framework. O-H···N interactions are also observed. The asymmetric unit contains quarter of the ligand and the complete ligand has 2/*m* symmetry; the Li^+ ion lies on a special position with *m*.. site symmetry. Both bridging water molecules have *m*2*m* site symmetry and both lattice water molecules have *m*.. site symmetry; one of the latter was modelled with a site occupancy of 0.25.

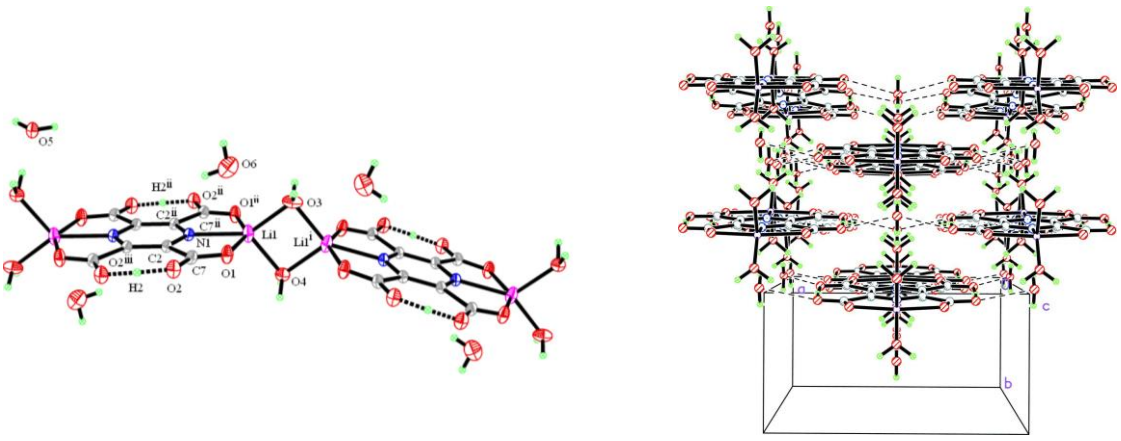


Fig. 2. A fragment of a [001] chain in the title compound with 50% probability displacement ellipsoids (left). The alignment of the ribbons viewed along the crystal a direction (right)

References

[1] W. Starosta, J. Leciejewicz, *Acta Cryst.* (2014). E**70**, m172
[2] W. Starosta, J. Leciejewicz, Acta Cryst. (2014). E**70**, m234–m235

A-22

SUPRAMOLECULAR SYNTHONS AND NETWORKS FORMED BETWEEN 5-SULFOISOPHTHALIC ACID AND VARIABLE AMINOPYRIDINES. PART I

Anna M. Nowak[a], **Jan Janczak**[b] **and Veneta Videnova-Adrabińska**[a]

[a]*Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland*
[b]*Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Science, 2 Okolna St., 50-950 Wrocław, Poland*

Crystal engineering is a rapidly expanding area of solid-state chemical research. It has applications in materials science, molecular biology or pharmaceutical science. This leads to the growing interest in designing and preparing molecular crystals and understanding crystal packing. The work in this field is focused on predicting variable hydrogen bond patterns (homosynthons and heterosynthons) involved in the crystals [1]. The small molecules such as aminopyridines, with nitrogen atoms and amine groups, may be used as a model for understanding for example the nucleic acid bases. We already know the strong recognition pattern of the carboxylic acid group with pyridines, which is a popular synthon for crystal design and is present in different crystal structures [2].

Here we present our studies on recognition patterns issued between 5-sulfoisophthalic acid and aminopyridines. We have analyzed the possibility of creating a heterosynthon N-H···O/O-H···N (fig.1. and 2.) for sulfonate and carboxylic groups. We also checked how the position of the amine group (2-aminopyridine, 3-aminopyridine, 4-aminopyridine) changes the motifs and supramolecular networks. Moreover we obtained interesting results studying compounds formed between the 5-sulfoisophthalic acid and 2,6-diaminopyridine. In the case of water, used as a solvent, we also had to assume that it will create supramolecular motifs and chains – in the end it is a molecule that "likes" hydrogen bonds (fig.3.). Thus, the conditions of crystallization such as temperature, solvent, the type and molar ratio of the substrates or methods of crystallization had a significant impact on the receiving novel three-dimensional, supramolecular networks.

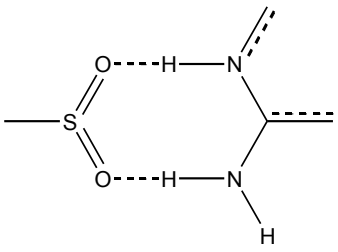


Fig.1. Heterosynthon with sulfonate group

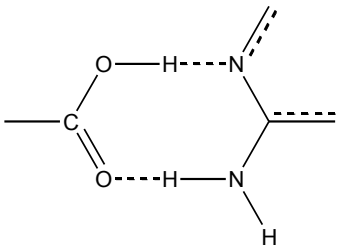


Fig.2. Heterosynthon with carboxylic group

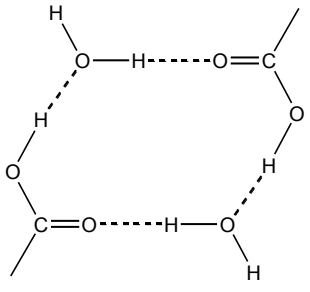


Fig.3. Synthon with water molecule

References

[1] J. Bis, M. Zawarotko, *Crystal Growth & Design,* **5**, (2005) 1169
[2] B. Sarma, et al., *Crystal Growth & Design,* **9**, (2009) 1546

A-23

SUPRAMOLECULAR SYNTHONS AND NETWORKS FORMED BETWEEN 5-SULFOISOPHTHALIC ACID AND VARIABLE AMINOPYRIMIDINES. PART II

Anna M. Nowak[a], **Jan Janczak**[b] **and Veneta Videnova-Adrabinska**[a]

[a]*Department of Chemistry, Wroclaw University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland*
[b]*Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Science, 2 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland*

Hereafter we present the further part of our research on 5-sulfoisophthalic acid (cf. A-22). We have analyzed such aminopyrimidines as 2-aminopirymidine, 2,4-diaminopyrimidine and 2,4,6-triaminopyrimidine. Also in this complexes we check the possibility of creating a heterosynthon -N-H···O / -O-H···N (fig.1. and 2.) for sulfonate and carboxylic groups. The growing number of the nitrogen atoms and the amine groups has an huge impact on the motifs and supramolecular networks. Moreover we observed formation of homosynthons between aminopyrimidine molecules (fig.3.). Water was used as a solvent, so we also had to assume that it will create a supramolecular motifs and chains. Thus, also in this case, the conditions of crystallization such as temperature, solvent, the type and molar ratio of the starting materials as well as the methods of crystallization had a significant impact on the received three-dimensional supramolecular structures.

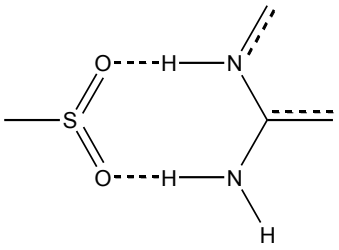


Fig.1. Heterosynthon with sulfonate group

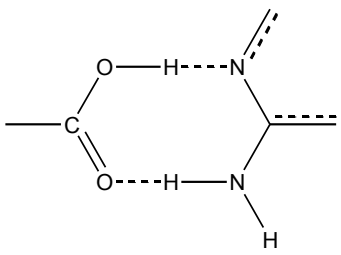


Fig.2. Heterosynthon with carboxylic group

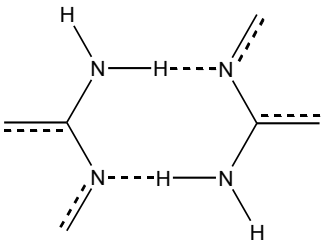


Fig.3. Homosynthon for aminopyrimidines

References

[1] J. Bis, M. Zawarotko, *Crystal Growth & Design,* **5**, (2005) 1169
[2] B. Sarma, et al., *Crystal Growth & Design,* **9**, (2009) 1546

A-24

INVERSE RELATIONSHIP OF THERMAL EXPANSION AND COMPRESSIBILITY RULE IN IBUPROFEN

Magdalena Kropidłowska, Kinga Ostrowska, Andrzej Katrusiak

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

Ibuprofen [2(4-isobutylphenyl) propanoic acid, $C_{13}H_{18}O_2$] (Fig. 1) is a non-steroidal, anti-inflammatory drug, used for alleviating pain, reducing fever and soothing inflammation. It was derived from propanoic acid in the 1960s in the United Kingdom and the (S)-ibuprofen is phrmaceutically active enantiomer [1]. Nowadays it is available as a racemic mixture of S(+)-ibuprofen and R(-)-ibuprofen. The enantiomers (R and S) have symmetry of space group $P2_1$ (unit cell dimensions *a*=12.462 Å, *b*=8.035 Å, *c*=13.539 Å, β=112.89 °) [2]. The unit cell contains four ibuprofen molecules (Z = 4), with two molecules in the asymmetric unit (*Z*'= 2).

Racemic ibuprofen crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with Z=4 (unit cell *a*=14.667 Å, *b*=7.886 Å, *c*=10.730 Å and β=99.362°)[3]. (R,S)- Ibuprofen has been crystallized in a modified Merill-Bassett diamond anvil cell (DAC) [4] at pressure up to 1.28 GPa. During our study the structure of the racemic compound were measured in 150-295K temperature using X-ray single-crystal diffraction. Similarities and differences between the present and the literature data will be discussed.

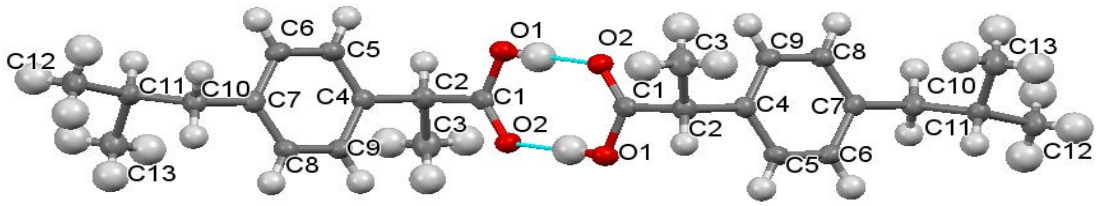


Fig. 1. The structure of two independent molecules of (RS)-ibuprofen, and its atom lebels.

References

[1] Adams, S. S. *Journal of clinical pharmacology* **32** (1992) 317–323.

[2] Freer, A. A., Bunyan, J. M., Shankland, N. & Sheen, D. B. *Acta Cryst*. C **49** (1993) 1378–1380.

[3] (a) McConnell, J. F. Cryst. Struct. Commun. **3** (1974) 73–75. (b) Shankland, N., Wilson, C. C., Florence, A. J. & Cox, P. J. *Acta Cryst. C* **53** (1997) 951–954.

[4] (a) Lawson, A. W.; Tang, T. Y. Rev. *Sci. Instrum*. **21** (1950) 815. (b) Jameson, J. C.; Lawson, A. W.; Nachtreib, N. H. Rev. *Sci. Instrum*. **30** (1959) 1016–1019. (c) Merrill, L.; Bassett, W. A. Rev. *Sci. Instrum.,* **45** (1974) 290–294

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

A-25

STRUKURA I WŁAŚCIWOŚCI KOKRYSZTAŁÓW 4-AMINO-N-(1,3-TIAZOL-2-YLO)BENZENOSULFONAMIDU Z NATURALNYMI ALKALOIDAMI

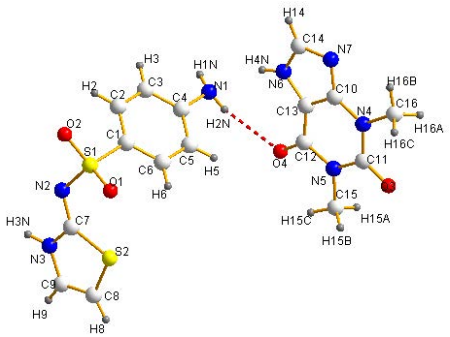
Marcin Zawadka[1], Dorota Pogoda[1], Jan Janczak[2], Veneta Videnova-Adrabińska[1]

[1]Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
[2]Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul .Okólna 2, 50-422 Wrocław

Kokryształy to jednorodne struktury krystaliczne zawierające co najmniej dwa składniki w określonym stosunku stechiometrycznym [1]. Pomimo, że zjawisko kokrystalizacji znane było już od ponad 160 lat, to dopiero pod koniec ostatniego stulecia metodę tę wykorzystano do otrzymania nowych struktur farmaceutycznie aktywnych składników (*ang. Active Pharmaceutical Integredient, API*). Zainteresowanie strukturami kokrystalicznymi API wynika głównie z możliwości modyfikacji właściwości fizykochemicznych, wpływających na poprawę parametrów farmakodynamicznych [2].

4-amino-N-(1,3-tiazol-2-ylo)benzenosulfonamid należy do grupy leków sulfonamidowych, wykazujące szerokie spektrum działania bakteriostatycznego. Wykazuje bardzo słabą rozpuszczalność w wodzie, stąd też stale poszukuje się nowych rozwiązań umożliwiające poprawę biodostępności w organizmie.

W prezentacji przedstawiamy wyniki analizy rentgenostrukturalnej oraz spektroskopowej nowej struktury kokrystalicznej 4-amino-N-(1,3-tiazol-2-ylo)benzenosulfonamid z 1,3-dimetyloksantyną**,** należącą do naturalnych alkaloidów purynowych. Kokryształ krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/n$. W strukturze następuje wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie protonu z grupy amidowej do pierścienia 4-amino-N-(1,3-tiazol-2-ylo)benzenosulfonamidu.



Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej kokryształu 4-amino-N-(1,3-tiazol-2-ylo)benzenosulfonamidu z 1,3-dimetyloksantyną.

Literatura

[1] S. Atitipamula, M.J. Zaworotko, *Cryst.Growth&Des.,* (2012), 5.
[2] N. Qiao, W. Schlindwein i inni, *Intern. J. of Pharm.,* (2011), 419.

A-26

WŁAŚCIWOŚCI KOORDYNACYJNE KWASU (IMIDAZO[1,2-a]PIRYMIDYN-2-YLO)OCTOWEGO

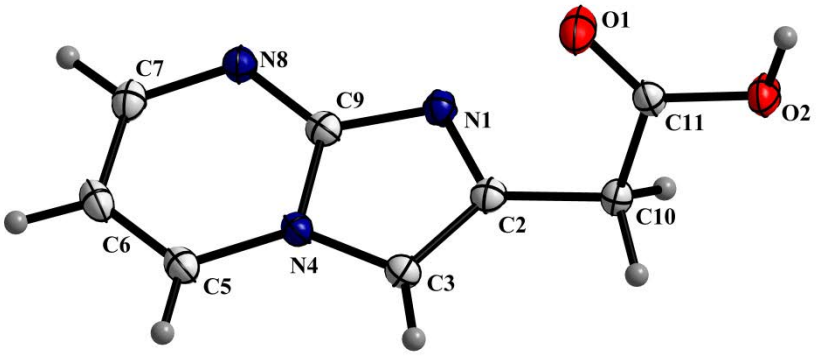
Agnieszka Dylong[(a)], Michał Sowa[(a)], Katarzyna Ślepokura[(b)], Waldemar Goldeman[(a)] i Ewa Matczak-Jon[(a)]

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

Dwupierścieniowe pochodne kwasu 2-imidazooctowego, stanowią interesującą grupę N,O-donorowych ligandów zdolnych do chelatacji jonów metali, co wynika z obecności w cząsteczce giętkiego łącznika -CH_2- między grupą karboksylową a pierścieniem heteroaromatycznym. Ponadto, liczne doniesienia literaturowe opisują szerokie spektrum aktywności biologicznej związków zbudowanych na bazie pierścienia imidazo[1,2-a]pirymidynowego, co czyni je interesującymi obiektami badań[1].

Celem prezentacji jest charakterystyka struktur krystalicznych kwasu (imidazo[1,2-a]pirymidyn-2-ylo)octowego oraz jego kompleksów z jonami wybranych metali.

Tytułowy związek (**I**) krystalizuje w grupie przestrzennej $Pca2_1$ krystalograficznego układu rombowego, jako cząsteczka elektrycznie obojętna (a = 19.255(64), b = 5.095(24), c = 7.572(3) Å; V = 742.8(5) Å^3; Z = 4; T = 100(2) K).



Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej w krysztale (**I**), z zaznaczeniem anizotropii drgań termicznych (prawdopodobieństwo 50%) i etykietami atomów.

Literatura

[1] Y. Rival, G. Grassy, G. Michel; *Chem.Pharm. Bull.,* 40(5) (1992), 1170.

A-27

MAKROCYKLICZNE *META*-FENYLENO-BUTADIYNYLENY JAKO MOLEKULARNE ODPOWIEDNIKI MOF I COF: SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA

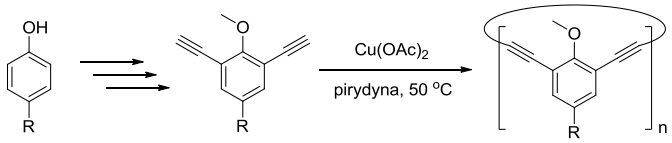
Nurbey Gulia, Bartłomiej Pigulski, Agata Arendt, Sławomir Szafert

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

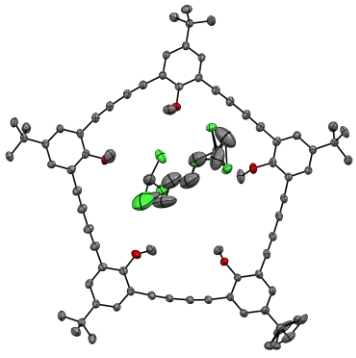
Materiały typu MOF [1] oraz ich organiczne odpowiedniki typu COF (ang. Covalent Organic Framework) [2] i CMP (ang. Conjugated Microporous Polymer) [3] cieszą się wciąż rosnącym zainteresowaniem świata nauki, a ich niezwykłe właściwości znajdują coraz więcej praktycznych zastosowań.[4]

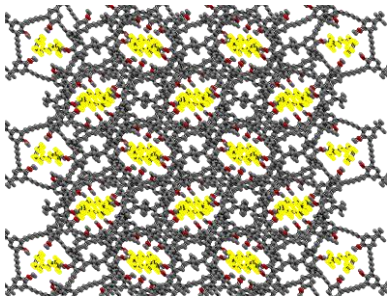
W ramach prowadzonych badań otrzymano i zbadano strukturalnie serię *meta*-fenyleno-butadiynylenów zawierających wnękę hydrofilową z grupami metoksylowymi skierowanymi do wewnątrz pierścienia makrocykla. Zbadane związki posiadały także różne podstawniki, głównie hydrofobowe, w pozycji 4 pierścieni fenylowych, które były skierowane na zewnątrz. Takie usytuowanie podstawników oraz układ sprzężonych wiązań węgiel-węgiel w rdzeniu makrocykla miał wspierać odpowiednie ułożenie cząsteczek względem siebie.

Produktem wyjściowym w syntezie były *para*-podstawione fenole. Kluczowym etapem syntezy była reakcja makrocyklizacji w warunkach Eglintona, w wyniku której powstawały docelowe produkty.



Otrzymano monokryształy i zmierzono struktury kilku związków makrocyklicznych. Dla jednego z nich zaobserwowano specyficzne ułożenie cząsteczek w krysztale w stosy. Kanały w krysztale były wypełnione cząsteczkami rozpuszczalnika, który udało się częściowo usunąć bez destrukcji reszty struktury.





Badania prowadzone w ramach realizacji projektu „Rozwój potencjału i oferty edukacyjnej Uniwersytetu Wrocławskiego szansą zwiększenia konkurencyjności Uczelni”

A-27

Literatura

[1] O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423** (2004), 705-715.

[2] A. P. Cote´, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **310** (2005), 1166-1170.

[3] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, **43** (2013), 8012-8031.

[4] J. Cejka, Wiley-VCH (2011). *Metal-Organic Frameworks Applications from Catalysis to Gas Storage.*

A-28

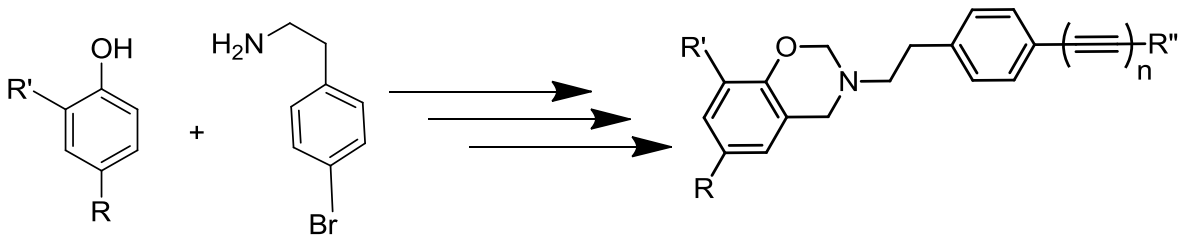
SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE ACETYLENOWYCH POCHODNYCH BENZOKSAZYN

Agata Arendt, Nurbey Gulia, Sławomir Szafert

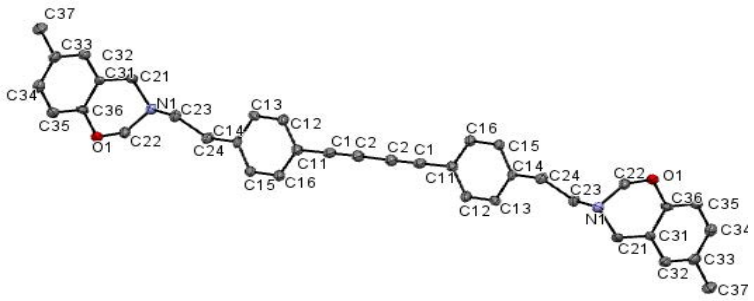
Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50 -383 Wrocław

1,3-Benzoksazyny należą do klasy monomerów, z których otrzymywane są polimery o doskonałych właściwościach termicznych i mechanicznych [1]. Wprowadzenie fragmentu acetylenowego do cząsteczki 1,3-benzoksazyny daje szansę na otrzymanie w procesie polimeryzacji materiału o unikalnych właściwościach charakterystycznych zarówno dla polibenzoksazyn (wysoka odporność termiczna, niska kurczliwość podczas polimeryzacji) [2, 3] jak i dla poliynów (nieliniowe właściwości optyczne, przewodnictwo elektryczne) [4].

Prezentowana praca przedstawia syntezę monomerów benzoksazynowych zawierających fragment acetylenowy lub poliynowy, a także struktury krystaliczne niektórych ze związków. Do syntezy benzoksazyn użyto *4*-bromofenetyloaminę, co dało możliwość podstawienia fragmentu acetylenowego, który w kolejnych etapach reakcji był sukcesywnie przedłużany dając w efekcie związki poliynowe z grupą końcową zawierającą fragment 1,3-benzoksazyny.



Otrzymano i zbadano rentgenostrukturalnie monokryształy acetylenowych i poliynowych pochodnych beznoksazyn o różnej długości łańcucha węglowego. Poniżej przedstawiono strukturę molekularną symetrycznego związku zawierającego cztery węgle acetylenowe w łańcuchu.



Literatura

[1] S.-A. Garea, et al. *Polymer Testing*, **26** (2007) 162–171.

[2] Y. Yagci, et al. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*., **47** (2009) 5565–5576.

[3] P. Chutayothin, et al. *Macromolecules*, **43** (2010) 4562–4572.

[4] T. J. Taylor, et al., *Organometallics,* **25** (2006) 2143-2147.

A-29

ISOSTRUCTURAL COORDINATION COMPOUNDS CONTAINING 1,10-PHENANTHROLINE AND ISOBUTYRATES OF SELECTED TRANSITION METALS

Marcin Świątkowski, Marta Zielak, Rafał Kruszyński

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

Nowadays, the coordination chemistry is one of the most important field of the chemistry. It gives endless possibilities to create metal and non-metal coordination compounds with organic and inorganic molecules [1-3]. Structural investigations allow for linkage between the structure of compounds and their physicochemical properties. Such relationships are the basis for intentional application of coordination compounds in practise [4-6].

The most popular are the N-donor ligands, and solely or with the O-donor ligands are often utilized to construct structurally various coordination compounds. 1,10-phenanthroline (phen) is a model representative of this group of ligands. It possesses two close deshielded nitrogen atoms, thus is a perfect bidentate chelating ligand [7-9]. The phen typically acts as an bidentate ligand, but a few compounds with chelating-bridging phen were reported, and this coordination mode is extremely rare [10]. The most popular metal : phen stoichiometry is 1:1 (~68% of structurally characterised compounds), then is 1:2 (~25%) and finally is 1:3 (~7%).

Phen is employed willingly in many fields of science and industry. It is extensively used in analytical chemistry as an indicator in quantitative determination of metal cations (e.g. in spectrophotometric determination of iron(II) [11]). Some coordination compounds of metal : phen stoichiometry 1:1 like $[MgSO_4(H_2O)_3(phen)]$ and $[ZnBr_2(phen)]$, are efficient luminescent materials. These compounds absorb radiation from UV region and exhibit strong blue or green fluorescence, thus can be employed as a perfect UV sensors [12, 13]. Recently, compounds with phen have been widely investigated as a pharmaceuticals [14]. Coordination compounds of copper(II) with phen and other ligands possess anti-proliferative activity against cancer. Due to catalytic activity towards reactive oxygen species, such compounds are able to induce breakage of DNA strand in aqueous solution without presence of any external reducing factors [15]. Palladium(II) compounds with phen are cytotoxic against chronic myelogenous leukemia cells [16].

New isostructural coordination compounds of cobalt and nickel isobutyrates with phen were obtained in reaction of appropriate salts with ligand in 1:3 stoichiometry. This ratio was retained in the synthesised compounds. The central atoms possess coordination number 6. Isobutyrate anions are located in the outer coordination sphere, what is unique phenomenon. Total extinction of fluorescence exhibited by the free phen occurs after coordination to the studied metal ion. Thermal decomposition of the discussed compounds is a gradual process leading to appropriate metal oxide as a final product at about 500 °C.

A-29

References
[1] T. Sierański, R. Kruszyński, *J. Coord. Chem.,* **66** (2013) 42.
[2] R. Kruszyński, T. Sierański, A. Bilinska, T. Bernat, E. Czubacka, *Struct. Chem*., **23** (2012) 1643.
[3] J. Mitra, K. Pal, S. Sarkar, *Dalton Trans.,* **42** (2013) 13905.
[4] A. Trzesowska, R. Kruszynski, *J. Coord. Chem.*, **61** (2008) 2167.
[5] R. Kruszyński, A. Trzęsowska-Kruszyńska, P. Majewski, E. Łukaszewicz, K. Majewska, T. Sierański, B. Lewiński, *J. Mol. Struct.,* **970** (2010) 79.
[6] B. Machura, I. Nawrot, R. Kruszyński, *J. Lumin.* **146** (2014) 64.
[7] J.G. Małecki, R. Kruszyński, Z. Mazurak, *Polyhedron,* **28** (2009) 3891.
[8] R. Kruszyński, A. Malinowska, D. Czakis-Sulikowska, A. Lamparska, *J. Coord. Chem.,* **62** (2009) 911.
[9] J.G. Małecki, M. Jaworska, R. Kruszyński, *J. Organomet. Chem.,* **693** (2007) 2903.
[10] J.H.N. Buttery, Effendy, S. Mutrofin, N.C. Plackett, B.W. Skelton, N. Somers, C.R. Whitaker, A.H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.,* **632** (2006) 1839.
[11] J. Minczewski, Z. Marczenko, *Chemia analityczna 2. Chemiczne metody analizy ilościowej,* PWN (2001) Warszawa.
[12] T. Sierański, R. Kruszyński, *J. Therm. Anal. Calorim.,* **109** (2012) 141.
[13] R. Kruszyński, *Inorg. Chim. Acta,* **371** (2011) 111.
[14] P. Szymański, T. Frączek, M. Markowicz, E. Mikiciuk-Olasik, *Biometals,* **25** (2012) 1089.
[15] M. Barcelo-Olivier, A. Garcia-Raso, A. Terron, E. Molins, M.J. Prieto, V. Moreno, J. Martinez, V. Llado, I. Lopez, A. Gutierrez, P.V. Escriba, *J. Inorg. Biochem.,* **101** (2007) 649.
[16] H. Mansouri-Torshizi, M. Saeidifar, Z.Y. Ghasemi, M. Khastan, A. Divsalar, A.A. Saboury, *J. Korean Chem. Soc.,* **55** (2011) 70.

A-30

STRUKTURA KRYSTALICZNA I BADANIA SPEKTROSKOPOWE BIS-(DIWODOROARSENIANU (V)) L-ARGININY, KRYSZTAŁU O POTENCJALNYCH NIELINIOWYCH WŁAŚCIWOŚCIACH OPTYCZNYCH

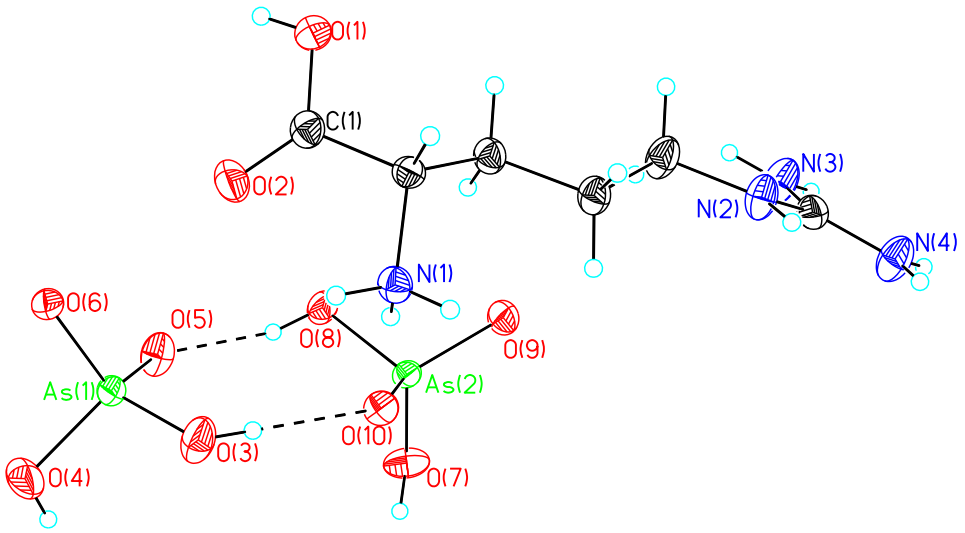
Katarzyna Pawlus, Marek Daszkiewicz

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

Materiały posiadajace nieliniowe właściwości optyczne (NLO) są powszechnie wykorzystywane w systemach telekomunikacji optycznej i optoelektronice. Wrunkiem koniecznym, jaki musi być spełniony, aby substancja mogła wykazywać NLO jest krystalizacja w typach grup przestrzennych bez środka symetrii.

Bis-(diwodoroarsenian (V)) L-argininy krystalizuje w układzie robowym, w niecentrosymetrycznym typie grup przestrzennych $P2_12_12_1$. W części asymetrycznaj komórki elementarnej znajduje się jeden podwójny kation L-argininy oraz dwa aniony diwodoroarsenianowe (V). Struktura stanilizowana jest sieć wiązań wodorowych typu N–H···O i O–H···O.

Przeprowadzone zostały również wstępne badania spektroskopowe (widma proszkowe IR i Ramana w temperaturze pokojowej) oraz analiza drgań normalnych prezentowanego kryształu.



Część asymetryczna komórki elementarnej bis-(diwodoroarsenianu (V)) L-argininy.

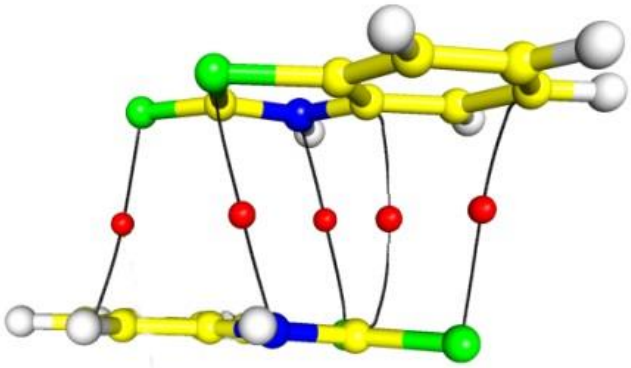
A-31

ROZKŁAD GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W KRYSZTAŁACH TIOAMDÓW

Anita M. Owczarzak, Maciej Kubicki

Uniwersytet im. Adama Mickiewicz w Poznaniu, Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Tioamidy stanowią grupę związków od lat najczęściej wykorzystywanych w leczeniu nadczynności tarczycy. W większości przypadków przyczyną tego schorzenia jest choroba Gravesa, spowodowana wytwarzaniem immunoglobulin pobudzających gruczoł tarczycy, czego efektem jest niekontrolowana biosynteza hormonów regulujących ekspresję genów: T_3 (3,5,3'-trijodotyroniny) i T_4 (3,5,3',5'-tetrajodotyroniny, tyroksyny). Tioamidy zapobiegają powstaniu nadmiernej ilości tych hormonów a mechanizm ich działania najprawdopodobniej opiera się na elektrono-donorowych właściwościach siarki, wynikających z mechanizmu push-pull [1].



Rys. 1. Punkty krytyczne (BCP) wraz ze ścieżkami wiązania pomiędzy dwoma cząsteczkami BTT.

W celu lepszej charakterystyki donorowo-akceptorowych właściwości siarki, jak również zbadania wiązań wodorowych z atomem siarki jako akceptorem, przeprowadziliśmy wysokorozdzielcze pomiary dyfrakcyjne kryształów 2-merkapto-benzotiazolidyny (BTT) oraz 5-chloro-2-merkaptobenzotiazolidyny (CBTT). W celu otrzymania rozkładu gęstości elektronowej BTT i CBTT użyliśmy multipolowego formalizmu Hansna-Coppensa [2], zaimplementowanego w programie MoPro [3]. Przedmiotem prezentacji będzie analiza rozkładu gęstości elektronowej, jak i analiza topologiczna.

Literatura

[1] C.Laurence, M. J. El Ghomari, M.Berthelot Journal of the Chemical Society.Perkin Transaction 2, 1998: 1163 -1166.
[2] N.K. Hansen, P. Coppens, ActaCryst. 1978, A34, 909.
[3] C.Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C.J. Lecomte Appl.Cryst.2005, 38, 38-54.

A-32

ROZTWORY STAŁE ENANCJOMERÓW W SOLACH KWASU WINOWEGO Z N,N'-BIS(2-PIRYDYLO)-1,4-DIAMINOBENZENEM

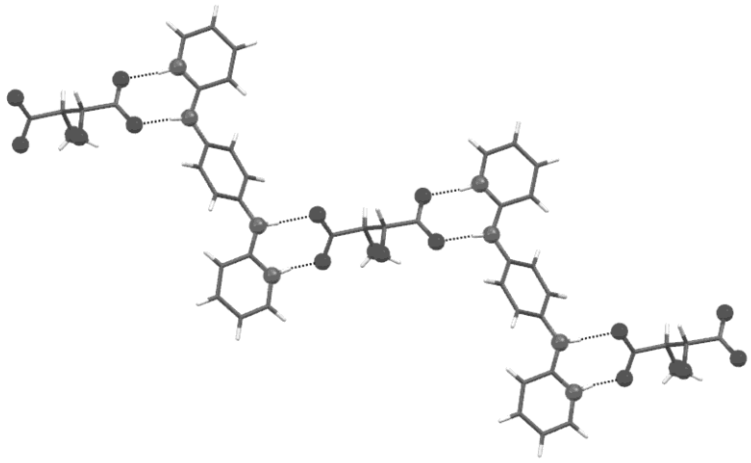
Agnieszka Czapik, Maria Gdaniec

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Kwas winowy należy do prostych chiralnych kwasów dikarboksylowych, jest łatwo dostępny zarówno w formie chiralnej jak i w postaci racematu i jest często wykorzystywany do rozdziałów optycznych enancjomerów. Związek ten bywa wykorzystywany w chemii supramolekularnej dla porównań struktur kryształów chiralnych i racemicznych [1].

Na drodze współkrystalizacji równomolowej mieszaniny enancjomerów możliwe jest otrzymanie związku racemicznego, konglomeratu lub roztworu stałego. Ten ostatni przypadek jest zdecydowanie najmniej powszechny.

W toku badań nad kompleksami heterocyklicznych amin aromatycznych z kwasami dikarboksylowymi przeprowadzono współkrystalizację optycznie czynnego oraz racemicznego kwasu winowego (**TR** oraz *rac***TR**) z N,N'-bis(2-pirydylo)-1,4-diaminobenzenem (**PDAB**). Badania miały na celu prześledzenie podobieństw i różnic w układach zawierających optycznie czynną formę kwasu oraz jego mieszaninę racemiczną. Okazało się, że amina ta tworzy z kwasem winowym sole krystalizujące w układzie trójskośnym a parametry komórki elementarnej tych kryształów są zbliżone lecz nie identyczne. Wskazywało to na powstanie roztworu stałego. Struktura kryształów chiralnych jak i roztworu stałego budowana jest w oparciu o polimeryczne łańcuchy naprzemiennie ułożonych anionów i kationów, między którymi przez wiązania wodorowe $N\text{-}H^{+}\cdots O^{-}$ tworzy się cykliczny motyw supramolekuralny $R_2^2(8)$ (rys. 1). W kryształach otrzymanych z racemiczną formą kwasu winowego cząsteczki jednego enancjomeru losowo zastępują cząsteczki drugiego enancjomeru, co obserwowane jest jako nieporządek w krysztale.



Rys. 1. Polimeryczny łańcuch naprzemiennie ułożonych anionów i kationów w strukturze kryształu (R,R)-$\mathbf{TR}^{2-}\cdot\mathbf{PDAB}H_2^{2+}$.

A-32

Przeprowadzono również współkrystalizację **PDAB** z mieszaniną 3:1 enancjomerów (R,R)-**TR** i (S,S)-**TR** kwasu winowego. W tym przypadku, jak i w przypadku współkrystalizacji z mieszaniną racemiczną, zawartość enancjomerów w krysztale różniła się od tej w roztworze, co wskazuje na ograniczoną mieszalność enancjomerów w ciele stałym.

Prawdopodobnie jest to pierwszy przypadek badań strukturalnych roztworu stałego utworzonego na bazie kwasu winowego.

Literatura

[1] D.M.M. Farrell, G, Ferguson, A.J. Lough, C. Glidewell, *Acta Cryst.C*., **58** (2002) 272.

A-33

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF DI- AND TRIHALOIMIDAZOLES

Michał Andrzejewski*, Jędrzej Marciniak, Kacper Rajewski, Andrzej Katrusiak

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

Materials with NH···N bonds may exhibit ferroelectric properties due to a switchable bond polarization. The effect was recently reported for dabco salts and halobenzimidazoles [1,2]. Halogen interactions are kind of electrostatic interactions, which can be as strong as hydrogen bonds [3]. Halogen bonds can be applied for designing systems like molecular conductors, optoelectronic materials [4]. Among halogen substituted imidazoles only the crystal structure of 4,5-dichloroimidazole was previously known [5]. Five novel crystal structures of double and triple halogen substituted imidazoles (by Cl, Br and I) were determined by X-ray diffraction techniques at 0.1 MPa and 296 K.

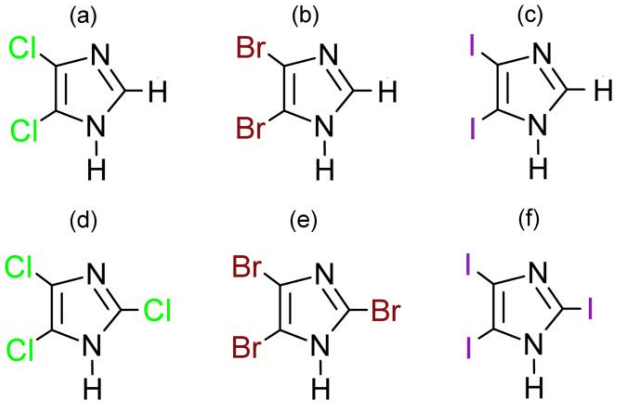


Figure 1. a) 4,5-dichloroimidazole, b) 4,5-dibromoimidazole, c) 4,5-diiodoimidazole, d) 2,4,5-trichloroimidazole, e) 2,4,5-tribromoimidazolo, f) 2,4,5-triiodoimidazole.

Acknowledgements:
This work was supported by the Foundation for Polish Science, research project TEAM 2009-4/6.

Literatura

[1] a) Szafrański, M.; Katrusiak, A.; McIntyre, G. J. Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 5507−5510; b) Katrusiak, A.; Szafrański, M. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 15775−15785.
[2] Sachio Horiuchi, Fumitaka Kagawa, Kensuke Hatahara, Kensuke Kobayashi, Reiji Kumai, Youichi Murakami Yoshinori Tokura, Nature Communications 2012, 3, Article number: 1308.
[3] Metrangolo P., Resnati G., Pilati T., Liantonio R., Meyer F. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry 2007, 45(1):1–15.
[4] Fourmigué M., Batail P. Chem. Rev. 2004, 104(11):5379–418.
[5] CCDC ref. code: JORYIY

A-34

STRUKTURA I PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE PRZEWODNIKA PROTONOWEGO ZBUDOWANEGO Z KWASU SEBACYNOWEGO I BENZIMIDAZOLEM

Paweł Ławniczak, Katarzyna Pogorzelec Glaser, Adam Rachocki, Bożena Hilczer, Adam Pietraszko

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk, ul Okólna 2, 50-422 Wrocław

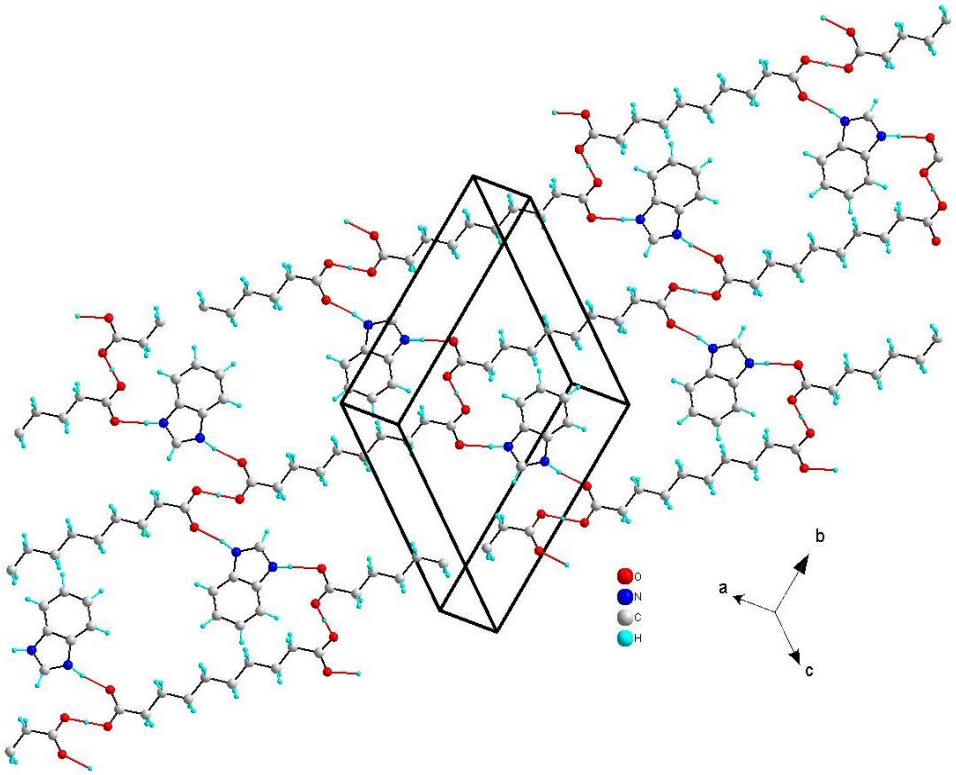
W tej pracy przedstawiamy badania struktury i przewodnictwa elektrycznego nowego przewodnika protonowego sebacynianu benzimidazoliowego. Związek ten należy do grupy związków kwasów dikarboksylowych z benzimidazolem [1,2]. Informacje dotyczące sebacynianu benzimidazoliowego, wraz z wynikami badań NMR oraz IR zostały przedstawione w pracy [3]. Celem prac dotyczących związków zbudowanych z benzimidazolu ze słabymi kwasami karboksylowymi było poznanie czynników determinujących strukturę układów z wiązaniem wodorowym. Kwasy karboksylowe łatwo tworzą wiązania wodorowe, natomiast benzimidazol należy do rodziny molekuł heterocyklicznych zawierających azot w pierścieniu aromatycznym. Umożliwia to tworzenie sieci wiązań wodorowych.

Sebacynian benzimidazoliowy krystalizuje w układzie trójskośnym, z grupą przestrzenną P-1. Parametry komórki elementarnej, otrzymane w temperaturze pokojowej, są następujące: a = 4.9004(10) Å, b = 14.202(3) Å, c = 14.325(3) Å, α = 118.43(3)°, β = 93.44(3)°, γ = 97.06(3)°. Widok pojedynczej warstwy zaprezentowany jest na rys 1. Molekuły kwasu sebacynowego są połączone ze sobą dzięki silnemu wiązaniu wodorowemu typu O-H…O i tworzą długie łańcuchy. Molekuły benzimidazolu są przyłączone do grup karboksylowych kwasów przez wiązanie wodorowe typu N-H…O. Nie istnieją natomiast wiązania wodorowe między sąsiednimi pofałdowanymi warstwami, występują za to słabe oddziaływania typu van der Waalsa.

Badania przewodnictwa elektrycznego wykonano metodą spektroskopii impedancyjnej dla próbki w postaci sprasowanego proszku. W otrzymanych widmach impedancyjnych istnieją dwie składowe. Interpretujemy je jako odpowiedź od materiału litego (bulk), wnętrza ziaren oraz od obszarów międzyziarnowych. Obie te części mają różną energię aktywacji przewodnictwa elektrycznego, wynoszącą odpowiednio dla obszaru litego E_A = 1,79 eV, dla międzyziarnowego E_A = 2,23 eV. Maksymalna wartość przewodnictwa elektrycznego wynosi $\sigma_{dc} = 2\ 10^{-4}$ S/m dla temperatury T = 347 K.

W pracy tej przedstawiamy także ścieżkę transportu protonu w pojedynczej warstwie. Transport ładunku odbywa się zgodnie z modelem Grotthussa. Zgodnie z nim do przeniesienia ładunku elektrycznego konieczna jest reorientacja benzimidazolu oraz przeniesienie protonu wewnątrz wiązania wodorowego, które ulega cyklicznemu zerwaniu i odtworzeniu.

A-34



Rys. 1. Widok pojedynczej warstwy sebacynianu benzimidazoliowego, rzut na powierzchnię (10-2).

Podziękowania:
Praca była współfinansowana z funduszy grantu N202 203738, przyznanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

Literatura

[1] K. Pogorzelec-Glaser, A. Rachocki, P. Ławniczak, A. Pietraszko, Cz. Pawlaczyk, B. Hilczer, M. Pugaczowa-Michalska *CrystEngComm* **15** (2013) 1950
[2] P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, Z.J. Frączek, K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk *Solid State Ionics* **225** (2012) 268
[3] A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, M. Pugaczowa-Michalska, A. Łapiński, M. Matczak, B. Hilczer, A. Pietraszko, *Crystal Growth&Design* **14** (2014) 1211

A-35

PRESSURE INDUCED AMINE METHYLATION

Kacper Rajewski, Jędrzej Marciniak, Michał Andrzejewski, Andrzej Katrusiak

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

Structural stability of 2,4,5-tribromoimidazole (TBI) was investigated with X-ray diffraction techniques in a diamond-anvil cell (DAC) [1]. In situ crystallization above 0.6 GPa yields a double methylated imidazole bromide hydrate. Moreover subsequent recrystallization at 1.08 GPa led to dehydration and symmetry change [Fig.1]. Pressure induced amine methylation was recently reported for dabco hydrobomine and hydroiodine salts [2]. Alkyl derivatives of imidaziole are precursors for ionic liquid [3] what consider pressure techniques as their synthesis methods. Crystal structures of both hydrated and pure 1,3-dimethyl-4,5-dibromoimidazolium bromide have been determined.

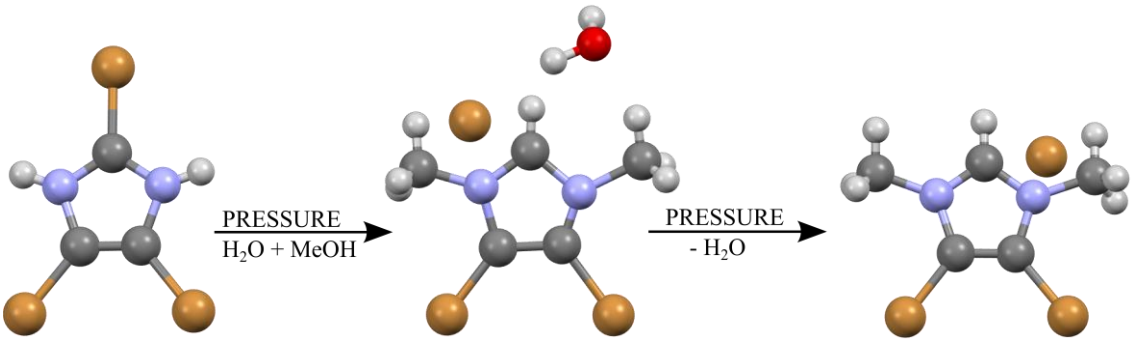


Figure 1. Synthesis scheme of 1,3-dimethyl-4,5-dibromoimidazolium bromide hydrated and dehydrated form..

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

References

[1] L. Merrill and W. A. Bassett, Rev. Sci. Instrum., 1974, 45, 290–294.
[2] M. Andrzejewski, A. Olejniczak, A. Katrusiak, CrystEngComm, 14 (2012) 6374-6376.
[3] T. Welton, Chem. Rev., 1999, 99 (8), pp 2071–2084.

A-36

PRESSURE-TUNED VOID COMPRESSION IN HYDROQUINONE CLATHRATES

Jędrzej Marciniak, Michał Andrzejewski, Kacper Rajewski, Andrzej Katrusiak

Zakład Chemii Materiałów UAM, ul Umultowska 89b, Poznań

High solvent affinity of HQ can be utilized for volatile gas and small-molecule inclusion. Selectivity can be achieved by adjusting the void space volume. For such clathrate design, we propose pressure as a "tuning" tool, which affects the structure and results in void compression. However, pressure also enforces phase transitions, which can significantly change the molecular arrangement. For HQ, phase transitions from α or β polymorph to the tightly packed γ polymorph could disable the possibility of isolating desired molecules in the clathrate net. Also, the behavior of structures containing the solvent molecules needs to be taken into consideration, as potential phase transitions can effect in releasing the molecules trapped within the crystal.

Literatura

[1] Jacobs T., Smith V.J., Thomas L.H. and Barbour L.J. "Carbon dioxide entrapment in an organic molecular host", Chem. Comm., 2014, 50, 85-87 DOI: 10.1039/c3cc46784h

[2] Lee, Y.-J., Han, K. W., Jang, J. S., Jeon, T.-I., Park, J., Kawamura, T., Yamamoto, Y., Sugahara, T.,Vogt, T., Lee, J.-W., Lee, Y. and Yoon, J.-H. "Selective CO2 Trapping in Guest-Free Hydroquinone Clathrate Prepared by Gas-Phase Synthesis" ChemPhysChem, 2011, 12, 1056–1059.

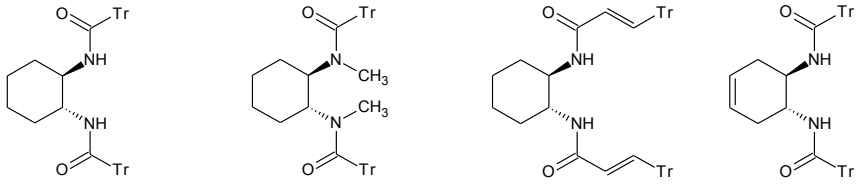
A-37

CHIRALNE BIS-TRYTYLOAMIDY – NOWA GRUPA ZWIĄZKÓW O WŁAŚCIWOŚCIACH INKLUZYJNYCH

Wioletta Bendzińska-Berus, Beata Warżajtis i Urszula Rychlewska

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Cząsteczki zawierające sztywny pierścień cykloheksanu lub cykloheksenu podstawiony wicynalnie fragmentami trifenyloacetamidowymi lub 4,4,4-trifenylobut-2-enamidowymi pełnią w kryształach rolę gospodarza, zdolnego do inkluzji rozpuszczalników o różnym charakterze. Badane związki zostały zsyntezowane w Zakładzie Stereochemii Organicznej Wydziału Chemii UAM w pracowni kierowanej przez prof. UAM Marcina Kwita.



Rys. 1. Wzory strukturalne cząsteczek gospodarza.

W wyniku rentgenowskiej analizy strukturalnej stwierdzono, że w cząsteczkach tych związków, o konfiguracji *R,R*, obie grupy trytylowe (Tr) wykazują tę samą helikalność, przy czym helikalność *P* występuje w grupie NH amidów a helikalność *M* w grupie *N*-metyloamidów. W przypadku kryształów racemicznych obserwujemy zróżnicowanie helikalności w obrębie jednej cząsteczki.

W kryształach enancjomerycznie czystych homochiralność cząsteczek i homohelikalność grup trytylowych dotyczy całego kryształu, co w połączeniu z obecnością dużych objętościowo grup trytylowych przyłączonych do sztywnego szkieletu cykloheksanu w pozycji 1,2 powoduje pojawienie się trudności z upakowaniem w sieci krystalicznej. Cząsteczki gospodarza posiadają kilka cech sprzyjających inkluzji w kryształach, a mianowicie kształt zbliżony do litery V, symetrię własną C_2 oraz ograniczoną labilność konformacyjną. Prowadzi to do generowania luk strukturalnych o dostatecznie dużej objętości, by pomieścić cząsteczki rozpuszczalnika. Tendencję do tworzenia kompleksów gość/gospodarz przebadano krystalizując związki **1**, **2, 3 i 4** z chlorku metylenu, *n*-heksanu, etanolu, acetonu i *n*-butanolu. Stwierdzono obecność kompleksów gość/gospodarz w stosunku 1:1 oraz 1:1:1 w składzie **1**·CH_2Cl_2, **1**·H_2O, **1**·$CO(CH_3)_2$, **1**·C_2H_5OH·H_2O**,** **2**·CH_2Cl_2, **2**·C_2H_5OH, **3**·C_2H_5OH·H_2O i **4**·CH_2Cl_2. Niespodziankę stanowiło uzyskanie monokryształów o składzie **1**·H_2O z roztworu *n*-heksanu oraz z *n*-butanolu. Co znamienne, nie udało się, jak dotychczas, otrzymać kryształów jednoskładnikowych. Kryształy **2**·CH_2Cl_2 i **2**·C_2H_5OH są izostrukturalne, natomiast wszystkie kryształy **1** mają zróżnicowaną budowę, co może oznaczać większą podatność na zmiany otoczenia cząsteczek tego gospodarza.

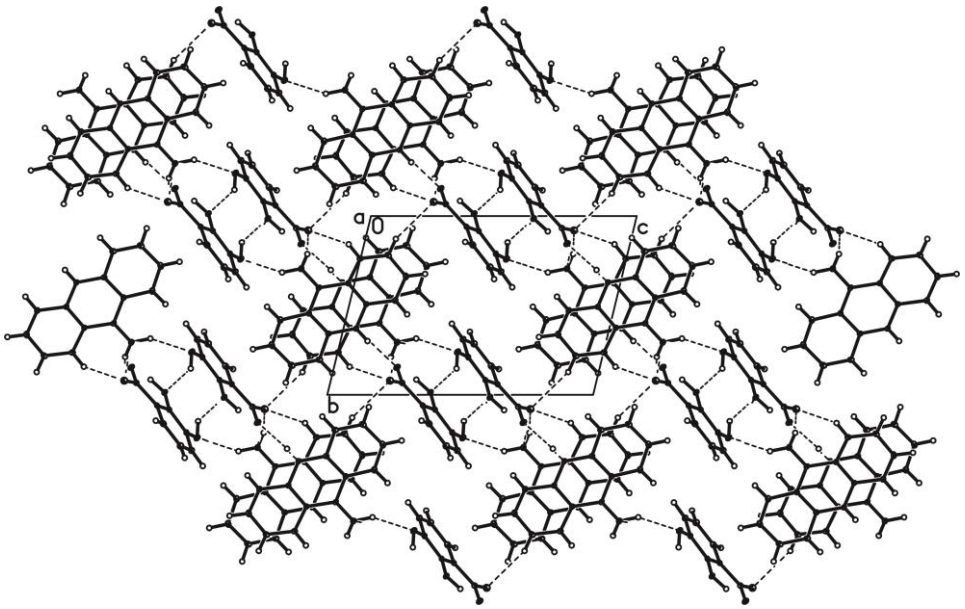
A-38

OTRZYMYWANIE, STRUKTURA KRYSTALICZNA ORAZ WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE DIHYDROKSYBENZOESANÓW 9-AMINOAKRYDYNIOWYCH

Artur Sikorski i Damian Trzybiński

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

Badania dotyczące substancji aktywnych farmakologicznie – takich jak 9-aminoakrydyna i jej pochodne – mogących tworzyć wieloskładnikowe układy krystaliczne stanowi dynamicznie rozwijający się obszar inżynierii kryształów [1-2]. Jest to związane z tym, iż oprócz aspektu poznawczego, wieloskładnikowe układy krystaliczne zawierające substancje aktywne farmakologiczne mogą znajdować zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, z uwagi na ich specyficzne właściwości – znacząco różniące się od właściwości poszczególnych, wyizolowanych składników aktywnych takich układów [3].



Rys. 1. Upakowanie jonów w sieci krystalicznej 2,3-dihydrobenzoesanu 9-aminokrydyniowego.

W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie synteza, struktura krystaliczna oraz właściwości fizykochemiczne dwóch soli: 2,3-dihydroksy- oraz 2,6-dihydroksybenzoesanów 9-aminoakrydyniowych.

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

Literatura

[1] P. M. Bhatt, G. R. Desiraju, *CrystEngComm*, **10** (2008) 1747.
[2] N. Qiao, M. Li, W. Schlindwein, N. Malek, A. Davies, G. Trappitt, G. *Int. J. Pharm.*, **419** (2011) 1.
[3] E. R. T. Tiekink, J. J. Vittal, M. Zaworotko (Eds.), *Organic Crystal Engineering-Frontiers in Crystal Engineering*, John Wiley and Sons, New York (2010).

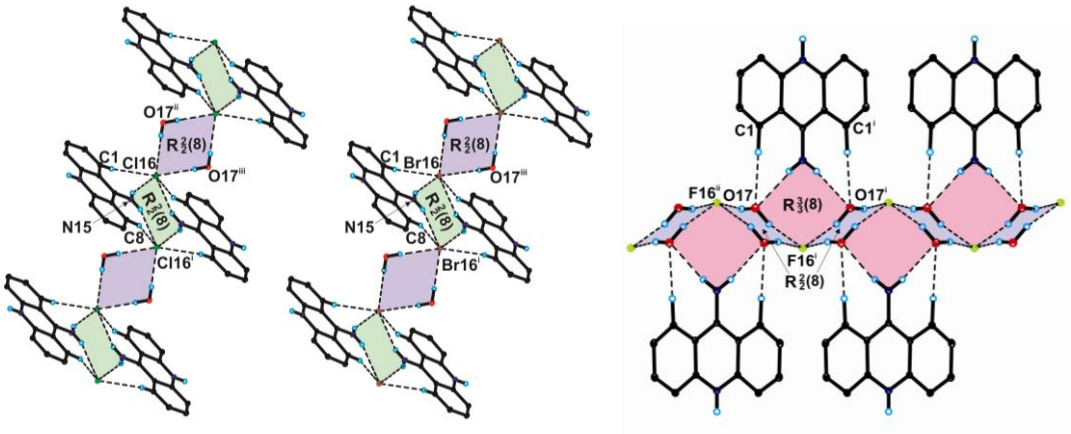
A-39

STRUKTURA, ENERGIA SIECI KRYSTALICZNEJ ORAZ STABILNOŚĆ TERMICZNA SOLWATÓW 9-AMINOAKRYDYNIOWYCH SOLI HALOGENOWYCH

Artur Sikorski, Piotr Storoniak i Damian Trzybiński

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

Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w sieciach krystalicznych związków stanowi jeden z najważniejszych aspektów inżynierii kryształów [1] oraz chemii supramolekularnej [2]. Interesujące przykłady takich oddziaływań stanowią te, z udziałem jonów halogenkowych oraz cząsteczek rozpuszczalników. Jest to związane z tym, iż cząsteczki rozpuszczalników oddziałując z jonami halogenkowymi, mogą tworzyć różne rodzaje syntonów supramolekularnych, takie jak: łańcuchy, pierścienie, taśmy, warstwy i wiele innych [3-4].



Rys. 1. Oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w sieciach krystalicznych wybranych solwatów 9-aminoakrydyniowych soli halogenowych.

W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie struktura, energia sieci krystalicznej oraz stabilność termiczna solwatów 9-aminoakrydyniowych soli halogenowych.

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

Literatura

[1] D. Braga, F. Grepioni, *Making Crystals by Design: Methods, Techniques and Applications*, (2007) Wiley-VCH, Weinheim.
[2] C. B. Aakeröy, N. R. Champness, C. Janiak, *CrystEngComm*, **12** (2010) 22.
[3] M. H. Mir, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.*, **8** (2008) 1478.
[4] S. Khullar, S. K. Mandal, *Cryst. Growth Des.*, **12** (2012) 5329.

A-40

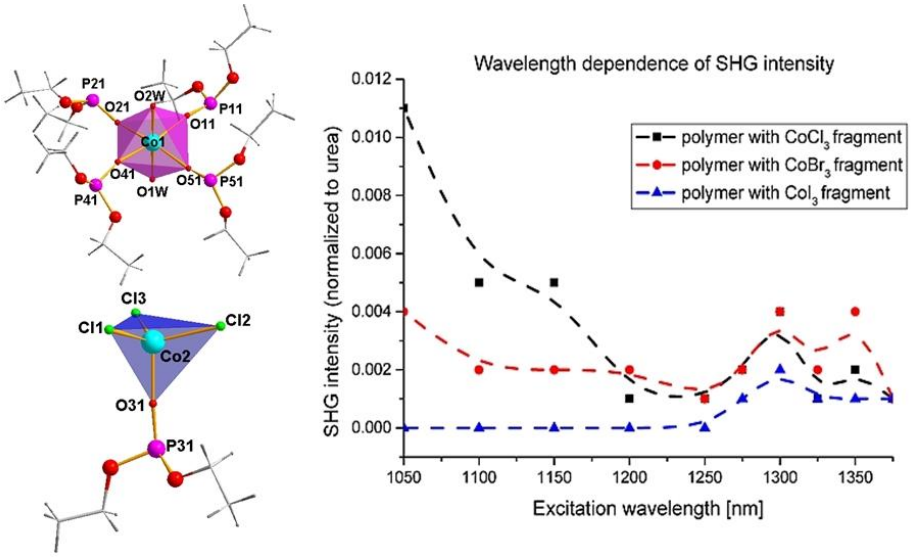
AN ISOSTRUCTURAL SERIES OF NONCENTROSYMMETRIC COBALT(II) COORDINATION POLYMERS: CRYSTAL STRUCTURES AND WIDE-WAVELENGTH SHG ACTIVITY MEASUREMENTS

Jan K. Zaręba[1], Michał J. Białek[2], Jan Janczak[3], Marcin Nyk[1], Jerzy Zoń[1] and Marek Samoć [1]

[1] Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
[2] Department of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie Street, 50-383 Wrocław, Poland
[3] Institute of Low Temperatures and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Coordination polymers which crystallize in noncentrosymmetric space groups are SHG-active, because have non-vanishing second order nonlinear optical susceptibility $\chi^{(2)}$. Tetrahedral moieties are inherently lacking the center of symmetry and for this reason are prone to form quite often noncentrosymmetric crystal structures. As a part of our ongoing studies in the field of metal-phosphonates, we synthesized a tetrahedral ligand, tetrakis[(4-diethoxyphosphoryl)phenyl]methane (**1**) and prepared an isostructural series of three noncentrosymmetric 2-D coordination polymers based on cobalt(II). Cobalt ions exhibit both octahedral and tetrahedral coordination geometries (Fig.1, left). While the octahedral center is essentially the same for all those CPs, the tetrahedral one is coordinated to three halide ions ($-CoX_3$), depending on the cobalt halide used (X = Cl, Br, I).

In the following presentation particular emphasis will be put on the wide-wavelength SHG measurements and the effect of the coordinating halide counter ion (Cl, Br, I) on the wavelength dependence of SHG efficiency (Fig. 1, right); moreover obtained materials have been characterized with single crystal X-ray crystallography, PXRD, IR and DRS.



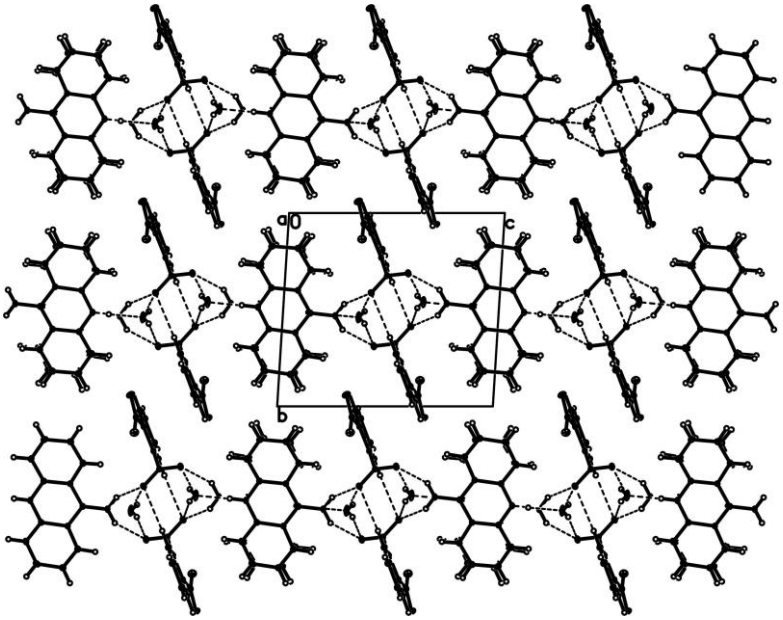
A-41

ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W UKŁADACH ZAWIERAJĄCYCH AKRYDYNĘ/ 9-AMINOAKRYDYNĘ ORAZ KWAS 2-NITROBENZOESOWY

Kornelia Kowalska i Artur Sikorski

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

Pochodne akrydynowe stanowią związki biologicznie czynne wielu substancji farmaceutycznych. Jest to związane z tym, że ta grupa leków wykazuje interesujące właściwości lecznicze, takie jak aktywność przeciwbakteryjna, przeciwwirusowa, przeciwnowotworowa i inne [1]. Wiadomo, że aktywność biologiczna pochodnych akrydynowych wynika z możliwości ich niespecyficznego oddziaływania z DNA [2-3]. Mając na uwadze powyższe, analiza oddziaływań międzycząsteczkowych w sieciach krystalicznych zawierających pochodne akrydynowe oraz aromatyczne kwasy karboksylowe może dostarczyć istotnych informacji dotyczących sposobów ich oddziaływania w układach biologicznych.



Rys. 1. Upakowanie jonów w sieci krystalicznej hydratu 2-nitrobenzoesanu 9-aminoakrydyniowego.

W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie struktura oraz analiza oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w sieciach krystalicznych układów zawierających akrydynę/9-aminoakrydynę oraz kwas 2-nitrobenzoesowy.

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

Literatura

[1] S.M. Sondhi, J. Singh, R. Rani, P.P. Gupta, S. K. Agrawal, A.K. Saxena, *Eur. J. Med. Chem.*, **45** (2010) 555.
[2] L. S. Lerman, *PNAS*, **49** (1963) 94.
[3] L. Fishbein, *Chemical Mutagens Environmental Effects on Biological Systems*, Elsevier (2012).

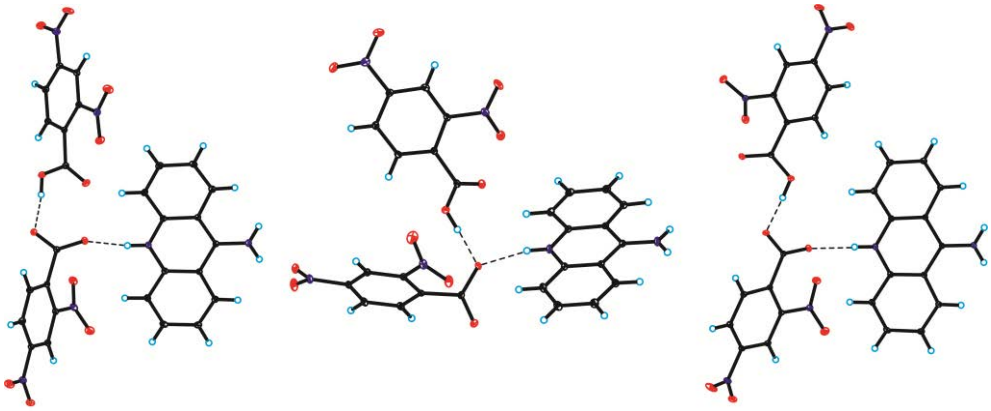
A-42

WPŁYW ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH NA ENERGIĘ SIECI KRYSTALICZNEJ UKŁADÓW ZAWIERAJĄCYCH 9-AMINOAKRYDYNĘ ORAZ KWAS 2,4-DINITROBENZOESOWY

Kornelia Kowalska, Piotr Storoniak, Damian Trzybiński i Artur Sikorski

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

Wiązania wodorowe typu N–H···X oraz O–H···X stanowią obiekt zainteresowań wielu naukowców z dziedziny inżynierii kryształów [1]. Wynika to stąd, że oddziaływania te powszechnie występują w różnorodnych układach biologicznych i determinują wiele procesów w nich zachodzących [2]. Ze względu na to, iż energia sieci krystalicznej zależy zarówno od geometrii własnej cząsteczek w krysztale, jak i oddziaływań międzycząsteczkowych stabilizujących tą sieć, jej wyznaczanie może stanowić cenne narzędzie pozwalające na określenie wpływu poszczególnych oddziaływań na stabilność struktury krystalicznej badanego związku [3].



E_c = -395 kJ/mol E_c = -564 kJ/mol E_c = -396 kJ/mol

Rys. 1. Struktura oraz energia sieci krystalicznej (E_c) trzech odmian polimorficznych soli wywodzącej się od 9-aminoakrydyny oraz kwasu 2,4-dinitrobenzoesowego.

W prezentacji przedyskutowany zostanie wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na energię sieci krystalicznej układów zawierających 9-aminoakrydynę oraz kwas 2,4-dinitrobenzoesowy.

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

Literatura

[1] T. R. Shattock, K. K. Arora, P. Vishweshwar, M .J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.*, **8** (2008) 4533.
[2] P. K. Goswami, R. Thaimattam, A. Ramanan, *Cryst. Growth Des.,* **13** (2013) 360.
[3] C. Ouvrard, J. B. O. Mitchell, *Acta Cryst.*, **B59** (2003) 676.

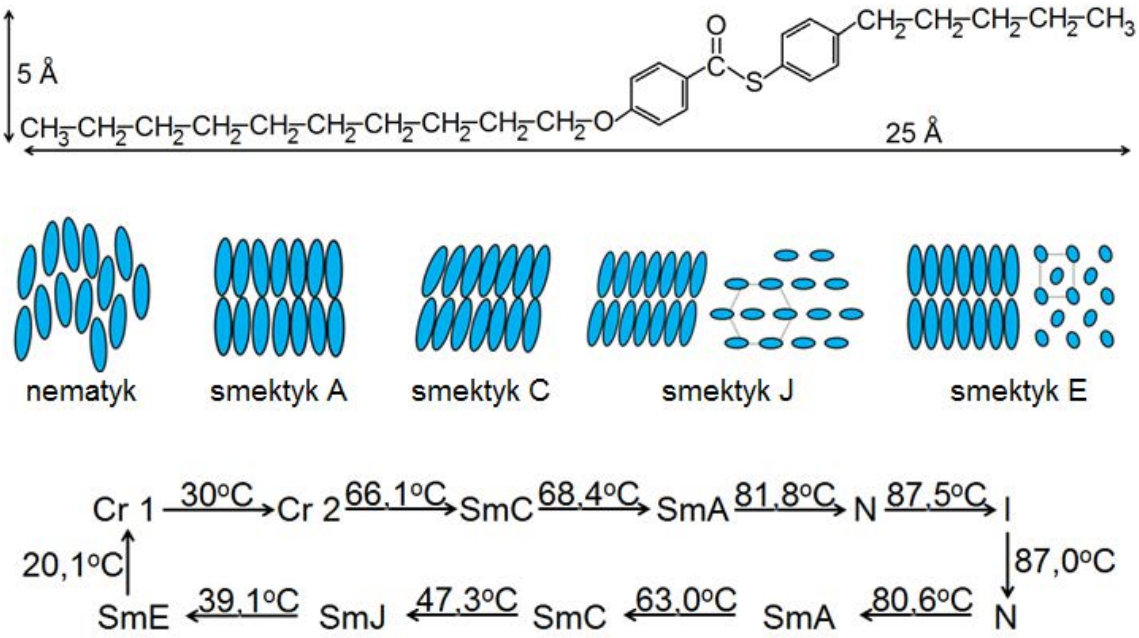
A-43

BADANIE FAZ CIEKŁOKRYSTALICZNYCH I KRYSTALICZNYCH KALAMITYCZNEGO TIOESTRU 10OS5 METODĄ DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ

Aleksandra Deptuch[1], Teresa Jaworska-Gołąb[1], Monika Marzec[1]
Mirosława D. Ossowska-Chruściel[2] i Janusz Chruściel[2]

[1]Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Reymonta 4, 30-059 Kraków
[2]Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

Ciekłe kryształy stanowią formę pośrednią między kryształem stałym a cieczą izotropową – cząsteczki w tych fazach mogą się przemieszczać i rotować, lecz jednocześnie są w pewien sposób uporządkowane [1]. Związki z szeregu homologicznego 4-n-alkoksybenzenotiokarboksylanów S-4-pentylofenylu nOS5 wykazują bogaty polimorfizm fazowy [2]. Cząsteczki 10OS5 są wydłużone i achiralne, a obecność atomu siarki w miejscu atomu tlenu zwiększa elastyczność molekuły i ma wpływ na tworzenie się licznych faz ciekłokrystalicznych (Rys. 1).

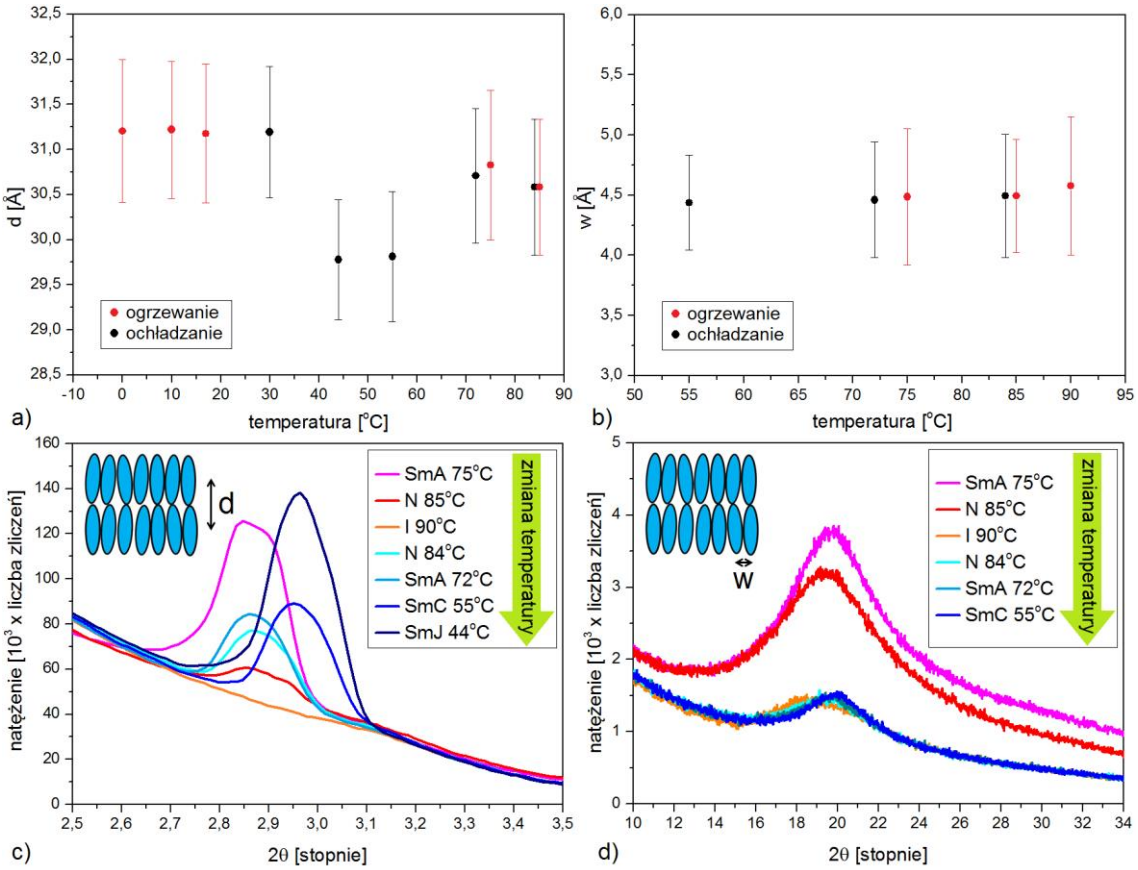


Rys. 1. Cząsteczka związku 10OS5, jego fazy ciekłokrystaliczne i temperatury przejść fazowych [2].

Dla próbki 10OS5 wykonane zostały pomiary dyfraktometryczne w rotującej poziomej kapilarze o średnicy 0,3 mm na dyfraktometrze Empyrean 2 (PANalytical, Cu Kα, zwierciadło paraboliczne, długi kolimator o aperturze 0,18°, detektor PIXcell 3D) z przystawką temperaturową Cryostream (Oxford Cryosystem). Przed rozpoczęciem właściwego pomiaru próbkę, umieszczoną w kapilarze w układzie pomiarowym, ogrzano do fazy cieczy izotropowej (do 90°C), a następnie ochłodzono do 0°C (z szybkością 6 deg/min). Pomiary wykonano w wybranych temperaturach podczas ogrzewania (tj. 25, 55, 75, 85 i 90°C), a następnie podczas ochładzania do 0°C (tj. 84, 72, 55, 44, 30 i 0°C) i kolejnego ogrzewania do 25°C (tj. 10, 17 i 25°C).

A-43

Analiza dyfraktogramów umożliwiła wyznaczenie grubości warstw w fazach ciekłokrystalicznych oraz średniej odległości między długimi osiami molekuł w funkcji temperatury (Rys. 2). Pozwoliła także na ustalenie, że 10OS5 krystalizuje w układzie jednoskośnym i występuje w co najmniej dwóch fazach krystalicznych.



Rysunek 2. Zależność temperaturowa grubości warstw molekularnych (a) i średniej odległości między długimi osiami molekuł (b) wyznaczona dla 10OS5 na podstawie pomiarów XRD oraz maksima dyfrakcyjne stanowiące bazę do wyliczenia tych wartości (c i d, odpowiednio).

Reasumując, pomiary XRD umożliwiły identyfikację faz ciekłokrystalicznych 10OS5 i wyznaczenie ich podstawowych parametrów. Potwierdzone zostało występowanie dwóch faz krystalicznych, przy czym faza oznaczona tu jako Cr1 jest fazą metastabilną.

Podziękowania

Autorki (AD i TJG) dziękują prof. Stanisławowi Urbanowi (Instytut Fizyki UJ) za życzliwe zainteresowanie tematem, dyskusje i cenne uwagi.

Pomiary XRD zostały wykonane na dyfraktometrze Empyrean 2 z przystawką temperaturową Cryostream, zakupionych w ramach projektu POIS 13.01.00-00-062/08, „*Rozbudowa i modernizacja infrastruktury dydaktycznej na kierunkach przyrodniczych i ścisłych UJ*”.

Literatura

[1] D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim 1998.

[2] M. D. Ossowska-Chruściel, *Otrzymywanie i badania ciekłokrystalicznych tioestrów*, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce 2008.

A-44

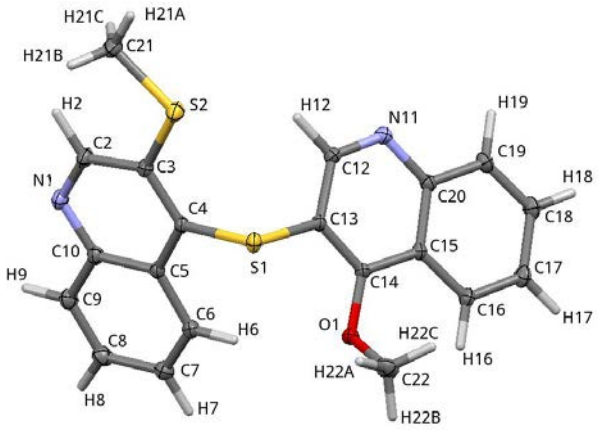
DOŚWIADCZALNE I TEORETYCZNE BADANIA ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W KRYSZTALE I CZĄSTECZCE 4-((4-(METOKSY)-3-CHINOLINO)TIO)-3-TIOMETYLOCHINOLINY

Mikołaj Pyziak[1], Jadwiga Pyziak[2], Maciej Kubicki[1], Marcin Hoffmann[3]

[1]Zakład Krystalografii, [2]Zakład Chemii Metaloorganicznej, [3]Zakład Chemii Kwantowej, Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, Umultowska 89B, 61-614 Poznań

Brak silnych donorów wiązań wodorowych w cząsteczce 4-((4-(metoksy)-3-chinolino)tio)-3-tiometylochinoliny (**1**) pozwala wyeksponować na potrzeby badań rozkładu gęstości elektronowej słabsze oddziaływania międzycząsteczkowe. Okazuje się, że w takich warunkach szczególnie istotne staje się tworzone oddziaływanie siarka···siarka: znaleziony dla tego kontaktu punkt krytyczny jest bogatszy w elektrony od uznawanych za stosunkowo silne oddziaływania C-H···heteroatom.

Niniejsze wystąpienie ma na celu omówić oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w krysztale związku **1**, ze szczególnym naciskiem na pojawiające się słabe wiązanie chalkogenowe. Porównane zostaną także właściwości oddziaływań międzycząsteczkowych uzyskane przy pomocy modelu niezależnych atomów, modelu multipolowego oraz obliczeń wykorzystujących teorię funkcjonału gęstości.



Rys. 1. Model cząsteczki **1**.

A-45

CONFORMATIONAL CONVERSION IN THE HIDDEN HIGH-PRESSURE PHASE OF 4,4'-BIPYRIDINE HYDROBROMIDE MONOHYDRATE

Michalina Anioła, Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry,
Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-649 Poznań, Poland,
maniola@amu.edu.pl

Phase α of 4,4'-bipyridine hydrobromide monohydrate, 44'biPyHBr·H_2O is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$ and it can be compressed to 1.4 GPa at least. β-phase, requires recrystallization of the compound above 0.55 GPa and this phase is monoclinic space group $P2_1/c$.

High-pressure experiments were performed in a modified Merrill-Bassett diamond-anvil cell (DAC) [1]. The ruby-fluoroscence method and a Photon Control spectrometer [2] were used for calibration pressure; accuracy of 0.02 GPa was obtained. X-Ray measurements were performed with a KUMA KM4-CCD diffractometer [3].

Phases α and β are isostructural in the arrangement of $NH^+\cdots N$ bonded chains, parallel to $\cdots HOH\cdots Br^-\cdots$ bonded chains. In phase β the $\cdots HOH\cdots Br^-\cdots$ chains increase the frequency of their zigzag motifs, and the 44'biPyH$^+$ cations change their conformation in phase α. The cations are twisted by about 30° and in phase β they assume energy-unfavorable planar conformation.

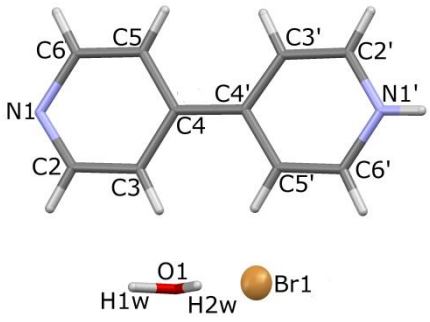


Fig. 1 Structural formula of 4,4'-bpHBr·H_2O.

References

[1] (a) Merrill, L.; Bassett, W. A. *Rev. Sci. Instrum*. **45** (1974) 290; (b) Katrusiak, A. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr*. **64 (**2008) 135-148.
[2] Mao, H. K.; Xu, J.; Bell, P. M. *Geophys. Res.* **91** (1985) 4673–4676.
[3] Budzianowski A.; Katrusiak A. in *High-Pressure Crystallography*, eds. Katrusiak A. and McMillan P. F., Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 2004, 140, pp. 101–112.

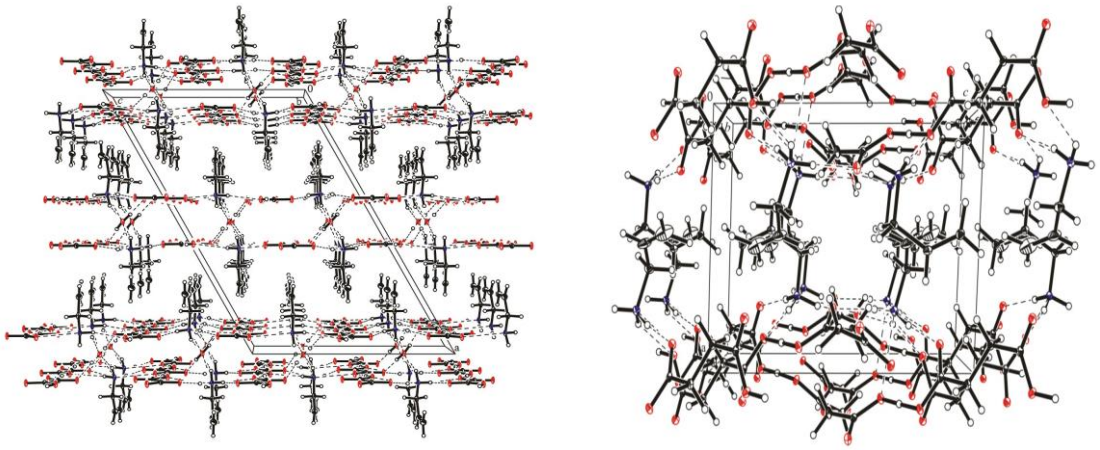
A-46

ANALIZA SIECI WIĄZAŃ WODOROWYCH W KRYSZTAŁACH SOLI ALLILOAMINY Z KWASAMI DIKARBOKSYLOWAMI

Błażej Dziuk, Bartosz Zarychta i Krzysztof Ejsmont

Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48 , 45-052 Opole

Projektowanie nowych materiałów o zadanej strukturze oraz właściwościach jest obecnie istotnym obszarem badawczym w inżynierii materiałowej. Strategia ta jest oparta o tworzenie sieci wiązań wodorowych pomiędzy molekułami w krysztale [1]. Cząsteczki kwasów karboksylowych zarówno w formie sprotonowanej, jak również w postaci anionowej, oddziaływują w kryształach poprzez wiązania wodorowe, tworząc formy dimeryczne lub jak w przypadku kwasów dikarboksylowych, linowe łańcuchy [2]. Analiza sieci wiązań wodorowych w strukturach krystalicznych soli kwasu szczawiowego z aminami alifatycznymi były przedmiotem wcześniejszych badań [3-5].



(a) (b)

Rys. 1. Struktura krystaliczna (a) szczawianu alliloaminowego (b) bursztynianu alliloamoniowego.

Kryształy soli kwasu szczawiowego z alliloaminą wykrystalizowano w postaci hydratu. Struktura krystaliczna (Rys. 1a) tej soli cechuje się układem warstwowym układającym wzdłuż kierunku [010]. Odległość pomiędzy kolejnymi warstwami w płaszczyznach sieci krystalicznej równa jest 5,652(2)Å. Struktura krystaliczna bursztynianu alliloamoniowego (Rys. 1b) również cechuje się układem warstwowym wzdłuż kierunku [010].

Literatura

[1] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res*., **37** (2002) 565-573.
[2] P. Rodrigez-Caumatzi, O.I. Arillo-Flores, M.I. Bernal-Uruchutru, H. Höpfl, *Cryst. Growth and Design.,* **5** (2005) 167-175.
[3] K. Ejsmont, J. Zaleski, Acta. Cryst. E62 (2006) o2512-o2513.
[4] K. Ejsmont, J. Zaleski, Acta. Cryst. E62 (2006) o3879-o3880.
[5] K. Ejsmont, Acta. Cryst. E62 (2006) o5852-o5854.

A-47

STRUCTURE OF PINACOLONE FINALLY REVEALED

Szymon Sobczak, Andrzej Katrusiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University,
Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland
szymonsobczak2@gmail.com

3,3-Dimethyl-2-butanone, commonly known as pinacolone, is formed through one of most basic rearrangements in organic chemistry. This pinacol rearrangement was first described in 1860 by Fittig and many examples of this reaction have been found since then [1]. The pinacol rearrangement takes place on heating the substrate in the presence of a strong acid, most often sulphuric acid. Recently, a non-catalytic high-pressure reaction of the pinacol rearrangement has been described. The reaction utilized supercritical water (scH2O) and was monitored by FTIR spectroscopy [2]. However, the pinacolone structure has not been determined yet. In situ high-pressure crystallizations were carried out in a diamond-anvil cell (DAC) [3,4]. Pinacolone at ambient conditions is liquid (mp. 283 K), however at 0.5 GPa plate-shaped single crystals are formed. High-pressure X-ray diffraction studies on pinacolone revealed its molecular structure and intermolecular interactions.

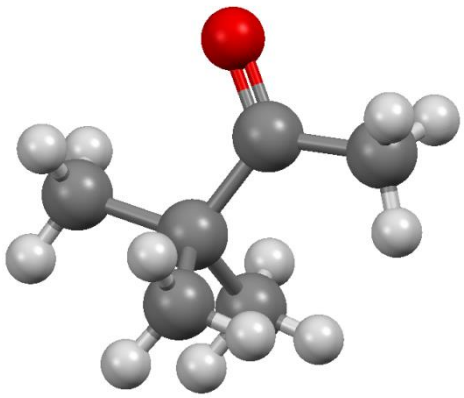


Figure 1. Pinacolone (3,3-dimethyl-2-butanone).

References

[1] J. A. Berson, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, No. 24.
[2] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 1908.
[3] L. Merrill, W. A. Bassett, Rev. Sci. Instrum. 45 (1974) 290.
[4] A. Katrusiak, Acta Cryst.. A64 (2008) 135.

A-48

HIGH-PRESSURE BEHAVIOR OF PYRIDINE N-OXIDE

Hanna Tomkowiak, Ewa Patyk, Jędrzej Marciniak, Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-649 Poznań, Poland, hannat@amu.edu.pl

Pyridine N-oxide (PNO), C_5H_5NO, is crystalline at ambient conditions and melts at 341 K [1]. PNO crystals are highly hygroscopic and dissolve when exposed to air atmosphere, but they can be easily crystallized in the neat form of the aqueous solution at high-pressure.

Single crystals of PNO have been in situ grown in a Merrill-Bassett diamond-anvil cell (DAC) [2] and their structures were determined by X-ray diffraction. High-pressure crystallizations of PNO at isochoric conditions lead to the same crystal phase as the one at ambient conditions. Systematic extinctions clearly indicates the tetragonal system. High-pressure crystals have symmetry of space group $P4_12_12$. PNO crystal structure is stabilized by C-H···O contacts. The crystal compression and thermal expansion as well as three shortest H···O distances comply with the inverse-relationship rule of pressure and temperature changes. The energy of intermolecular interactions was determined using DFT methods [3].

This study was supported by the TEAM grant No. 2009-4/6 from the Foundation for Polish Science.

References

[1] Klyuchnikov, O. R., Saifullin, I. Sh., Nikishev, Yu. Yu. (1994). *Chemistry of Heterocyclic Compounds,* **30**, 564–566.
[2] Merrill, L., Bassett, W. A. (1974). *Rev. Sci. Instrum*., **45**, 290–294.
[3] Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., *et al.,* Gaussian, Inc. Wallingford CT (2010) Gaussian 09, Revision B.01.

A-49

MENTHOL–MINT RACEMATE

Kinga Ostrowska and Andrzej Katrusiak

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

Menthol is an organic compound naturally occurring in mint plants. There is evidence [1] that menthol has been known in Japan for more than 2000 years, but in the West it was not isolated until 1771, by Hieronymus David Gaubius [2]. Natural menthol exists predominantly as one pure stereoisomer, nearly always the (*1R,2S,5R*) form.

The naturally occurring (-)-menthol can be described as fresh, sweet, mint, cooling and refreshing. The (+)-isomer is similar, but less minty, herbier, with musy, bitter, phenolic and herbaceous notes, and this enantiomer is less refreshing. (-)-Menthol has also about four times more cooling power than the (+)-isomer because the heat receptors in the skin are also chiral. Unlike the former optical isomer, D-menthol is mainly obtained by chemical synthesis. The D-enantiomer can be employed as a substitute for or a complement to natural menthol [3].

The structure of enantiomers L-$C_{10}H_{20}O$ [4] was determined by X-rays. The enantiomorph is trigonal, space group $P3_1$. Nevertheless, thus far, no quantitative study related to L-menthol polymorphism has been carried out and DL-menthol polymorphism remains unknown. Furthermore, the interactions between the two isomers and the equimolar compound were estimated three decades ago [5].

However, no thermodynamic data related to the metastable forms were determined for the enantiomers or for DL-menthol. So far has provided only an estimation of the L-menthol polymorph heat of fusion [6].

The structure of DL-menthol was solved from single-crystal X-ray diffraction experiments by Corvis [7]. The quantitative results obtained allowed to apprehend and discuss the nature of the interactions between L- and D-menthol via the temperature–composition phase diagrams established between the two molecules.

References

[1] Simonsen J. L. *The Terpenes, Volume I* (2nd ed.) (1947). Cambridge University Press. pp. 230–249.
[2] Adversoriorum varii argumentii, Liber unus, Leiden (1771) p99.
[3] (a) McKemy, D. D.; Neuhausser, W.M.; Julius, D. *Nature* **416** *(*2002) 52-58. (b) Bentley, R. *Chem. Rev*. **106** (2006) 4099-4112.
[4] Bhatia, S.P; McGinty, D.; Letizia, C.S.; Api, A.M. *Food and Chemical Toxicology* **46** (2008) S215-S217
[5] (a) Ramsay, I.W.; Rogers, D. *Acta Cryst.* **5** (1952) 268-271. (b) Bombicz, R., Bushmann J., Luger P., Nguyen Xuan Dung, Chu Ba Nam, *Z. Kristallogr.* **214** (1999) 420.
[6] Kuhnert-Brandstaetter, M.;. Ulmer, R; Lanaghammer, L. *Arch Pharm*. **307** (1974) 497–50
[7] Corvis, Y.; Negrier, P.; Lazerges, M.; Massip, S.; Leger, J.-M.; Espeau, P. J. *Phys. Chem. B* **114** (2010) 5420–5426

INNOVATIVE ECONOMY NATIONAL COHESION STRATEGY
ADAM MICKIEWICZ UNIVERISTY POZNAŃ
FNP Foundation for Polish Science
EUROPEAN UNION

A-50

BIMODAL DISTRIBUTION OF THE SHORTEST INTERMOLECULAR CONTACTS IN CRYSTALS OF ORGANIC AND METALORGANIC COMPOUNDS

Michał Kaźmierczak, Andrzej Katrusiak

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

Survey of all crystal structures deposited in CSD [1] reveals bimodal distribution of the shortest intermolecular contacts, referred to the atomic van der Waals radii. [2] The crystals of organic or metalorganic compounds can be group into those governed by strong cohesion forces (such as OH•••O, NH•••O and NH•••N, hydrogen bonds) and weak ones (CH•••O, CH•••π, halogen bonds, dispersion forces). Weak interactions as shortest intermolecular contact are about twice as common as strong interactions. Either strong or weak cohesion-forces affect properties of compounds. The distributions of the shortest intermolecular contacts of specific types, such as OH•••O, NH•••O, CH•••N and Br•••Br can be approximated by the Gaussian functions. [Fig 1.] These specific Gaussian functions, with characterize mean distance and standard deviation, of interactions, which can be used for predicting molecular arrangements and for validating crystal-structures.

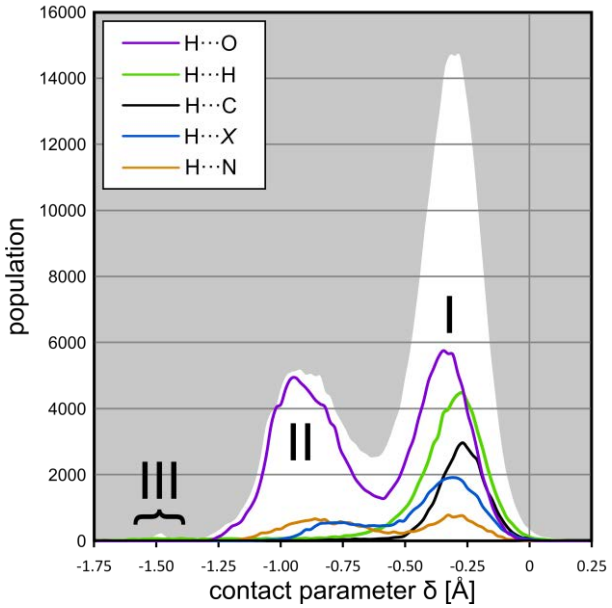


Fig. 1. Five most populated types of the shortest contacts in the CSD structures plotted as a function of parameter δ (in the δ steps of 0.02 Å): H•••N (orange), H•••H (lime), H•••X (blue; X = F, Cl, Br and I), H•••C (black), H•••O (purple). The white shape represents the histogram after excluding MOFs, catenas and deposits with apparent structural errors.

Literatura

[1] Allen, F. H. The Cambridge Structural Database: a Quarter of a Million Crystal Structures and Rising. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* 2002, 58, 380-388.
[2] Kaźmierczak, M. and Katrusiak, A. Bimodal Distribution of the Shortest Intermolecular Contacts in Crystals of Organic Compounds *Crystal Growth & Design* 2014, 14, 2223-2229.

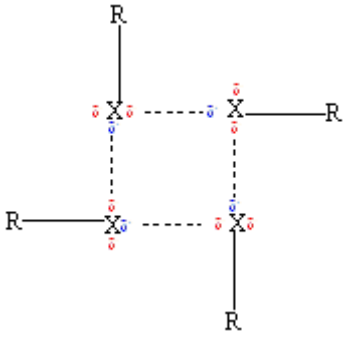
A-51

WIĄZANIE HALOGENOWE W ŚWIETLE TEORII WIELOCIAŁOWEJ

Justyna Dominikowska, Marcin Palusiak

Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalne,
Wydział Chemii UŁ; ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

Metoda wielociałowa[1] została zastosowana do opisu oddziaływań w kompleksie o symetrii C_4, składającym się z czterech cząsteczek bromometanu. Modelowany w ten sposób układ został znaleziony w Krystalograficznej Bazie Danych CSD.[2] Jest on stabilizowany za pomocą wiązań halogenowych, które przedstawia poniższy rysunek.



Rys. 1. Schemat motywu ze struktury krystalicznej, która stabilizowana jest wiązaniami halogenowymi..

Zastosowanie schematu dekompozycji energii zgodnie z metodą wielociałową, pozwoliło na wyciągnięcie wniosku, że pojedyncze wiązania halogenowe, tworząc kompleks, raczej nie wykazują efektu kooperatywnego. Do poszczególnych wkładów energetycznych wprowadzono też poprawkę na błąd superpozycji bazy[3] (BSSE, ang. Basis Set Superpoposition Error). W tym celu zastosowano różne schematy wyznaczania BSSE: SSFC,[4] PAFC,[4] VMFC[5] oraz TB,[6] których użyteczność dla tego modelu została zbadana. Ponadto wykazano też istotne ograniczenia wielu metod obliczeniowych w modelowaniu układów tego typu.

Literatura

[1] D. Hankins, J. W.Moskowitz, F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys*., **53** (1970) 4544.
[2] F. H. Allen, *Acta Crys. B*, **58** (2002) 380.
[3] S.B. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.*, **19** (1970) 553.
[4] B.H. Wells, S. Wilson, *Chem. Phys. Lett.*, **101** (1983) 429.
[5] P. Valiron, I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.*, **275** (1997) 46.
[6] K. Mierzwicki, Z. Latajka, *Chem. Phys. Lett.*, **380** (2003) 654.

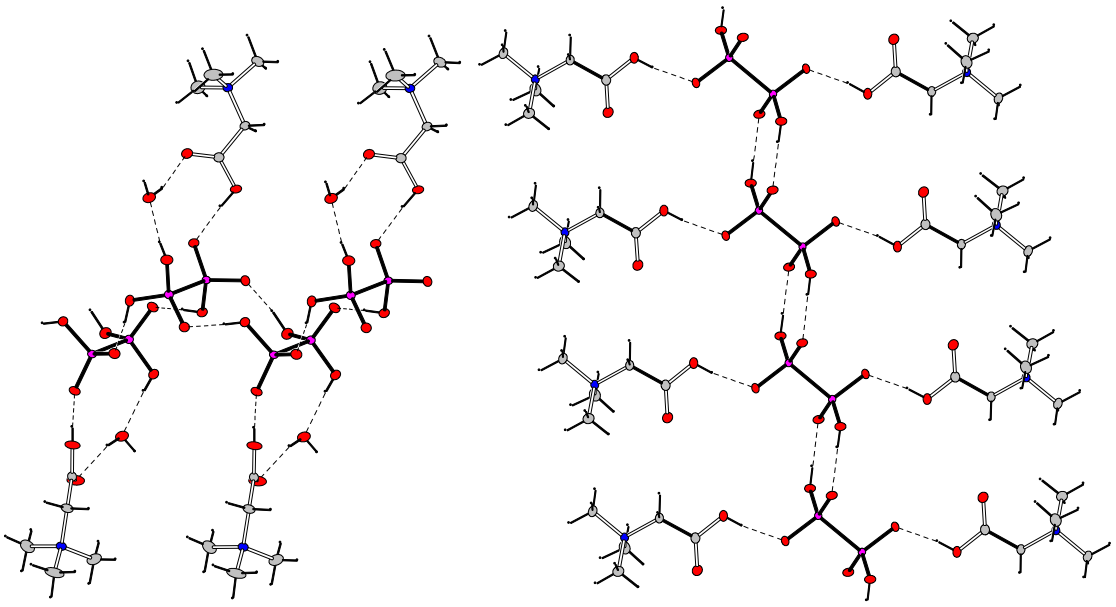
A-52

HIPODIFOSFORANY BETAINY

Vasyl Kinzhybalo[a] i Katarzyna Ślepokura[b]

[a]*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław*
[b]*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski*

Sole nieorganiczne zasad organicznych są intensywnie badane od wielu lat ze względu na możliwość występowania w nich niezwykłych właściwości ferroicznych i optycznych. Jednym z najlepiej poznanych związków jest siarczan trójglicyny (TGS) - materiał o właściwościach ferroelektrycznych i optycznie nieliniowych [1]. W ramach kontynuacji badań nad związkami kwasu hipodifosforowego otrzymano i strukturalnie zbadano dwie nowe sole betainy o następującym składzie: $\{(CH_3)_3NCH_2COOH\}[H_3P_2O_6]\cdot H_2O$ (**I**) i $\{(CH_3)_3NCH_2COOH\}_2[H_2P_2O_6]$ (**II**).



Rys. 1. Schemat upakowania w kryształach **I** (a) i **II** (b).

W krysztale **I** część asymetryczna zawiera jeden kation betainy, jeden anion trihydrohipodifosforanu i jedną cząsteczkę wody. Natomiast w krysztale **II** część asymetryczna zawiera jeden kation betainy i połowę anionu dihydrohipodifosforanu. W obu kryształach aniony są połączone w łańcuchy poprzez wiązania wodorowe (Rys. 1).

Podziękowania
Badania współfinansowane z grantu wewnętrznego INTiBS PAN.

Literatura
[1] B. T. Matthias, C. E. Miller, J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **104** (1956) 849.

A-53

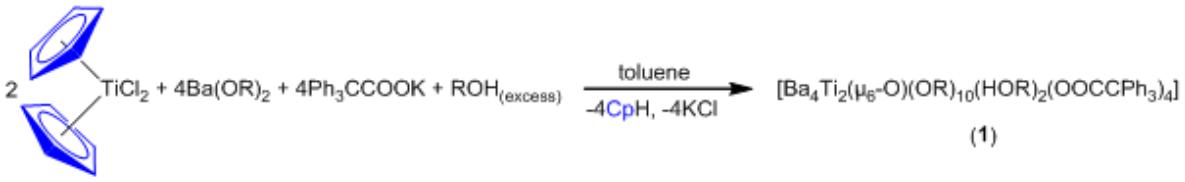
WHAT IS THE ADVANTAGE OF USING HALIDE-ALKOXIDE MOLECULAR PRECURSOR FOR $BaTiO_3$ DOPED WITH Eu^{3+}?

Magdalena Kosińska-Klähn, Łukasz John, Anna Drąg-Jarząbek, Józef Utko, Rafał Petrus, Lucjan B. Jerzykiewicz, Piotr Sobota

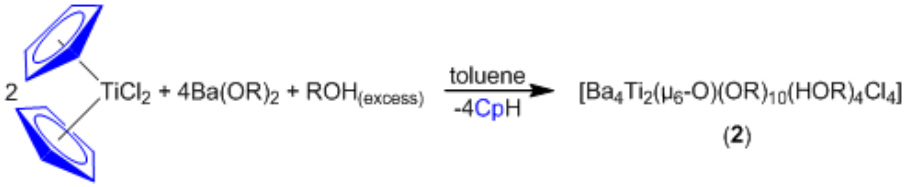
Univeristy of Wrocław, Faculty of Chemistry, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

For the last few decades, there has been growing interest in the development of new oxide materials. This is one of the most promising directions in materials science. Alkoxo complexes constitute extremely attractive molecular precursors, so-called single-source precursors (SSPs). The major advantage of these precursors for ceramic oxide materials is that they have already established metal-oxygen bonds. Hence their thermal decomposition can be performed at relatively low temperatures. Moreover, such materials deliver both elements of the final product and the desired stoichiometry is achieved on the molecular level. [1] Halide-alkoxides constitute a less explored class of precursors. It derives, inter alia, from their tendency to promote hydrochloride evolution during thermolysis and creation multicomponent phases that contaminate final product. Hence it is cumbersome to obtain high purity in technical applications. Barium titanate perovskite is a well known ferroelectric material that finds a wide application in electronic devices as high permittivity capacitors, infrared detectors and transducers. It is also an attractive host lattice to dope with lanthanide ions. These doped materials find many applications for example in lasers, field-emission displays or integrated light-emission devices. [2]

In this study [3], based on reports of the alcoholysis of chloride transition-metal complexes, we investigated the technologically important barium–titanium mixed-metal oxide systems. Our aim was to synthesize and compare barium–titanium complexes with and without chloride ligands and answering the question how the kind of ligands influences the phase purity of binary oxide nanoparticles. For this purpose we have received two barium-titanium complexes **1** (*Scheme 1*) and **2** (*Scheme 2*):



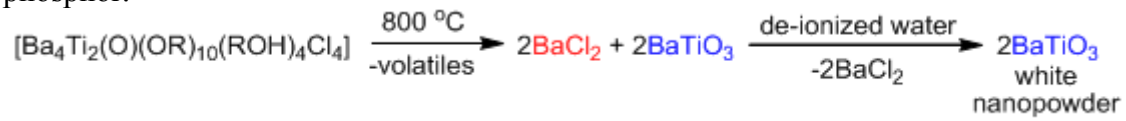
Scheme 1. Synthesis of chloride-free Ba_4Ti_2-like cluster **1**.



Scheme 2. Synthesis of chloride-containing Ba_4Ti_2-like cluster **2**.

The results demonstrated that thermal decomposition of **1** always leads to a mixture of Ba_2TiO_4 and $BaTiO_3$. Compound **2** was successfully transformed to pure

binary oxide $BaTiO_3$ material (*Scheme 3*) that was used as a host matrix for Eu-doped phosphor.



Scheme 3. Thermal transition of **2** and two phases separation using de-ionized water.

Here we have presented facile synthetic method to obtain highly phase pure $BaTiO_3$ nanopowder from chloroalkoxide cluster which appeared to be perfect single-source precursor for phosphors. [3,4,5].

References

[1] Veith, M.; *Journal of Chemical Society, Dalton Transactions*, **12** (2002) 2405
[2] Nalwa, H. S.; Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and their Applications, Academic Press, USA, 1999.
[3] M. Kosińska-Klähn, Ł. John, A. Drąg-Jarząbek, J. Utko, R. Petrus, L. B. Jerzykiewicz, P. Sobota, Inorg. Chem. **53** (3) (2014) 1630
[4] Drąg-Jarząbek, A.; Kosińska, M.; John, Ł.; Jerzykiewicz, L. B.; Sobota, P.; *Chem. Mater.,* **94** (2011) 482
[5] Sobota P., Drąg-Jarząbek A., John Ł., Utko J., Jerzykiewicz L. B., Duczmal M., *Inorg.Chem.* **48** (2009) *6584*

Research Project was funded by the National Science Centre NCN Grant No 2011/01/N/ST5/02408 and 2011/03/B/ST5/01040 and also co-financed by the European Union as part of the European Social Fund.

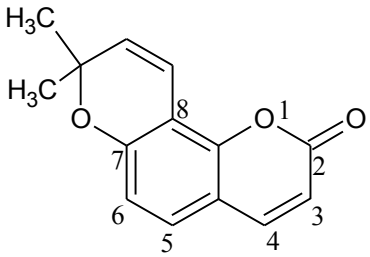
A-54

MIĘDZYCZĄSTECZKOWE ODDZIAŁYWANIA AROMAT...AROMAT W KRYSZTAŁACH POCHODNYCH PIRANOKUMARYN

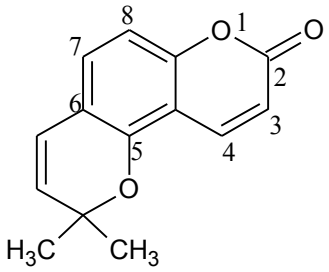
Anna E. Kozioł[1], **Ilona Materek**[1], **Tadeusz Lis**[2], **Marta Struga**[3]

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

Kumaryna i jej pochodne występują w wielu roślinach; szeroki zakres ich aktywności biologicznej jest wykorzystywany zarówno przez same rośliny jak i farmakologicznie. Badana grupa nowych pochodnych posiada rozbudowany układ pierścieniowy kumaryny – dodatkowym pierścieniem jest piran dołączony do wiązań C7-C8 lub C5-C6.



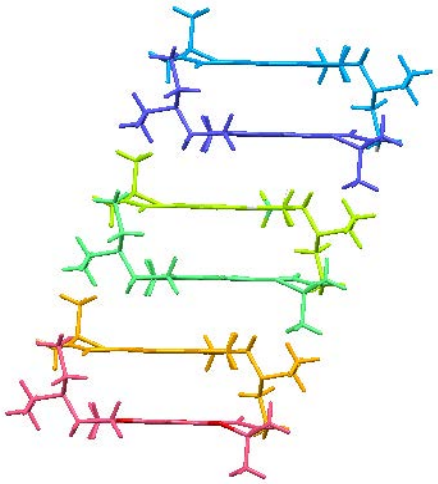
8,8-Dimetylopirano[7,8-*h*]kumaryna (seselina)



2,2-Dimetylopirano[5,6-*f*]kumaryna

Pochodne mają strukturę mniej rozbudowaną niż dotychczas izolowane związki ze źródeł naturalnych: podstawnikami są grupy hydroksylowe, metylowe lub etoksy-aminowe. Taki dobór grup funkcyjnych, obecnych w cząsteczkach powoduje specyficzny i stały sposób orientacji układów aromatycznych w fazie stałej.

Cząsteczki asocjują jako dimery równoległych pierścieni, pomiędzy którymi możliwy jest staking π...π. Dimery pochodnych z grupami etoksyaminowymi tworzą stosy dimerów. Taki sposób oddziaływań nie był dotychczas obserwowany w kryształach piranokumaryn pochodzenia naturalnego.



A-55

CRYSTAL STRUCTURE OF CADMIUM THIOLATE COMPLEX: $[Cd(CH_3OH)\{(C_6H_3(C_3H_7)_2O)_3SiS\}_2]\cdot(CH_3OH)$

Agnieszka Jabłońska*, Łukasz Ponikiewski, Anna Dołęga

Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk,
**e-mail: agnieszkajablonska87@gmail.com*

Catalytic zinc sites are widely distributed in nature. Due to redox inertness, Lewis acidity, and fast ligand exchange zinc is a key component of the active sites of many enzymes. [1-6] Zinc proteins are justly distributed in all groups of enzymes and they exhibit varied quality and proportion of ligands that bind zinc ions within the reacting centers. The catalytic cycle of many of zinc proteins includes the step in which the molecule of water is deprotonated and the resulting hydroxyl anion is the reactive, nucleophilic species that attacks the electrophilic center of the substrate molecule.

Carbonic anhydrase CA is a zinc enzyme that catalyzes the hydration of carbon dioxide to carbonic acid:

$$CO_2 + H_2O = HCO_3^- + H^+$$

The above reaction is crucial in the regulation of acid-base balance in living organisms. The active site of human carbonic anhydrase, consists of a zinc ion bound in a distorted tetrahedral geometry to three histidine residues with the fourth coordination site available for binding and activating water. [7-9]

In the ocean concentrations of zinc are low and limit the growth of phytoplankton. A cadmium-containing carbonic anhydrase was found to be expressed in marine diatoms during zinc limitation. Cadmium has in general been thought of as a very toxic heavy metal without biological function. [10]

The aim of our project is to study the influence of metal ion on the deprotonation of water and alcohols in a series of model complexes of zinc and cadmium. We previously obtained the crystal structures of two neutral silanethiolate complexes of zinc: [Zn(acac)(H_2O)(RS)] and [Zn(acac)(EtOH)(RS)] (Fig. 1) where acac stands for acetylacetonato and RS is a bulky tris(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiolato ligand.

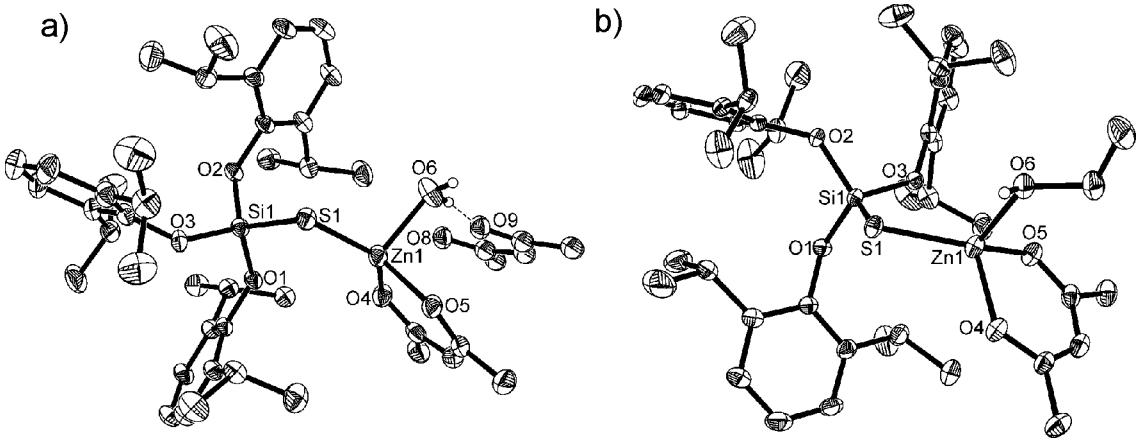


Fig. 1. Molecular structures of the a) [Zn(acac)(H_2O)(RS)], b) [Zn(acac)(EtOH)(RS)]

A-55

Herein we report the results of application of new voluminous silicon containing thiol: tris(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiol (TDST) for the synthesis of mononuclear, low-coordinate cadmium(II) thiolate (Fig. 2)

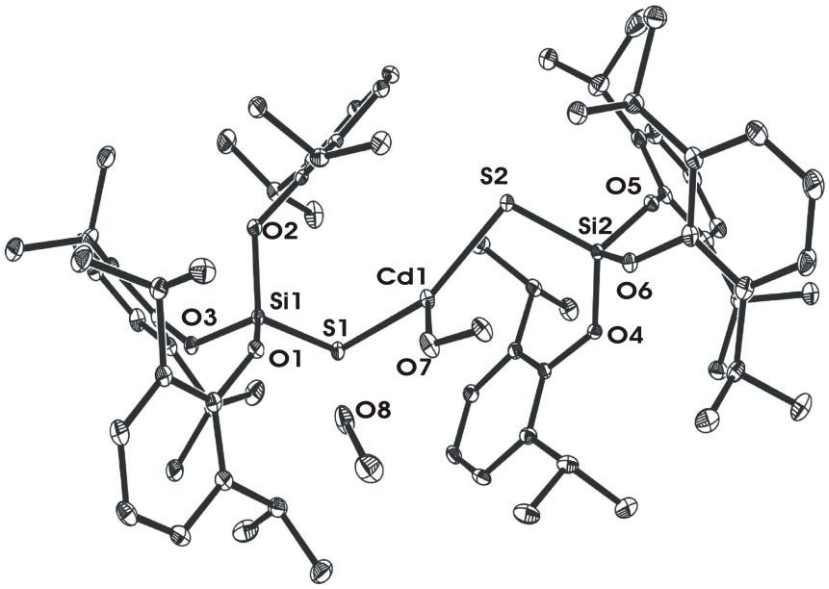


Fig 2. Molecular structure of $[Cd(CH_3OH)\{(C_6H_3(C_3H_7)_2O)_3SiS\}_2]\cdot(CH_3OH)$ (hydrogens atoms are omitted). Important bond lenghts [A]: Cd1–O7 2.326(2), Cd1–S1 2.4270(7), Cd1–S2 2.4299(7), S1–Si1 2.0873(9), S2–Si2 2.0840(9) Important angles [°]: O7–Cd1–S1 108.05(5), O7-Cd1-S2 100.45(5), S1-Cd1-S2 149.30(2), Si1-S1-Cd1 103.27(3), Si2-S2-Cd1 107.41(3)

$[Cd(CH_3OH)\{(C_6H_3(C_3H_7)_2O)_3SiS\}_2]\cdot(CH_3OH)$ crystallizes at –18°C from mixture of solvents: toluene and methanol as colourless block with monoclinic symmetry (space group $P2_1/c$, Z=4, a=17.0361(8) Å, b=20.7953(9) Å, c=21.8995(10) Å, β= 104.873(5)°, T=120 K). The described complex has an exceptionally low coordination number CN=3 with two silanethiolate anions and neutral methanol as ligands.

Financial suport of NSC grant no 2013/09/B/ST5/03479 is acknowledged.

References

[1] G. Parkin, *Chem. Rev.,* **104** (2004) 699-767.
[2] R.J.P. Williams, *J. Inorg. Biochem.*, **111** (2012) 104–109.
[3] C. Andreini, I. Bertini, G. Cavallaro, *PLoS ONE*, **6** (2011) e26325.
[4] A. Dołęga, *Coord. Chem. Rev.*, **254** (2010) 916-937.
[5] W. Maret,. *J. Trace Elem. Med. Biol.*, **19** (2005) 7-12.
[6] K. Patel, A. Kumar, S. Durani, *Biochim. Biophys. Acta*, **1774** (2007) 1247-1253.
[7] S.A. Zimmerman, J.G. Ferry, *Curr. Pharm. Des.*, **14** (2008) 716-721.
[8] E.H. Cox, G.L. McLendon, F.M.M. Morel, T.W. Lane, R.C. Prince, I.J. Pickering, G.N. George, *Biochemistry*, **39** (2000) 12128-12130.
[9] L. Syrjänen, M. Tolvanen, M. Hilvo, A. Olatubosun, A. Innocenti, A. Scozzafava, J. Leppiniemi, B. Niederhauser, V.P Hytönen, T.A Gorr, S. Parkkila, C.T Supuran, *BMC Biochemistry*, **11**, (2010) 28.
[10] Lane TW, Saito MA, George GN, Pickering IJ, Prince RC, Morel FM, *Nature* **435** (2005) 42.

A-56

POLIMER KOORDYNACYJNY Mn(II) ZAWIERAJĄCY JAKO LIGAND DEPROTONOWANY KWAS 3,3'-BIPIRYDYNO-2,2'-DIKARBOKSYLOWY (3,3'-BPDC)

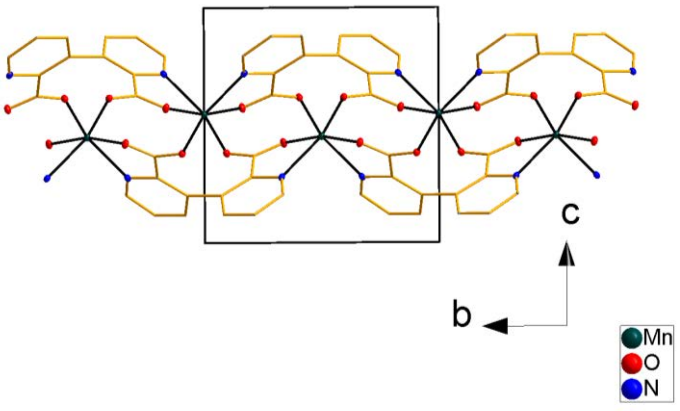
Marcin Małecki[a], Małgorzata Hołyńska[*b], Andrzej Kochel*[a]

[a] Uniwersytet Wrocławski , Wydział Chemii,
F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland
e-mail: andrzej.kochel@chem.uni.wroc.pl, malecki.marcin1@yahoo.com
[b] Fachbereich Chemie and Wissenschaftliches Zentrum für Materialwissenschaften,
Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35043 Marburg, Germany
e-mail: holynska@staff.uni-marburg.de

W projektowaniu nowych materiałów magnetycznych i luminescencyjnych odpowiedni wybór organicznych ligandów odgrywa kluczową rolę [1]. Prezentowany polimer koordynacyjny otrzymano na drodze syntezy solwotermalnej w rektorze ciśnieniowym Berghoff.

2D polimer manganu(II) $[Mn(3,3'\text{-bptc})]_\infty$ krystalizuje w układzie rombowym (grupa przestrzenna $P2_12_12$, parametry komórki elementarnej a=6.497(3), b=8.931(3), c=8.931(4) Å, V= 518.27(6)Å^3, Z=2. Atom manganu ma otoczenie koordynacyjne o geometrii odkształconego oktaedru. Ligand dikarboksylowy koordynuje poprzez karboksylowe atomy tlenu, natomiast pozostałe miejsca koordynacyjne zajmują karboksylanowe atomy tlenu i pirydynowe atomy azotu pochodzące od dwóch innych cząsteczek liganda.

W przyszłości przeprowadzone zostaną badania właściwości magnetycznych i spektroskopowych.



Rys. 1 Polimer koordynacyjny Mn(II).

Literatura
[1] (a) Qiu S., *Coord. Chem. Rev*. 253 (2009) 2891.
(b) Huang X., Dou J., Li D., Wang D., *J. Coord. Chem*. 60 (2007) 319.
(c) Cao X., Zheng X., Chen M., Xu X., Sun T., Wang E., *J. Coord. Chem*. 65 (2012) 754.

A-57

NEODYMIUM COMPLEXES WITH SULFONYLAMIDOPHOSPHATE LIGANDS – THEIR STRUCTURE AND SPECTROSCOPY IN CRYSTAL FORM

E. Kasprzycka[1], , V.A Trush[2], L. Jerzykiewicz[1], T.Krachko [2], V.M. Amirkhanov[2], P. Gawryszewska[1]

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

This work presents a detailed study of two types of neodymium complexes with dimethyl (4-methylphenylsulfonyl)amidophosphate (HMSP) and dimethyl (2-naphtyl-sulfonyl)amidophosphate (HNSP). $Na[Nd(MSP)_4]$ (**Nd1**) and $Na[Nd(NSP)_4]$ (**Nd2**) complexes were synthesized from solution of neodymium^{3+} nitrate and sodium salt of organic ligands. **Nd1** and **Nd2** crystallize with the $P2_1/c$ and with $C2$ space groups, respectively. Both crystallize in monoclinic crystal system created polymeric structures I which the Na ions connect the $[Nd(L)_4]^-$ units. Photophysical properties of the complexes obtained were establised using absorption (at 295, 4 K) and emission (at 295, 77 K) spectroscopies. The experimental oscillator strength value (P) determined from the room temperature spectra were used to estimate the Judd-Ofelt parameters (τ_λ).

Photophysical properties in combination with the thermodynamic stability of the complexes, their resistance to UV radiation, and even on synchrotron radiation, create potential possibilities for constructing of light converting molecular devices.

A-58

N-BENZOYL-*N′*-(3,4-DIMETHOXYPHENYL)THIOUREA AND ITS COMPLEXES WITH MERCURY(II) HALIDES

Damian Rosiak[a], Andrzej Okuniewski[b], Barbara Becker[b]
[a] *"Hybryda" – Student's Section of Gdańsk Branch of Polish Chemical Society*
[b] *Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk*

According to the Pearson's *hard and soft acids and bases theory* [1] thioureas are soft Lewis bases and readily form complexes with such soft acids as copper, gold, and mercury ions [2], where they serve as *S*-donor ligands.

We paid our attention to *N*-benzoylthiourea derivatives due to the presence of both carbonyl and thiocarbonyl groups within the same molecule. The compounds can be conveniently prepared in the reaction of benzoyl isothiocyanate with appropriate amines [3]. Starting from 3,4-dimethoxyaniline we have obtained the title *N*-benzoyl-*N′*-(3,4-dimethoxyphenyl)thiourea which we further used as ligand (L) and prepared mercury(II) complexes of $Hg_2X_4L_2$ (X = Br, I) stoichiometry. Both compounds are isostructural and exhibit the same geometry of coordination sphere (Fig. 1.).

.

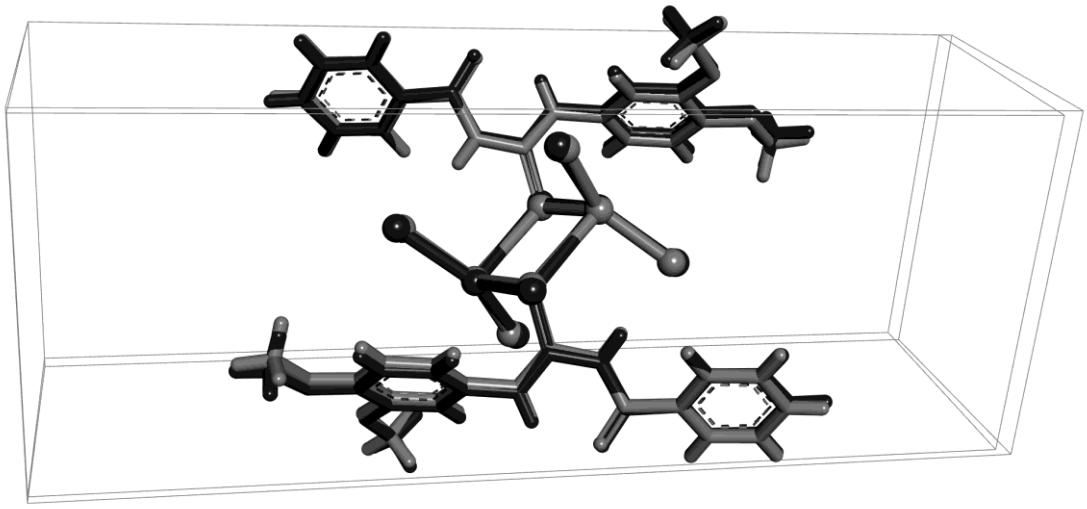


Fig. 1. Superposition of $Hg_2X_4L_2$ (black X = Br, gray X = I) complex molecules. Image was prepared using Accelrys Discovery Studio Visualizer 4.0.

References

[1] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **22** (1963) 3533-3539.
[2] M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mohammadi Abadeh, M. Chahkandi, A. Frontera, A. Hassanpoor, *CrystEngComm*, **15** (2013) 1404-1413.
[3] I. B. Douglass, F. B. Dains, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 719-721.

A-59

OPTICAL PROPERTIES OF HEAVY LANTHANIDE MALEATES IN CRYSTAL FORM

Natalia Pawlak, Grażyna Oczko

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

Monocrystals of **$Ln(C_4O_4H_3)_3{\cdot}8H_2O$ (Ln = Eu^{3+}, Sm^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+})** were grown and spectroscopic investigations were performed in order to understand the their photophysical properties. It was found that all the complexes were isostructural with neodymium maleate, $Nd(C_4O_4H_3)3{\cdot}8H_2O$, the crystal structure of which had been determined previously. Electronic absorption and emission spectra at low temperatures for crystals of the lanthanide maleates (the splitting of the levels) allowed the stated lanthanide ion, with a low symmetry environment in these systems. The intensities of the electronic lines and the Judd-Ofelt parameters were calculated and compared to those obtained for light lanthanide (i.e. Nd(III)) maleate. The variation of spectroscopic parameters (e.g. β, δ) and their correlation with the nature of the Ln^{3+}–L bond are discussed. The nephelauxetic ratio β and Sinha's parameter δ suggested an increase in the 'degree of covalency' of the metal–ligand coordination bond from the Eu^{3+} crystal to the Ho^{3+} crystal and to the Er^{3+} crystal of the title compounds. The ─C=C─ double bond in carboxylate ions determines the distribution of the charge and the character of the Ln–O coordination bonds, which is very important when considering the potential applications of lanthanide carboxylates. In the low-temperature absorption and emission spectra, relatively strong vibronic lines occur, promoted by both ligand (L) and Ln–L localised vibrational modes. In vibronic coupling, the role of π electrons is not negligible. The emission from the $^5D_1$ level was detected for europium maleate in spite of the presence of water molecules in the inner coordination sphere of the lanthanide maleate crystals. On the basis of the europium maleate excited spectra, a ligand-to-metal charge transfer (LMCT) transition was determined at 345 nm.

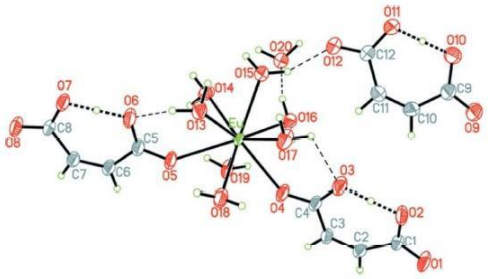


Fig.1. The molecular structure of europium(III) maleate.
Dashed lines indicate O-H··O hydrogen bonds. [1]

Experimental - Compound Synthesis

Lanthanide maleates of the formula $Ln(C_4O_4H_3)_3$ (Ln = Eu^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}) were synthesised by slow reaction between lanthanide oxides, Ln_2O_3, and maleic acid (10 wt%) at 343 K. Lanthanide oxides and the acid were of commercial grade and were used without further purification. Single crystals of $Ln(HOOC\text{-}CH{=}CH\text{-}COO)_3{\cdot}8H_2O$

(Ln = Eu^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}) of good optical quality were obtained by evaporation of the solution. The contents of the rare earth ions of the compounds under study were determined by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (OESARL-3410 icp). The compositions of the compounds under investigation were determined by elemental analysis and IR spectra.

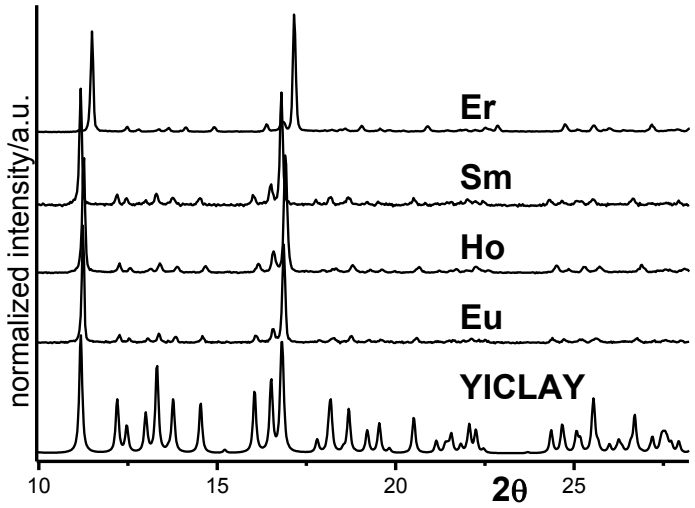


Fig.2. XRPD diffractograms of Ln^{3+} maleates (Ln=Sm,Eu,Ho,Er). [2]

References

[1] Quing-Yue Shen, Chun-Hua Lu, Qing Ji, Wen-Yuan Wu, Zhong-Zi Xu, *Acta Cryst*. **E63** (2007)
[2] Natalia Pawlak, Grażyna Oczko, *Polyhedron* **74** (2014)

A-60

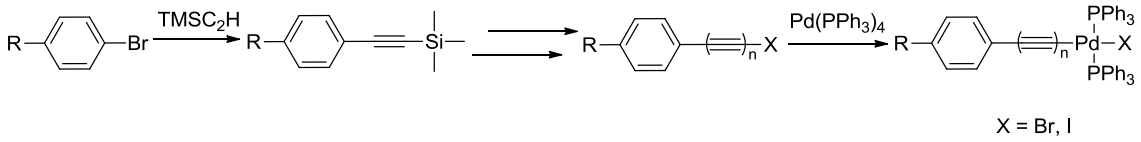
BADANIA STRUKTURALNE 1-HALOGENOPOLIYNÓW ORAZ POLIYNOWYCH KOMPLEKSÓW PALLADU

Bartłomiej Pigulski, Nurbey Gulia, Sławomir Szafert

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

Związki bogate w węgiel cieszą się stałym zainteresowaniem środowiska naukowego. Istotne miejsce pośród nich zajmują poliyny – modelowe związki karbynu (hipotetycznej liniowej odmiany alotropowej węgla). Pomimo tego, że karbyn pozostaje nieuchwytny ze względu na problemy z jego syntezą i stabilnością, to poliyny posiadają znaczący potencjał aplikacyjny, np. jako substraty do otrzymywania polimerów przewodzących, jako druty i przełączniki molekularne lub jako materiały posiadające nieliniowe właściwości optyczne.[1] Metaloorganiczne poliyny są istotną grupą pośród tych związków. Jak do tej pory najbardziej intensywne badania dotyczyły związków renu, rutenu i platyny.[2]

Przedstawiona zostanie synteza, właściwości spektroskopowe oraz struktury w ciele stałym 1-halogenopoliynów oraz poliynowch kompleksów palladu. Pierwszym etapem pracy było otrzymanie 1-halogenopoliynów za pomocą sprzęgania Sonogashiry i następnie naprzemiennej serii reakcji Cadiot-Chodkiewicza oraz desililującego halogenowania (Schemat 1.).



Schemat 1.Synteza poliynowych kompleksów palladu.

Następnie poliynowe kompleksy palladu zostały otrzymane z użyciem znanej reakcji między 1-halogenoalkinami, a fosfinowymi kompleksami palladu(0).[3] Docelowe związki zbadano za pomocą metod ^{1}H, ^{13}C i ^{31}P NMR, ESI-MS oraz analizy rentgenostrukturalnej.

Badania prowadzone w ramach realizacji projektu „Rozwój potencjału i oferty edukacyjnej Uniwersytetu Wrocławskiego szansą zwiększenia konkurencyjności Uczelni". Projekt został częściowo sfinansowany ze środków NCN (grant nr UMO-2012/05/N/ST5/00665) oraz w ramach realizacji grantu wewnętrznego z dotacji celowej MNiSW (1238/M/WCH/13).

Literatura

[1] a) S. Eisler, A. Slepkov, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. Hegmann, R. Tykwinski, J. Am. Chem. Soc., **127** (2005), 2666; b) P. Moreno-García, M. Gulcur, D. Manrique, T. Pope, W. Hong, V. Kaliginedi, C. Huang, A. Batsanov, M. Bryce, C. Lambert, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc*.,**135** (2013), 12228; c) C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, S. Martín, R. J. Nichols, S. J. Higgins, V. M. Garcia-Suárez, C. J. Lambert, *J. Am. Chem. Soc*., **131** (2009), 15647; d) A. Sun, J. W. Lauther, N. S. Goroff, *Science*, **312** (2006), 1030.

[2] S. Szafert, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.*, **103** (2003), 4175.

[3] H.-F. Klein, B. Zettel, I. Florke, H. J. Haupt, *Chem. Ber.,* **125** (1992), 9.

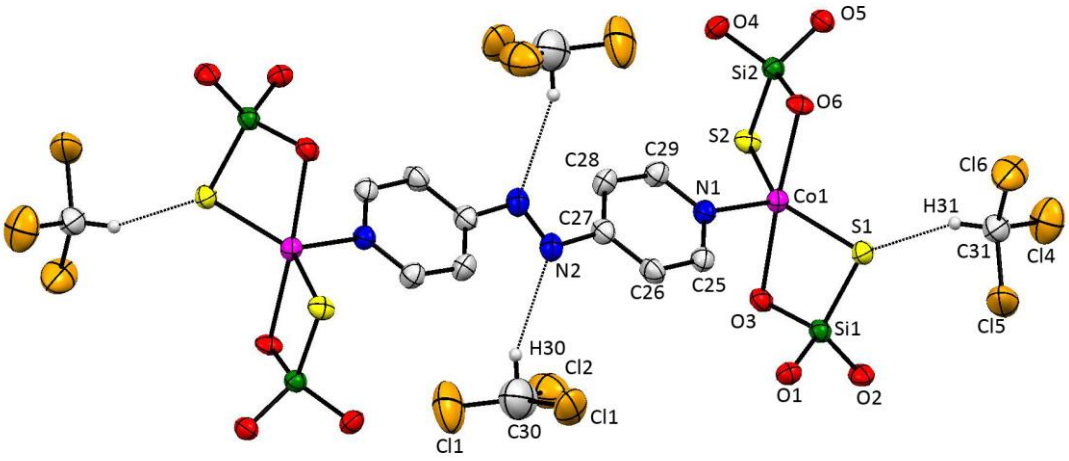
A-61

BIMETALICZNY TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLAN KOBALTU(II) Z 4,4'-AZOPIRYDYNĄ

Agata Sokołowska, Łukasz Ponikiewski, Agnieszka Pladzyk

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

W reakcji amoniakalnego kompleksu tri-*tert*-butoksysilanotiolanu kobaltu(II) $[Co\{\mu\text{-}SSi(OtBu)_3\}\{SSi(OtBu)_3\}(NH_3)]_2$ z 4,4'-azopirydyną (azo) otrzymano pomarańczowe kryształy związku **(1)** o wzorze $[Co\{SSi(OtBu)_3\}_2(4,4'\text{-azo})\cdot 2CHCl_3]$.



Rys. 1. Struktura cząsteczkowa $[Co\{SSi(OtBu)_3\}_2(4,4'\text{-azo})\cdot 2CHCl_3]$ **(1)**. Dla czytelności rysunku pominięto grupy tert-butylowe oraz atomy H w cząsteczce 4,4'-azo. Numeracja tylko dla części niezależnej. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Jony Co(II) w prezentowanym związku są koordynowane przez dwie reszty silanotiolanowe $(tBuO)_3SiS^-$ w sposób O,S-chelatujący oraz przez cząsteczkę azopirydyny, która pełni rolę N-donorowego liganda łączącego dwa jony Co(II). W rezultacie na atomach kobaltu(II) tworzą się centra koordynacji o rdzeniu $CoNO_2S_2$. Przez środek wiązania –N=N– cząsteczki *azo* przechodzi oś inwersji, a pierścienie cząsteczki 4,4'-azopirydyny leżą w dwóch płaszczyznach odsuniętych względem siebie o około 0.45 Å. Dodatkowo, w strukturę związku **(1)** wbudowują się dwie cząsteczki chloroformu, który został użyty do syntezy jako rozpuszczalnik. Cząsteczki te tworzą tworzą słabe międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu $C_{chloroform}–H\cdots N_{azo}$ oraz $C_{chloroform}–H\cdots S_{silanotiol}$.

Pomarańczowe kryształy kompleksu **(1)** krystalizują w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1 o parametrach komórki elementarnej a = 9.8911(6), b = 11.9655(8), c = 21.6409(14) Å, α = 76.717(6), β = 85.354(5), γ = 76.288(5)°. Strukturę udokładniono do wskaźnika R_1= 0.0508 (I>2sigma(I)).

Badania wykonano w ramach grantu MNiSzW nr N N204 155940.

A-62

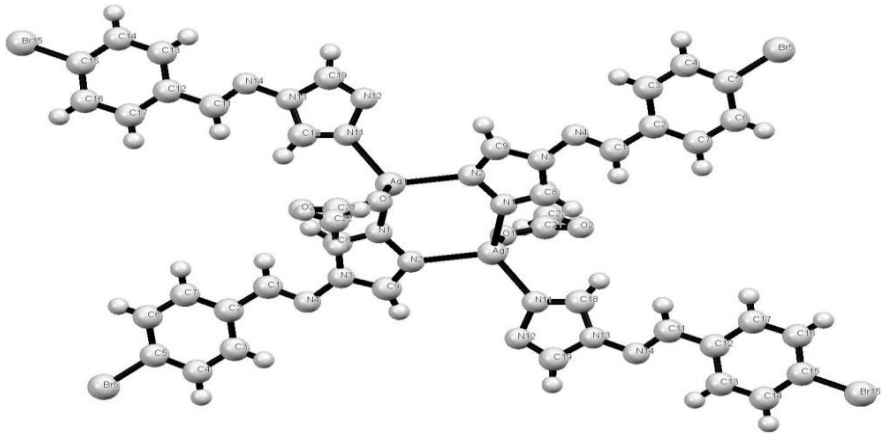
STRUKTURA KRYSTALICZNA DWURDZENIOWEGO ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO SREBRA(I) Z N-[(E)-(4-BROMOFENYLO)METYLIDENE]-4H-1,2,4-TRIAZOLO-4-AMINĄ

Agata Białońska, Krzysztof Drabent, Sebastian Koniarz

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

W ostatnim czasie pokazaliśmy, że dwurdzeniowe kompleksy miedzi(I) z *N*-[(*E*)-(4-chlorofenylo)metylidene]-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminą mogą być wykorzystana do tworzenia sieci krystalicznych o interesujących właściwościach sorpcyjnych i związanym z sorpcją efektem „oddechu" [1]. W skali makroskopowej, efekt oddechu związany jest ze znaczną zmianą objętości tych kryształów podczas sorpcji i desorpcji cząsteczek gościa. W skali molekularnej, desorpcji cząsteczek gościa z jednowymiarowych kanałów towarzyszy wzajemna reorientacja kationów kompleksu miedzi(I) prowadząca do odwracalnego zamknięcia tych kanałów. Jednowymiarowe kanały mogą być ponownie otwarte na skutek sorpcji cząsteczek gościa. Te interesujące właściwości kryształów kompleksu miedzi(I) z *N*-[(*E*)-(4-chlorofenylo)metylidene]-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminą przyczyniły się do dalszych poszukiwań podobnych układów wśród związków kompleksowych srebra(I) z *N*-podstawionymi-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminami.

Na posterze przedstawiona zostanie struktura krystaliczna dwurdzeniowego kompleksu srebra(I), powstała w reakcji octanu srebra z *N*-[(*E*)-(4-bromofenylo)metylidene]-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminą. Kryształy wykazują symetrię grupy przestrzennej P-1. Koordynacja ligandów triazolowych w prezentowanym kompleksie srebra(I) i w wyżej wspomnianym kompleksie miedzi(I) jest podobna. Dwa ligandy skoordynowane są terminalnie poprzez atom azotu N1 a dwa pozostałe ligandy tworzą podwójny mostek pomiędzy jonami metalu (Ag(I) lub Cu(I)). W przeciwieństwie do jonów miedzi(I) w kompleksie Cu(I), jony Ag(I) w prezentowanym układzie mają tetraedryczne otoczenie koordynacyjne dzięki monodentnej koordynacji anionu kwasu octowego.



Rys. Struktura molekularna kompleksu srebra (I).

Praca finansowana w ramach grantu NCN 1538/B/H03/2011/40

Literatura

[1] A. Białońska, K. Drabent, B. Filipowicz, M. Siczek, *CrystEngComm, 2013, 15, 9859-9862*

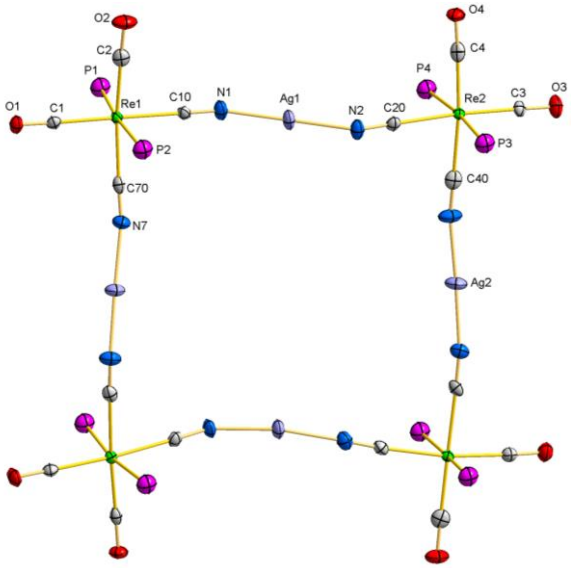
A-63

OŚMIORDZENIOWY HETEROMETALICZNY KOMPLEKS RENU I SREBRA O GEOMETRII KWADRATU

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

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

Otrzymano pierwszy ośmiordzeniowy heterometaliczny kompleks renu o geometrii zbliżonej do geometrii kwadratu. Badany związek stanowi nową klasę heterometalicznych klasterów renu. Jest to kompleks molekularny zawierający rdzeń zbudowany z czterech atomów Re i czterech atomów Ag mostkowanych ligandami CN^-, tworząc cykliczną strukturę, w której atomy Re znajdują się w wierzchołkach kwadratu, a atomy srebra centrują jego boki. Warto dodać, że opisane w literaturze ośmiordzeniowe klastery renu to kompleksy z takimi metalami, jak: Ni, Zn, Fe, Mn i Co, posiadające geometrię sześcianu [1-3].



Struktura molekularna klasteru o wzorze $\{Re(\mu\text{-}CN)Ag(\mu\text{-}NC)(CO)_2(PPh_3)\}_4$.
Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy pierścieni fenylowych przy atomach fosforu.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki grant PRELUDIUM (2013/11/N/ST5/01375)

Literatura

[1] E. J. Schelter, F. Karadas, C. Avendano, A. V. Prosvirin, W. Wernsdorfer, K. R. Dunbar *J.Am.Chem.Soc.,* **129** (2007) 8139.
[2] E. J. Schelter, A. V. Prosvirin, W. M. Reiff, K. R. Dunbar, *Angew.Chem.,Int.Ed* , **43,** (2004) 4912.
[3] F. Karadas, C. Avendano, M. G. Hilfiger, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar, *Dalton Trans.,* **39,** (2010) 4968.

A-64

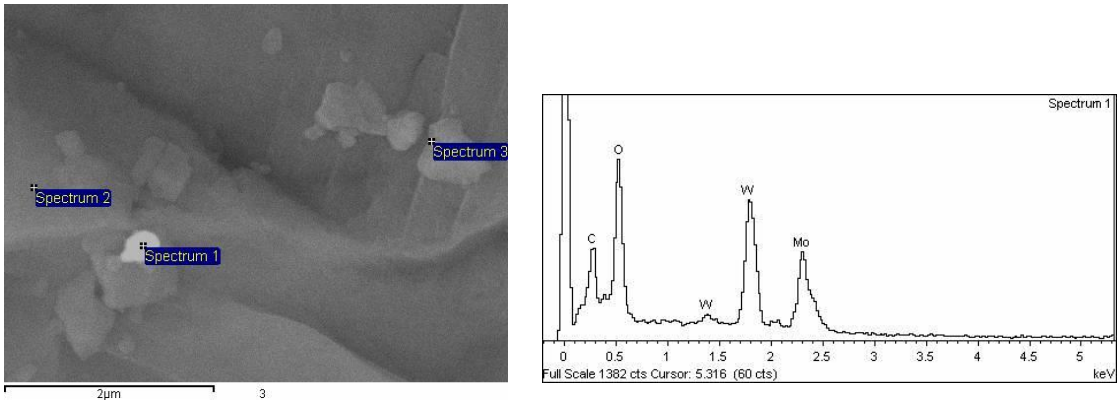
BADANIA STRUKTURALNE OXODIPEROKSOKOMPLEKSÓW MOLIBDENIANOWYCH I MOLIBDENIANOWO-WOFRAMIANOWYCH

A. Szymańska[1], E. Grudzińska[2], W. Łasocha[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

Związki chemiczne zawierające pierwiastki metali przejściowych (głównie Mo, W, V) znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak kataliza, medycyna, elektronika czy przemysł. Polioksometalany, a wśród nich peroksokompleksy stanowią ważną grupę związków utleniających. Wysoka zawartość różnych rodzajów tlenu (okso, perokso) sprzyja ich własnościom oksydacyjnym. Różnorodność strukturalna polioksometalanów i peroksokompleksów jest ogromna, dzięki czemu cieszą się one zainteresowaniem wśród badaczy [1,2].

Bazując na przepisach syntez, w wyniku których otrzymano kompleksy peroksomolibdenianowe z kwasem nikotynowym [1], podjęto próby zsyntezowania związków mieszanych, gdzie atom molibdenu częściowo podstawiano atomem wolframu. Przeprowadzono szereg syntez peroksokompleksów molibdenowo-wolframowych z nadtlenkiem wodoru i kwasem nikotynowym bądź jego N-tlenkiem. Poniżej przedstawiono związek otrzymany w wyniku syntezy $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ i $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ w stosunku 1:1. Jak widać na Rysunku 1 i w Tabeli 1 atom molibdenu częściowo podstawiono atomem wolframu.



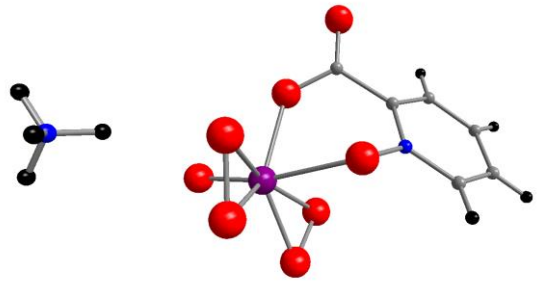
Rysunek 1. Zdjęcie SEM i analiza pierwiastkowa wykonana przy użyciu przystawki EDS.

Tabela 1. Procentowa zawartość pierwiastków w kompleksie molibdenowo-wolframowym (w.-wagowe, a.-atomowe).

	C		O		Mo		W	
	% w.	% a.	% w.	% a.	% w.	% a.	% w.	% a.
Spektrum 1	20.67	40.97	34.22	50.92	19.03	4.72	26.08	3.38
Spektrum 2	33.10	53.83	32.32	39.45	31.38	6.39	3.20	0.34
Spektrum 3	33.19	53.26	33.49	40.34	30.24	6.07	3.09	0.32

A-64

Przeprowadzono także próby syntez połączeń oksodiperoksomolibdenianowych z kwasem pikolinowym. Prace te uwieńczone zostały sukcesem. Wyosobniono kryształy związku którego strukturę krystaliczną przedstawia Rysunek 2, a dane krystalochemiczne w Tabeli 2. Własności katalityczne tego połączenia będą przedmiotem dalszych badań.



Rysunek 2. Jednostka asymetryczna oksodiperoksokompleksu Mo z kwasem pikolinowym.

Tabela 2. Dane krystalochemiczne oksodiperoksokompleksu Mo z kwasem pikolinowym.

Wzór strukturalny	$[(C_5H_4CO_2)OMoO_5]^- \cdot NH_4^+$
Wzór sumaryczny	$C_6H_8MoN_2O_8$
Masa molowa [g/mol]	332.0781
Grupa przestrzenna	P-1
Parametry komórki elementarnej [Å,°]	a= 6.169(1) b=6.314(1) c=12.764(3) α=78.00(2) β=81.45(2) γ=86.47(2)
Objętość [$Å^3$], Z	480.661(16), 2

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

Literatura

[1] A. Szymańska, W. Nitek, D. Mucha, R. Karcz, K. Pamin, J. Połtowicz, W. Łasocha, Polyhedron 60 (2013) 39–46.
[2] V. S. Sergienko, Crystallography reports vol. 53, nr 1, (2008) 18-46.

A-65

STRUKTURA ZWIĄZKÓW TYPU $MeSO_4$(MXDA) (Me = Ni, Co, Mn) I ICH CHARAKTERYSTYKA

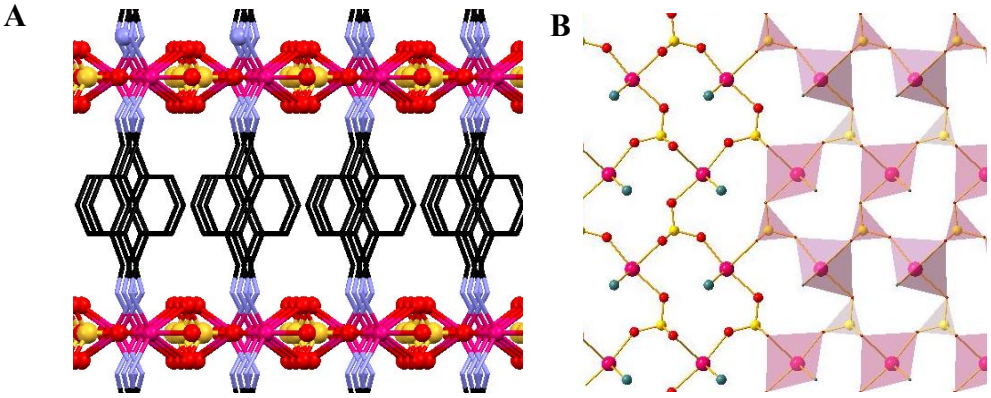
Katarzyna Luberda-Durnaś[1], Wiesław Łasocha[1,2]

[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

Organiczno-nieorganiczne materiały typu $MeSO_4$(MXDA), gdzie MXDA oznacza *m*-ksylylenediamine a Me- Mn, Ni, Co, Cu, należą do nowej klasy materiałów hybrydowych [1]. Związki te syntezowane są w warunkach solwotermalnych z prostych soli nieorganicznych i amin, w wyniku czego otrzymujemy materiał polikrystaliczny, doskonały do badań metodą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej.

Jak się okazało wszystkie związki z tej rodziny krystalizują w rombowym układzie krystalograficznym. Parametry komórek elementarnych zostały znalezione przy użyciu pakietu EXPO2013 [2] i wynoszą odpowiednio: dla $MnSO_4$(MXDA) a=9.791Å, b=10.97Å, c=4.94Å, dla $NiSO_4$(MXDA) a=9.69Å, b=10.68Å, c=4.83Å, dla $CoSO_4$(MXDA) a=9.69Å, b=10.74Å, c=4.86Å, grupa przestrzenna $P2_1ma$. Związki te są izostrukturalne. Modele struktur zostały wyznaczone przy użyciu metod bezpośrednich i udokładnione przy użyciu metody Rietvelda (Jana2006 [3]).

Materiały hybrydowe typu $MeSO_4$(MXDA) charakteryzują się warstwową budową (rys.1A), gdzie nieorganiczne warstwy siarczanowe $MeSO_4$- rozseparowane są za pomocą organicznych łączników – diamin. Kationy metalu Me^{2+} i jony siarczanowe- SO_4^{2-} tworzą płaskie warstwy o strukturze podobnej do plastra miodu (rys.1B).



Rys. 1. **A**) Warstwowa struktura związków kompleksowych typu $MeSO_4$(MXDA), **B**) Warstwa – $MeSO_4$- (różowy - atom metalu, żółty – siarka, niebieski - azot, czerwony - tlen, czarny - węgiel)

Literatura

[1] K. Luberda-Durnaś, D. Mucha, P. Sanz-Camacho, W. Łasocha, *Z. Anorg. Allg. Chem*. 639 (2013) 2195
[2] A. Altomare, R. Caliandro, M. Camalli, C. Coucci, C. Giacovazzo, A.G.G. Moliterni, R. Rizzi, *J.Appl. Cryst*. 37 (2004) 1025
[3] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana 2006. The crystallographic computing system, 2006, Institute of Physics, Czech Republic

A-66

CHARACTERIZATION OF A NEW TYPE CARRIER – $PW_{12}O_{38.5}$ OBTAINED BY THE ANNEALING OF $H_3PW_{12}O_{40}$ AT 700°C

Katarzyna Luberda-Durnaś[1], Leszek Matachowski[1], Dariusz Mucha[1], Marcin Oszajca[1],Wiesław Łasocha[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

The Keggin-type heteropolyacids and their salts substituted by monovalent cations are well-known as effective catalysts in both the homogeneous and the heterogeneous catalytic reactions [1, 2]. On the other hand, the synthesis of palladium salt of the 12-tungstophosphoric acid $HPW_{12}O_{40}$ and its annealing at 700°C in air atmosphere leads to the formation of a new material with interesting properties. Such material is active in the catalytic oxidation of hydrogen performed in ambient temperature. Alike, this material can easy sorb the hydrogen, using the spill-over phenomena, which can be desorbed with increasing temperature. However, these properties are difficult to explain without the knowledge of its structure, which is not solved till now. Therefore, our study was focused on the determination of the structure of pure heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ and its palladium salt $PdHPW_{12}O_{40}$, both annealed at 700°C in air atmosphere for 2 h.

The cell parameters of a new material obtained after annealing of $H_3PW_{12}O_{40}$ at 700°C were determined using program EXPO2013 [3] and were: **a**=5.272(13)Å, **c**=3.836(15)Å, the space group: P4/nmm (129). This result suggests that crystal structure of studied compound is similar to that of α-tungsten oxide phase. However, the additional analysis (in particular SEM-EDS) shows also that the phosphorus atoms are uniformly built into the structure (Fig. 1). They may lie in two different positions, between or instead the tungsten atoms. Therefore, two different structure models were prepared and refined with the use of the Rietveld method (JANA2006 program) [4].

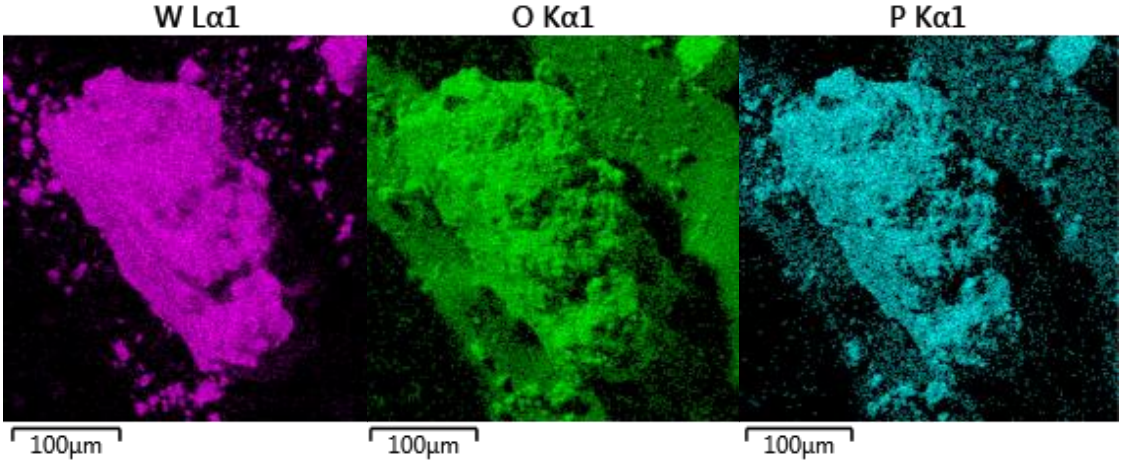


Fig. 1. Elements map in the 12-tungstophosphoric acid $H_3PW_{12}O_{40}$ annealed at 700°C.

The obtained results indicate that after the heat treatment at 700°C, the 12-tungstophosphoric acid $H_3PW_{12}O_{40}$ transforms to $PW_{12}O_{38.5}$ structure (as α-WO_3 phase, in which every thirteenth tungsten atom is replaced by phosphorus atom (Fig. 2)). In the case of palladium salt $PdHPW_{12}O_{40}$ the same structure was obtained - $PW_{12}O_{38.5}$ with the PdO-grains deposited at its crystallites surface.

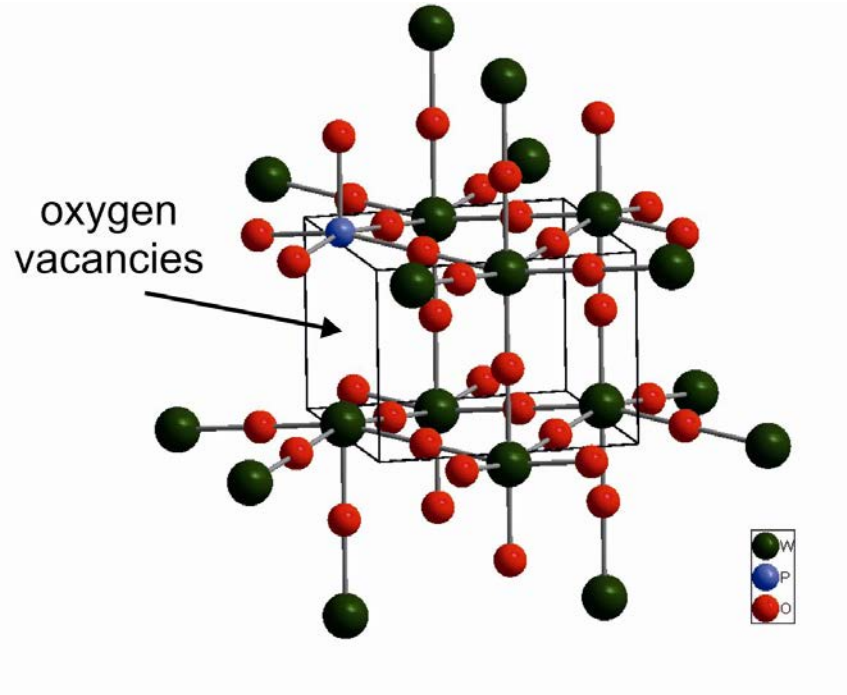


Fig. 2. Examples of oxygen vacancies in the structure of $PW_{12}O_{38.5}$.

Acknowledgements:
This work was partially supported by NCBiR Grant Nr SP/7/170071/12.

References

[1] T. Okuhara, *Chem. Rev*. 102 (2002) 3641
[2] I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev*. 98 (1998) 171
[3] A. Altomare, R. Caliandro, M. Camalli, C. Coucci, C. Giacovazzo, A.G.G. Moliterni, R. Rizzi, *J. Appl. Cryst*. 37 (2004) 1025
[4] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Jana 2006. The crystallographic computing system, 2006, Institute of Physics, Czech Republic.

A-67

WSTĘPNE WYNIKI BADAŃ SKŁADU CHEMICZNEGO I FAZOWEGO KOSMETYKÓW MINERALNYCH

Sylwia Zelek, Bożena Gołębiowska, Wiktoria Góra, Renata Kraska i Paulina Wełna

Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Z kosmetykami mamy do czynienia na co dzień, dlatego też tak ważne jest aby ich stosowanie było bezpieczne dla naszego zdrowia. Kosmetyk to według ustawy z dnia 30 marca 2001 roku „*każda substancja chemiczna lub mieszanina, przeznaczone do zewnętrznego kontaktu z ciałem człowieka: skórą, włosami, wargami, paznokciami, zewnętrznymi narządami płciowymi, zębami i błonami śluzowymi jamy ustnej, których wyłącznym lub podstawowym celem jest utrzymanie ich w czystości, pielęgnowanie, ochrona, perfumowanie, zmiana wyglądu ciała lub ulepszenie jego zapachu*"[1].

Coraz większe oczekiwania klientów spowodowały szybki rozwój branży kosmetycznej. W odpowiedzi na nie, od niedawna na rynku pojawiły się kosmetyki mineralne. Pionierami w tej dziedzinie byli Amerykanie. Początkowo produkowano je z myślą o kobietach poddających się operacjom upiększającym, gdyż jako jedyne nie powodowały podrażnień, w krótkim czasie nastąpiła jednak produkcja na skalę światową [2]. W przeciwieństwie do zwykłych kosmetyków kolorowych ich skład pozbawiony jest sztucznych barwników, substancji zapachowych i produktów syntez chemicznych. Powszechnym obecnie zjawiskiem są portale internetowe zachęcające do samodzielnej produkcji kosmetyków. W wielu sklepach internetowych dostępne są gotowe półprodukty do samodzielnego wytwarzania kosmetyków.

Celem niniejszej pracy jest identyfikacja składu chemicznego i fazowego składników oferowanych w sprzedaży półproduktów do produkcji kosmetyków oraz analiza składu gotowych produktów komercyjnych. Zgodnie bowiem z obowiązującymi przepisami prawa każdy producent kosmetyku jest zobowiązany do podania szczegółowego składu na opakowaniu danego wyrobu. Według prawa Unii Europejskiej producenci powinni posługiwać się nazewnictwem INCI - *International Nomenclature of Cosmetic Ingredients*, a na etykiecie opakowania lub ulotce umieszczone winny być składniki według ilościowej zawartości w kolejności od największej do najmniejszej [3].

Przeprowadzono badania składu chemicznego metodą spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej XRF oraz z wykorzystaniem SEM-EDS dla kilkunastu preparatów – półproduktów do samodzielnej produkcji kosmetyków oraz kilku produktów komercyjnych. Dla tej samej grupy preparatów przeprowadzono również identyfikację składu fazowego. Badania wykonano w Laboratorium Badań Fazowych, Strukturalnych, Teksturalnych i Geochemicznych AGH w Krakowie.

Wykonanie analiz było finansowane w ramach działalności statutowej Akademii Górniczo-Hutniczej, nr 11.11.140.319.

Literatura

[1] Ustawa o kosmetykach z dnia 20 marca 2001 roku (Dz.U. 2001 Nr 42 poz. 473 Art.2.)
[2] Amilie Mineral Cosmetics, 2013. http://www.amilie.pl/czym-sa-kosmetyki-mineralne, odczyt: 10 grudnia 2013.
[3] M. Perłowska, Chemia w kosmetologii, Kraków (2012) 43-51.

A-68

STRUCTURE FACTOR OF ARBITRARILY DECORATED GENERALIZED PENROSE TILING

M. Chodyń, P. Kuczera and J. Wolny

Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Mickiewicz Avenue 30, 30-059 Kraków, Poland
e-mail: maciej.chodyn@gmail.com

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

In the higher dimensional (*n*D) approach, PT is obtained by projecting a 5D hypercubic lattice through a window consisting of four pentagons, called the atomic surfaces (ASs), in the perpendicular space. The vertices of these pentagons together with two additional points form a rhombicosahedron[4]. The GPT is created by projecting the 5D hypercubic lattice through a window consisting of five polygons, generated by shifting the ASs along the body diagonal of the rhombicosahedron. Three of the previously pentagonal ASs will become decagon, one will remain pentagonal and one more pentagon will be created (for PT it is a single point). The structure of GPT will depend on the shift parameter, its building units are still thick and thin rhombuses, but the matching rules and the tiling changes.

In the AUC concept the probability distribution for rhombuses of PT can be obtained as an oblique projection of the ASs on the physical space. This holds true also for the GPT. The derivation of the distribution in perp-space, for a given type of rhomb in a given orientation of an arbitrarily chosen GPT will be presented. In the PT, these distributions are triangular, whereas in the case of the GPT they are triangular (originating from the pentagonal AS) or hexagonal (originating from the decagonal AS). The analytical formula of structure factor, using AUC formalism, for the arbitrarily decorated GPT lattice will be presented. The derivation of the formula was made similarly to the calculation for the PT[5].

Literature

[1] J. Wolny, *Phil. Mag.* **77** (1998), 395-414.
[2] P. Kuczera, J. Wolny, F. Fleischer, W. Steurer, *Philos. Mag.* **91** (2011), 2500-2509.
[3] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, *Acta Cryst.* **B68** (2012), 578–589
[4] W. Steurer, S. Deloudi *„Crystallography of Quasicrystals”*, ed 1. Springer 2009.
[5] B. Kozakowski, J. Wolny, Acta Cryst. **A66** (2010), 489-498

A-69

SIMPLE DECORATION MODEL FOR ICOSAHEDRAL QUASICRYSTALS BASED ON AUC APPROACH

Radosław Strzałka, Janusz Wolny

Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology

The structure solution and refinement of icosahedral quasicrystals remains still very difficult task for crystallographers. The most problematic is to find an appropriate model corresponding to atomic structure. Models used for structural solution of such systems like *i*-AlCuFe, *i*-AlPdMn or *i*-CdYb are based on higher-dimensional description (atomic surface modeling) and cluster approach (see, e.g. [1]). Within this approach the shell-like cluster shape is known from corresponding approximant crystal structure. Such models use the Ammann Tiling (called also 3D Penrose Tiling) as a framework structure for cluster centers in internal (perpendicular) space .

In this presentation, another approach is proposed as a way of structure modeling of icosahedral quasicrystals. The so-called statistical description as a method complementary to higher dimensional description uses the idea of Average Unit Cell (AUC). This approach allows modeling quasicrystals in real (parallel) space only with no need of introducing the mathematical 6D description. Every atom position in a given building unit corresponds to a distribution in Average Unit Cell. Such a distribution is formed by projections of atomic positions onto the reference grid, which is periodic. The distribution is dense and uniform and it follows the so-called TAU2-scaling rule. The statistical approach has been recently successfully applied for refining number of decagonal quasicrystals by Kuczera *et al.*

As the structural units for icosahedral quasicrystals two Ammann rhombohedra (prolate and oblate) are considered. The simple decoration scheme means that atoms are placed on vertices and mid-edge positions of both rhombohedra and on a long diagonal of the prolate rhombohedron. This scheme has been used for structure modeling of *i*-CdYb within higher dimensional approach. First application of statistical approach to icosahedral model structure was successfully proposed for non-decorated Ammann Tiling [2,3]. The structure factor for arbitrarily decorated Ammann Tiling within statistical description was recently obtained. The details about the model of icosahedral quasicrystals based on Ammann Tiling with simple decoration scheme within statistical approach will be presented.

References

[1] A. Katz, D. Gratias, *Proceedings of the 6th International Conference on Quasicrystals*, 164 (1995).
[2] A. Yamamoto, H. Takakura, A.P. Tsai, *J. Alloys Compd.* **342**, 159 (2002).
[3] H. Takakura, C. Pay Gomez, A. Yamamoto, M. de Boissieu, A.P. Tsai, *Nature Materials* **6**, 58 (2007).
[4] A.L. Mackay, J. Microsc. **146**, 233 (1986).
[5] J. Wolny, Philos. Mag. A77, (1998) 395-412.
[6] J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, L. Pytlik, R. Strzalka, *Aperiodic Crystals*, 211-218 (2013).
[7] P. Kuczera, J. Wolny, F. Fleischer, W. Steurer, *Philos. Mag.* **91**, 2500-2509 (2011).
[8] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, *Acta Cryst.* **B68**, 578–589 (2012).
[9] J. Wolny, B. Kozakowski, P. Kuczera, R. Strzałka, A. Wnek, *Isr. J. Chem.* **51**, 1275 (2011).
[10] R. Strzalka, J. Wolny, *Aperiodic Crystals*, 203-210 (2013).
[11] R. Strzalka, I. Buganski, J. Wolny, *in prep.*

A-70

THE POWER SERIES EXPANSION OF THE CHARACTERISTIC FUNCTION FOR FIBONACCI CHAIN PROBABILITY DISTRIBUTION

Ireneusz Bugański, Janusz Wolny

AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Kraków

The idea of moments' series expansion of the probability distribution and its application in the structure solution of quasicrystals is presented.

The possibility of conducting the structural calculations for aperiodic crystals using statistical approach known as Average Unit Cell (AUC) method allows to use new mathematical apparatus in the question of quasicrystals [1]. Projection of each atomic position on the so-called reference lattice gives probability distribution P(**u**) characteristic for particular structure. Therefore, the structure factor calculated over crystalline lattice is the characteristic function of the atomic positions probability distribution.

The power series expansion of the characteristic function with moments as coefficients fitted to peaks' intensities in the diffraction pattern allows to designate the correctness of assumed tiling and possible decoration as well.

Calculations were carried out for Fibonacci chain as a simple 1D model of the quasicrystal with well-known probability distribution [2, 3]. The Fibonacci chain is built of two segments: L and S with the length τ and 1 respectively. The sequence of L and S segments is not periodic, but has a long-range-order according to existence of sharp peaks in the diffraction diagram.

Tests involved fitting parameters for decorated and non-decorated Fibonacci chain to diffraction pattern obtained numerically and the correctness of such a fit was designated in terms of R-factor.

References

[1] J. Wolny, Philos. Mag. A77, 395-412 (1998).
[2] J. Wolny, Acta Cryst. A54, 1014-1018 (1998).
[3] J. Wolny, L. Pytlik, Acta Cryst. A56, 11-14, (2000)

A-71

WYSOKOTEMPERATUROWE BADANIA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ MONOKRYSZTAŁÓW $Sr_{0.40}Ba_{0.60}Nb_2O_6$

Robert Paszkowski*[1], Krystyna Wokulska[1], Maciej Zubko[1], Joachim Kusz[2], Jan Dec[1]

[1]Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów
[2] Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice
** e-mail: rpaszkowski@us.edu.pl*

Niobian strontowo barowy $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) jest multifunkcjonalnym materiałem z rodziny tetragonalnych brązów wolframowych. Swoje wyjątkowe możliwości aplikacyjne zawdzięcza dobrym właściwościom dielektrycznym i elektro-optycznym oraz wysokiemu współczynnikowi fotorefrakcyjnemu. SBN krystalizuje w szerokim zakresie składów ($0.25 < x < 0.87$) [1] zachowując przy tym symetrię grupy przestrzennej *P*4*bm*.

Materiałem użytym w badaniach były dobrej jakości monokryształy SBN40 ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$, gdzie $x = 0{,}40$), otrzymane metodą Czochralskiego [2]. Do pomiarów wykorzystano czterokołowy dyfraktometr rentgenowski Xcalibur z kamerą CCD Sapphire 3 firmy Oxford Diffraction z monochromatorem grafitowym wykorzystując promieniowanie MoKα (λ=0,7107 Å). Pomiary zostały wykonane przy użyciu przystawki wysokotemperaturowej HotJet w zakresie temperatur 330 K - 670 K, w dwóch cyklach podczas grzania i chłodzenia. W procesie udokładnienia struktury posłużono się parametrami sieciowymi wyznaczonymi wcześniej metodą Bonda [3]. Strukturę udokładniono przy użyciu oprogramowania SHELXL [4].

Przeprowadzone badania rentgenowskie potwierdziły występowanie poniżej T_C (429 K dla SBN40), struktury o grupie przestrzennej *P*4*bm*, która powyżej tej temperatury przechodzi do centrosymetrycznej fazy paraelektrycznej o grupie przestrzennej *P*4/*mbm*. Struktura krystaliczna badanego związku zbudowana jest z warstw połączonych ze sobą oktaedrów tlenowych NbO_6. W przestrzeni między warstwami znajdują się kationy Sr^{2+} i Ba^{2+}.

Na zarejestrowanych obrazach dyfrakcyjnych stwierdzono występowanie refleksów satelitarnych, których intensywność maleje wraz ze wzrostem temperatury, a w pobliżu 610 K znikają one całkowicie. Wektor modulacji, który wynosi $q_{1,2} = (\delta, \pm\delta, ½)$, gdzie $\delta = 0.3075(6)$ (RT), jest zbliżony do wektora występującego w składzie SBN61 co jest zgodne z wcześniejszymi pracami [5]. Dodatkowo w pomiarach powyżej temperatury przejścia fazowego na płaszczyznach *hk* z *l* całkowitym zaobserwowano słabe rozpraszanie dyfuzyjne.

Literatura

[1] M. Ulex, R. Pankrath, K. Betzler, *J. Crystal Growth*, **271** (2004) 128.
[2] T. Łukasiewicz, M. A. Świrkowicz, J. Dec, W. Hofman W. Szyrski, *J. Crystal Growth* **310** (2008) 1464.
[3] R. Paszkowski, K. Wokulska, T. Łukasiewicz, J. Dec, *Cryst. Res. Technol*., **48** (2013) 413.
[4] G.M.Sheldrick, *Acta Cryst.* A**64** (2008) 112.
[5] Th. Woike, V. Petricek, M. Dusek, N.K. Hansen,P. Fertey, C. Lecomte, A. Arakcheeva, G. Chapuis, M. Imlau, R. Pankrath, *Acta Cryst*. B**59** (2003) 28.

A-72

RECENT RESULTS IN PDF CALCULATIONS USING A STOE STADI P WITH Ag $K_{\alpha 1}$-RADIATION AND A DECTRIS MYTHEN 1K DETECTOR

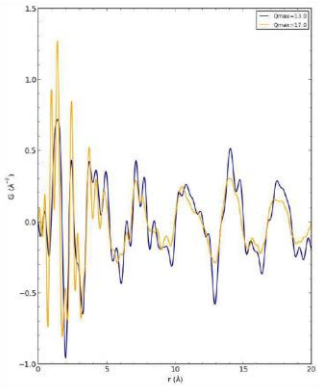
L. Fink[(1)], D. Podgorski[(1)], Y. Krysiak[(1)], M.U. Schmidt[(1)], S. Correll[(2)] and T. Hartmann[(2).]

(1) Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Goethe-University Frankfurt, Germany
(2) Stoe & Cie GmbH Darmstadt, Germany

Encouraged by observing the influence of wavelength and detector technique using a Stoe Stadi P powder diffractometer in transmission mode, a combination of a Ag tube, Ge(111)-monochromator yielding pure Ag $K_{\alpha 1}$-radiation (0.5594 Å) and the new Dectris MYTHEN 1K with 1mm sensor thickness has been chosen to produce data for further PDF calculation experiments on Pigment Yellow 213 ($C_{23}H_{21}O_9N_5$) [1] and naphthalene ($C_{10}H_8$). An impressive comparison of PDF curves calculated with PDFgetX3 [2] from data of Pigment Yellow 213 taken in this laboratory setup and from synchrotron data, beam line X17A, NSLS, Brookhaven with a wavelength of 0.184 Å, yields a $Q_{(calc.\ max)}$ of 15 $Å^{-1}$ for the synchrotron and 13 $Å^{-1}$ for the laboratory data.

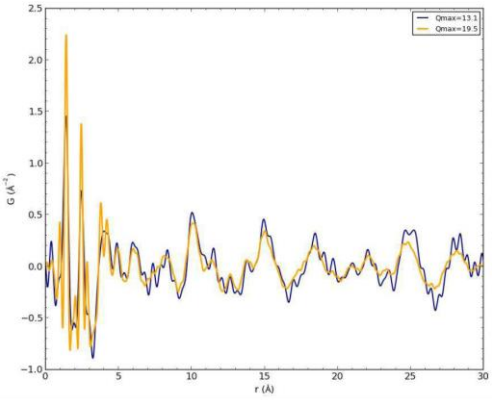
In addition, the same laboratory setup has been used to investigate the Jahn-Teller distortion of the metal coordination octahedra in pyridine complexes of copper and nickel [3].

Pigment Yellow 213



Comparison of laboratory- (blue) and synchrotron experiment (yellow)

Naphthalene



Comparison of the laboratory setup (blue) and the synchrotron experiment (yellow)

References

[1] Schmidt, M.U. et al., *Acta Cryst.* (2009).B65, 189-199.
[2] Juhas, P., Davis, T., Farrow, C.L. and Billinge, S.J.L., *J. Appl. Cryst.* (2013). 46, 560-566.
[3] Krysiak, Y., *"Strukturbestimmung von Koordinationspolymeren und organischen Verbindungen auf Basis von Röntgenpulverdaten",* Frankfurt am Main, 2013.
[4] Bernert, T., *"Charakterisierung polykristalliner Materialien",* Frankfurt am Main, 2010.

A-73

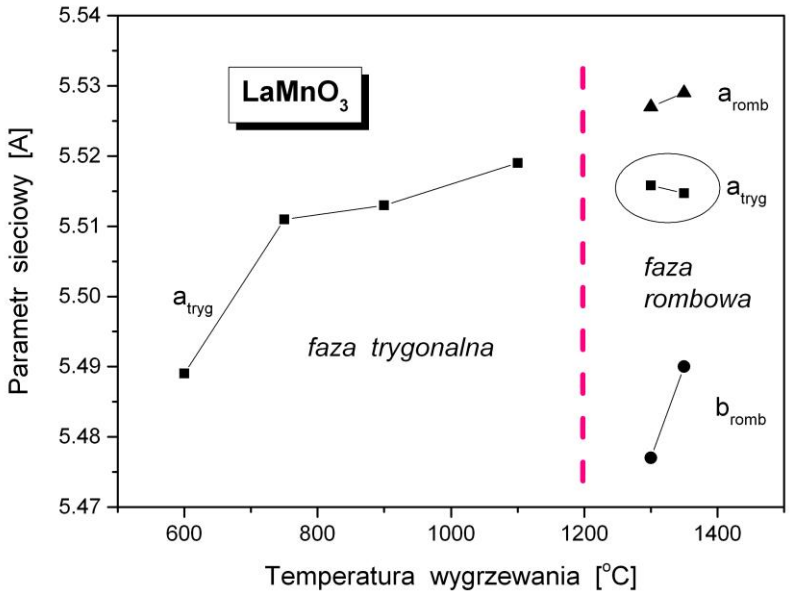
PRZEMIANA ROZMIAROWA W $LaMnO_3$

Natalia Miniajluk[1], Paweł E. Tomaszewski[2]

[1] Zakład Chemii i Technologii Paliw Politechniki Wrocławskiej, Wrocław
[2] Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Nanokryształy $LaMnO_3$ otrzymane zostały metodą solwotermalną i wygrzewane w powietrzu w temperaturach od 300 do 1300°C. Badania rentgenowskie przeprowadzono na dyfraktometrze X'Pert firmy PANalytical. Otrzymane dyfraktogramy analizowano programami z zestawu FullProf Suite.

W próbkach wygrzewanych w temperaturach poniżej 600°C obserwowano tylko fazę amorficzną. Dopiero w 600°C zarejestrowano pierwsze refleksy braggowskie pochodzące od fazy znanej dla kryształu objętościowego w wysokich temperaturach (faza trygonalna). Wygrzewanie próbek w wyższych temperaturach, powyżej około 1200°C pozwoliło na uzyskanie fazy typowej dla kryształu objętościowego w warunkach normalnych (faza o symetrii rombowej). Równocześnie obserwowane było zmniejszenie się szerokości połówkowych linii dyfrakcyjnych, a więc powiększanie się krystalitów w próbkach. W ten sposób zaobserwowaliśmy zjawisko typowe dla nanokoryształów - *rozmiarową przemianę fazową*, w naszym przypadku zachodzącą przy ziarnach o wielkości około 70 nm (według obliczeń metodą Scherrera) lub około 200 nm (według obliczeń metodą Williamsona-Halla). Według klasyfikacji Tomaszewskiego [1] jest to przemiana typu *B2*.



Literatura

[1] P.E. Tomaszewski - *Phase transitions in extremely small crystals* - Ferroelectrics **375**, 74-91 (2008).

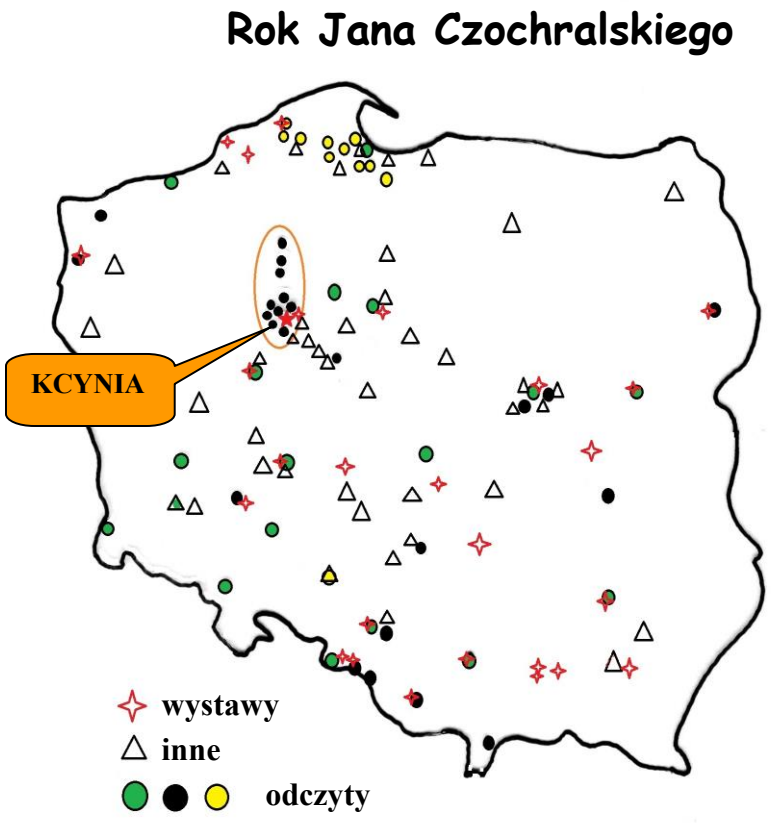
A-74

DOROBEK ROKU JANA CZOCHRALSKIEGO

Paweł E. Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Uchwalony przez Sejm RP *Rok Jana Czochralskiego* dobiega końca. Przez cały rok 2013, i sporadycznie w br., odbywały się różne imprezy międzynarodowe, ogólnopolskie i lokalne poświęcone pamięci i dorobkowi naukowemu (a także literackiemu!) prof. Jana Czochralskiego, *ojca nowoczesnej elektroniki*. Zestawienie opublikowane w „Biuletynie Roku Czochralskiego" (nr. 7/61) zawiera blisko 900 pozycji zarówno dotyczących imprez (konferencje, 160 referatów, 65 wystaw, konkursy, itp. w ponad 60 miejscowościach w kraju i zagranicą) jak i opublikowanych materiałów (4 książki, 120 dużych artykułów w czasopismach czy opracowań i notatek zamieszczonych w Internecie oraz 55 projekcji filmów). Dziś należy dodać do tego spisu dalsze sto pozycji! Dorobek popularyzatorski jest więc bogaty. Nieco gorzej wygląda sprawa z badaniami nad życiem i dorobkiem Profesora. Właściwie mamy tylko opracowania dotyczące *metalu B*, *proszku od kataru z gołąbkiem* i roli wazeliny w odkryciu metody Czochralskiego, kwerendę w archiwum wojskowym, pozyskanie nowych dokumentów (prace literackie!) i fotografii podczas wyprawy do USA i opracowanie filmu dokumentalnego *Powrót chemika*.



A-75

BADANIA DYFRAKCYJNE WARSTW GRUNTÓW W OBRAZACH Z KOLEKCJI MUZEUM PAŁACU W WILANOWIE

Alicja Rafalska-Łasocha[1], Katarzyna Luberda-Durnaś[2], Elżbieta Modzelewska[3], Agnieszka Pawlak[3], Wieslaw Łasocha[1, 2]

[1]Wydział Chemii UJ, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
[2]Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków
[3]Muzeum Pałacu Króla Jana III w Wilanowie, ul. St. Kostki Potockiego 10/16, 02-958 Warszawa

Celem prezentowanych badań była charakterystyka warsztatów malarskich realizujących zamówienia dworu Króla Jana III Sobieskiego w Wilanowie. Pośród wielu metod fizykochemicznych jakie zastosowano w realizacji prowadzonego programu badawczego były również techniki XRPD. Zastosowano je by na podstawie analizy gruntów w obrazach olejnych, przypisać wybrane dzieła do poszczególnych warsztatów malarskich. Technika ta pozwoliła na potwierdzenie, a w niektórych przypadkach skorygowanie rezultatów uzyskanych z wykorzystaniem innych technik fizykochemicznych.

Badania XRPD przeprowadzono w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii UJ. Wykorzystano aparat X'PERT PRO MPD, promieniowanie CuKα, 40kV, 30 mA, monochromator grafitowy, detektor PIXCEL PSD. Analizę fazową wykonano przy pomocy bazy danych PDF-4+.

Wyniki badań warstw gruntów w trzech obrazach z kolekcji Pałacu w Wilanowie wskazują, iż ich głównymi składnikami są we wszystkich przypadkach kalcyt ($CaCO_3$) i krzemionka (SiO_2). W portrecie Henri'ego Alberta de la Grange d'Arquiena zidentyfikowano czerwoną ochrę (Fe_2O_3), a w portrecie Króla Jana III Sobieskiego dikit ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$ jako dodatkowe składniki warstwy gruntu. Białe pigmenty, które również były przedmiotem analizy, to głównie pigmenty ołowiowe – biel ołowiowa w formie hydrocerustu ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) i cerusytu ($PbCO_3$). Rezultaty wszystkich badań XRPD przedstawione zostaną w trakcie Konwersatorium.

Literatura

[1] *Primus Inter Pares*, katalog wystawy, Warszawa, 2013.
[2] Scientific Examination of Art. Modern Techniques in Conservation and Analysis. The National Academies Press, Washington, D.C. 2003.

A-76

BADANIA HISTORYCZNYCH PIGMENTÓW HENRYKA SIEMIRADZKIEGO

Alicja Rafalska-Łasocha[1], Joanna Szydłowska[1], Marta Grzesiak-Nowak[2], Dominika Sarkowicz[3], Wiesław Łasocha[1,2]

[1]Wydział Chemii UJ, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
[2]Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków
[3]Muzeum Narodowe w Krakowie, Al. 3 Maja 1, 30-062 Kraków

Henryk Siemiradzki (1843–1902) jest jednym z najsławniejszych polskich malarzy, a jego dzieła zdobią wiele polskich i zagranicznych kolekcji [1]. W ostatnich latach Muzeum Narodowe w Krakowie prowadzi zakrojone na szeroką skalę badania obrazów i materiałów malarskich ze spuścizny po artyście. W ramach tych prac stosowano nowoczesne techniki analityczne [2] dla przeprowadzenia analizy pigmentów sypkich. W etapie wstępnym dr Anna Klisińska-Kopacz wykonała badania z wykorzystaniem techniki XRF uzyskując skład pierwiastkowy pigmentów. Celem ich dokładnej identyfikacji przeprowadzono analizy z wykorzystaniem techniki rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej.

Pomiary dyfrakcyjne próbek pigmentów sypkich używanych przez Henryka Siemiradzkiego, należących obecnie do Muzeum Narodowego w Krakowie, wykonano w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii UJ. Wykorzystano aparat X'PERT PRO MPD, promieniowanie CuKα, 40kV, 30 mA, monochromator grafitowy, detektor PIXCEL PSD. Analizę fazową wykonano przy pomocy bazy danych PDF-4+.

W wielu przypadkach artysta mieszał różne pigmenty dla uzyskania odpowiedniej barwy farby. Otrzymane w ramach prezentowanej pracy rezultaty pokazały jakie związki chemiczne (pigmenty) wchodziły w skład farb Siemiradzkiego. Do bieli ołowiowej (*Bianco),* którą stanowił głownie cerusyt i hydrocerusyt dodawał np. siarczanu baru (bieli barytowej), a w farbie *Jaune de Naples* oprócz cerusytu i hydrocerusytu znajdował się również gips. Gips był również wypełniaczem w używanym przez Siemiradzkiego błękicie pruskim.

Pełna charakterystyka 13 sypkich pigmentów używanych przez Siemiradzkiego przedstawiona będzie na prezentowanym posterze. Pokazane zostaną również wady i zalety technik XRF i XRPD w badaniach obiektów dziedzictwa kulturowego.

Literatura

[1] Blak H., Małkiewicz B., Wojtałowa E., *Malarstwo polskie XIX w*. Katalog zbiorów pod redakcją Zofii Gołubiew, Kraków 2001.
[2] Scientific Examination of Art. Modern Techniques in Conservation and Analysis. The National Academies Press, Washington, D.C. 2003.

A-77

THERMAL EXPANSION OF POLYCRYSTALLINE GALLIUM NITRIDE

Wojciech Paszkowicz[a], Roman Minikayev[a], Paweł Piszora[b], Michael Knapp[c], Carsten Baehtz[d] and Sławomir Podsiadlo[e]

[a]Institute of Physics, PAS, al. Lotnikow 32, 02-668 Warsaw, Poland,
[b]Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry,
Grunwaldzka 6, 60-870 Poznań, Poland
[c]Karlsruhe Institute of Technology, Institute for Applied Materials-Energy Storage Systems, Karlsruhe, Germany
[d]Institute of Ion Beam Physics and Materials Research,
Helmholtz-Zentrum Dresden Rossendorf, D-01314 Dresden, Germany
[e]Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology,
ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland

Binary wurtzite-type III-V nitrides form an intensively studied family of semiconductors, due to their significant role, as thin-film components, in short-wave optoelectronics. Detailed knowledge of both, the crystal structure and its variation with temperature, provides a necessary basis for film growth technologies and for development of such devices. The existing data on thermal expansion of one of key binary nitrides, GaN, include those for polycrystaline material (determined mostly in limited temperature ranges) [1–3] and those for single crystalline GaN [4, 5].

In the present study, for a pure polycrystalline gallium nitride the lattice parameters, nitrogen atomic position and thermal expansion are determined in the range from 14 K up to 1073 K. The measurements were carried out at a powder diffractometer at the B2 beamline at Hasylab/DESY. A He cryostat and graphite heater were applied in the low and high temperature ranges, respectively. Structure refinements were performed using the Rietveld method.

The dependencies of a, c and V are smooth. The axial ratio shows an almost linear decreasing trend with rising temperature. From these data, the temperature runs of thermal expansion coefficients are derived. The obtained temperature dependencies follow the trends previously reported for narrow temperature intervals.

References

[1] E. Ejder, *phys. stat. sol. (a)* 23, 1974, K87
[2] A.U. Sheleg, V.A. Savastenko, *Vestsi Akad. Navuk BSSR*, 3, 1976**,** 126
[3] R.R. Reeber, K. Wang, *J. Mater. Res.* 15, 2000, 40
[4] M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, P. Perlin, I. Grzegory, J. Jun, S. Porowski, T.D. Moustakas, *J. Appl. Phys.* 76, 1994, 4909
[5] C. Roder, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, *Phys. Rev. B* 72, 2005, 085218

A-78

ANALIZA RENTGENOWSKA PRODUKTÓW REAKCJI OTRZYMYWANIA $CuCr_2Se_4$ PROWADZONEJ NA DRODZE MECHANICZNEJ SYNTEZY

E. Maciążek, *M. Karolus, *A. Panek

Institute of Chemistry, University of Silesia, Katowice
** Institute of Material Science, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 75A, Chorzów*

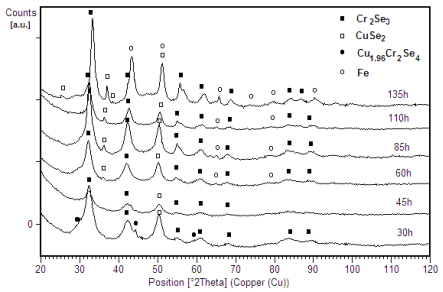
Stechiometryczna mieszanina selenu, chromu i miedzi została umieszczona w planetarnym młynie kulowym typu Fritsch Pulverisette 6. Po zamknięciu komory reakcyjnej przepuszczono gazowy hel, aby proces prowadzić w atmosferze gazu obojętnego. Stosunek masy kul do masy próbki był jak 15:1. Mielenie prowadzono 15, 30, 45, 60, 85, 110 i 135 godzin. Po każdym etapie mielenia pobierano próbkę na widmo rentgenowskie. Pomiary dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego dla badanych próbek wykonano w geometrii Bragga-Brentano, przy użyciu dyfraktometru PANalytical X'Pert Pro, z lampą o anodzie miedzianej ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.5418 Å) i licznikiem X'Celerator. Zakres pomiarowy wynosił: 20-130˚ 2θ, krok pomiaru: 0.02˚ 2θ, czas zliczeń 1000 s.

Analizę fazową przeprowadzono w oparciu o dane z bazy ICDD PDF-4+ 2012 . Zebrane obrazy dyfrakcyjne badanych próbek przedstawiono na rysunku1 .

Stwierdzono różne składy fazowe w zależności od czasu mielenia (Rysunek 1). Analizę ilościową przeprowadzono za pomocą programu HighScorePlus (PANalytical).

Obrazy dyfrakcyjne badanych materiałów (na każdym etapie mielenia) wykazują silne poszerzenia linii dyfrakcyjnych. Świadczy to o dużym rozdrobnieniu krystalitów otrzymanych faz. Ponadto, linie charakteryzujące powstające fazy po-części się nakładają co zdecydowanie utrudnia jednoznaczną interpretację. Żelazo obecne w materiale będące wynikiem procesu mielenia (stalowe kule) również ma charakter drobnokrystaliczny o dyfuzyjnym charakterze obrazu dyfrakcyjnego, zatem jego udział poniżej 5% może nie przejawiać się obecnością wyraźnych linii dyfrakcyjnych.

Ze względu na nakładające się poszerzone linie dyfrakcyjne obserwowanych faz, nie jest zasadne przeprowadzanie szczegółowej analizy wielkości krystalitów. Dla ogólnego poglądu, można jedynie oszacować średnią wielkość krystalitów, która wynosi odpowiednio: 40-60 nm dla materiału wyjściowego, 30-40 nm dla materiału mielonego 15 h oraz poniżej 10 nm dla materiałów mielonych 30, 45, 60, 85, 110 i 135 h. Materiały poddane procesowi wygrzewania, zarówno mielony 45 h jak i mielony 135 h, wykazują średnie wielkości krystalitów rzędu 20nm.



Rysunek 1. Zebrane dyfraktogramy proszkowe po kolejnych czasach mielenia.

A-79

ANALIZA ZMIAN WIELKOŚCI KRYSTALITÓW WARSTWY TLENKOWEJ POWSTAŁEJ NA STALI K18 EKSPLOATOWANEJ W TEMPERATURZE 400°C

Monika Gwoździk

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska,
al. Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa

W pracy przedstawiono wyniki badań wielkości krystalitów warstw tlenkowych powstałych podczas długotrwałej eksploatacji stali K18. Próbki do badań pobrano ze stali eksploatowanej w temperaturze 400°C przez 216 000 godzin.

Badania rentgenowskie przeprowadzono na powierzchni zewnętrznej ścianki rury (od strony napływu spalin), następnie powierzchnię warstwy usuwano (spolerowywano) i ponownie wykonywano pomiary dyfrakcyjne, w celu ujawnienia różnic w powstałej warstwie tlenków.

Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFERT 3003 T/T z zastosowaniem lampy kobaltowej o długości fali λ_{Co} = 0,17902 nm. Parametry pracy dyfraktometru były następujące: napięcie zasilające 30 kV, natężenie prądu 40 mA.

Na podstawie szerokości i położenia refleksów głównych warstwy wyznaczono wielkość krystalitów ze wzoru Scherrera (1) [1-3]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\Theta} \qquad (1)$$

gdzie:
D_{hkl} – średnia wielkość krystalitów warstwy w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki, nm,
k – stała Scherrera (~1),
λ – długość fali promieniowania, nm,
β – szerokość połówkowa refleksu, rad,
θ – kąt Bragga, rad.

Literatura

[1] M. Gwoździk, *Solid State Phenomena* 203-204 (2013) 204-207
[2] M. Gwoździk, *Hutnik – Wiadomości Hutnicze* 80 (11) (2013) 766-768
[3] M. Gwoździk, Z. Nitkiewicz, *Archives of Metallurgy and Materials* 58 (1) (2013) 31-34

A-80

BADANIA RENTGENOWSKIE I MIKROSKOPOWE ODKSZTAŁCONEGO MONOKRYSTALICZNEGO NADSTOPU NIKLU CMSX-4

Marzena Szczepkowska[1], Jacek Krawczyk[1], Włodzimierz Bogdanowicz[1], Józef Lelątko[1], Jan Sieniawski[2], Krzysztof Kubiak[2], Robert Albrecht[1], Jakub Flasza[1], Jakub Chmielarz[1]

[1]Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Nauki o Materiałach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów,
[2]Politechnika Rzeszowska, Katedra Materiałoznawstwa, ul. W. Pola 2, 41-500 Rzeszów

Łopatki turbin są jednym z najważniejszych elementów silników odrzutowych i ze względu na stawiane im najwyższe wymagania niezawodności są bardzo trudne w produkcji [1]. Podczas pracy łopatki turbiny narażone są na działanie złożonych obciążeń, z których obciążenia osiowe i skręcanie są najbardziej niszczące. Kształt łopatek może mieć wpływ na powstawanie różnego typu uszkodzeń, które wpływają negatywnie na właściwości łopatki [2].

Próbki do badań wytworzono z nadstopu niklu drugiej generacji typu CMSX-4. Odlewy uzyskano w orientacji [001] z prędkością odlewania 3 mm/min w Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego na Politechnice Rzeszowskiej. Celem pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania topografii rentgenowskiej w badaniach wad strukturalnych podczas prób rozciągania w złożonych stanach odkształceń.

Zastosowano metodę Auleytnera z szeroką wiązką promieniowania rentgenowskiego oraz oscylacją kliszy fotograficznej firmy Agfa Structurix D7. Całość badań poprzedziło zamontowanie przystawki do próby rozciągania na kamerze Auleytnera, z uchwytem umożliwiającym mocowanie próbek [3]. Zastosowana geometria umożliwia wizualizacje struktury mozaikowej badanych łopatek z czułością kilku minut kątowych. Topogramy rentgenowskie otrzymano w wyniku dyfrakcji na płaszczyznach krystalicznych typu (001)γ' – refleksy 200 oraz 113. Wcześniejsze zorientowanie próbek metodą Lauego pozwoliło na ustalenie położenia ich powierzchni względem pierwotnej wiązki promieniowania rentgenowskiego dla lampy miedzianej CuKα (λ=1,54178 Å), pod kątem umożliwiającym spełnienie warunku Bragga dla płaszczyzn typu (001) γ'. Topogramy rentgenowskie umożliwiły określenie rozkładu zdefektowania strukturalnego badanych próbek. Stosowana metoda ze względu na oscylację kryształu i błony fotograficznej (w zakresie 4°) charakteryzuje się dużą czułością. Specyficzny kształt próbek został zaprojektowany dla zaindukowania zginania podczas rozciągania oraz umożliwienia przeprowadzenia badania metodą topografii rentgenowskiej całej ich powierzchni. Badania miały na celu przeprowadzenie symulacji warunków występujących w silniku lotniczym, w którym na łopatki działają zarówno naprężenia rozciągające tworzące się w wyniku siły odśrodkowej jak i siła aerodynamiczna. Badania mają wstępny charakter.

Do badań zastosowano dwie różne temperatury: otoczenia oraz 750°C. Aby zminimalizować wprowadzenie naprężeń przypowierzchniowych próbki wycięto metodą elektroiskrową.

Przeprowadzone badania, potwierdziły możliwość precyzyjnego pomiaru kątów skręcania podczas przeprowadzonej próby rozciągania wraz z skręcaniem oraz zastosowania metody topografii rentgenowskiej do badania próbek na każdym etapie skręcenia zarówno w temperaturze pokojowej jak i w 750°C.

Dodatkowo, badania mikroskopowe ujawniły cechy powierzchni pękania oraz kształt przełomów. Zaobserwowano pęknięcia w kształcie litery „V" charakterystyczne dla kruchego przełomu, mikropęknięcia oraz sześcienne pasma pęknięć równoległe do powierzchni pękania wraz z prostopadłymi „tarasami" obrazujących również kruche pękanie próbki.

Literatura

[1] R.C. Reed, The Superalloys, fundamentals and application, Cambridge, University Press, Cambridge 2006
[2] T.M. Pollock, W.H. Murphy, Metall. Mater. Trans. A, Vol. 27A (1996) 1081
[3] W. Bogdanowicz, Scripta mater, Vol. 37 (1997), 829-835

PLAKATY – SESJA B
POSTERS – SESSION B

B-1

THE STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF NEW DL-PHENYLGLYCINE COMPLEXES

Łukasz Wołoszyn, Maria M. Ilczyszyn

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

Phenylglycine, non-protic amino acid, attracts considerable attention because of its medical application. D-phenylglycine is a starting material in semisynthetic penicillins and cephalosporins production [1,2]. Its halogen derivatives were found to be genotoxic amino acids [3]. Because of this, the well understanding of the nature of the phenylglycine molecular interactions with various chemical compounds is very important. A few crystal complexes of phenylglycine with inorganic acids, (HCl, HNO_3, $HClO_4$ or H_2SO_4) have been obtained [4-7], but the description and understanding of molecular interactions existing in these systems appear to be not exhaustive.

In this contribution XRD and vibrational spectroscopic data of two phenylglycine compounds: methanesulfonic acid (PGLYMS) and *p*-toluenesulfonic acid (PGLYpTS·H_2O) are presented. The spectroscopic data of both compounds were analyzed in relation to their crystal structures. Main attention is paid to the hydrogen bond vibrations and internal vibrations of phenylglycine cation and acid anions. DSC experiments were also performed for both compounds, PGLYMS and PGLYpTS·H_2O.

The most interesting results obtained by us are as follows:

1. PGLYMS belongs to the $P2_1/c$ space group of the monoclinic system (Z=4). PGLYpTS·H_2O crystallizes in the $P\bar{1}$ space group of the triclinic system (Z=2). The PGLYMS asymmetric unit comprises a protonated form of phenylglycine ($^+NH_3$-CH(Ph)-COOH) and a methanesulfonic anion ($CH_3SO_3^-$). The PGLYpTS·H_2O asymmetric unit comprises a protonated form of phenylglycine ($^+NH_3$-CH(Ph)-COOH), a *p*-toluenesulfonic anion (CH_3-Ph-SO_3^-) and a water molecule. Three types of hydrogen bonds were found in both PGLYMS and PGLYpTS·H_2O crystals: medium N-H···O, medium O-H···O and weak C-H···O. The N-H···O and O-H···O bonds are stronger in the PGLYMS crystal but the C-H···O bonds are weaker than the corresponding bonds in the PGLYpTS·H_2O crystal.

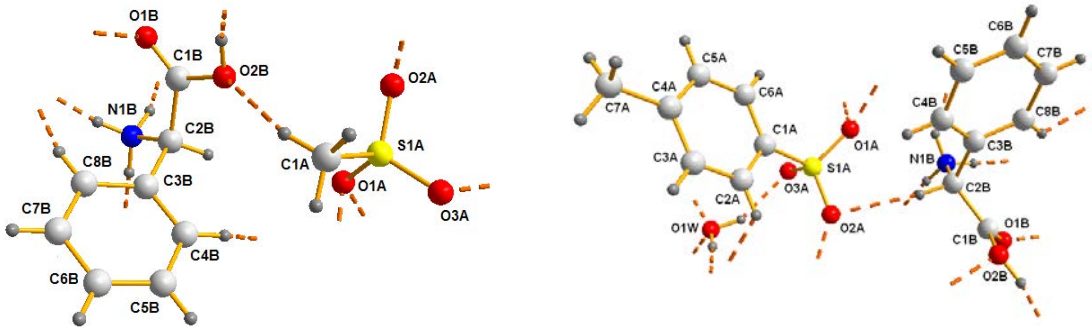


Fig. 1. Asymmetric units of PGLYMS (left) and PGLYpTS·H_2O (right).

2. Infrared spectra of both considered compounds, PGLYMS and PGLYpTS, reveal that the strong νC=O stretching vibration band is accompanied by two weak bands or shoulders. One of them is localized at a higher wavenumber, the other one is localized at a lower wavenumber compared to the νC=O stretching vibration wavenumber. Similar observation was reported for D-phenylglycinium perchlorate [8].

References

[1] A. Satyam, M. D. Hocker, K. A. Kanemaguire, A. S. Morgan, H. O. Villar, M. H. Lyttle, *J. Med. Chem.*, **39** (1996) 1736.
[2] L. R. Jayasinghe, A. Datta, S. M. Ali, J. Zymunt, D. G. Vander Velde, G. I. Georg, *J. Med. Chem.*, **37** (1994) 2981.
[3] A. Boto, J. A. Gallardo, R. Hernandea, F. Ledo, A. Munoz, R. J. Murguia, M. Menacho-Marquez, A. Orjales, C. J. Saavedra, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **16** (2006) 6073.
[4] S. Bouacida, H. Merazig, P. Benard-Rocherulle, *Acta Cryst. E*, **62** (2006) o838.
[5] K. Bouchouit, L. Bendheif, N. Benali-Cherif, *Acta Cryst. E*, **60** (2004) o272.
[6] S. Ramaswamy, B. Sridhar, V. Ramakrishnan, R. K. Rajaram, *Acta Cryst. E*, **57** (2001) o1149.
[7] N. Srinivasan, B. Sridhar, R. K. Rajaram, *Acta Cryst. E*, **57** (2001) o754.
[8] S. Ramaswamy, R. K. Rajaram, V. Ramakrishnan, *J. Raman Spectrosc.*, **33** (2002) 689.

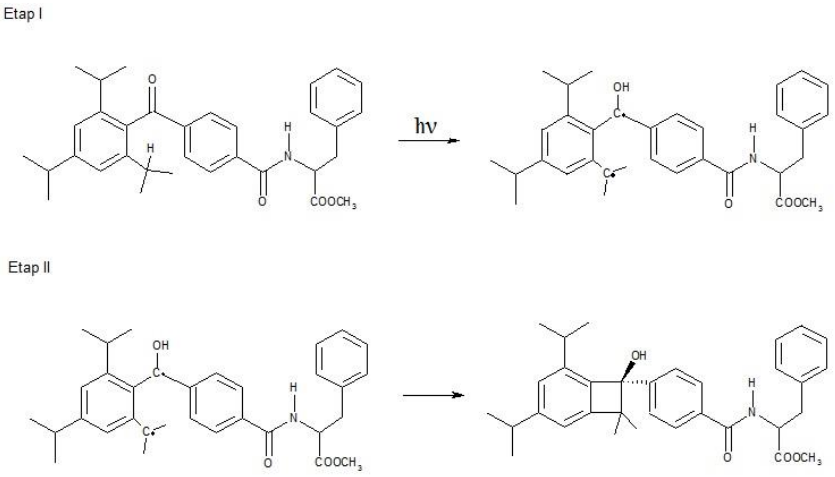
B-2

ZMIANY STRUTKURALNE W KRYSZTAŁACH 2-{4-[(2,4,6-TRIIZOPROPYLOBENZOILO)BENZOILO]AMINO}-3- FENYLOPROPANIANU METYLU INDUKOWANE PROMIENIOWANIEM UV

Krzysztof Konieczny[1], **Julia Bąkowicz, Ilona Turowska- Tyrk**

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

Przeprowadzone badania dotyczą kryształów mieszaniny racemicznej 2-{4-[2,4,6-triizopropylobenzoilo(benzoilo]amino}-3-fenylopropanianu metylu, układ rombowy, grupa przestrzenna $Pna2_1$ [1]. Badany związek pod wpływem promieniowania UV-vis ulega wewnątrzcząsteczkowej reakcji Norrisha-Yanga (rys. 1). Poszczególne monokryształy naświetlano wiązką przy zastosowaniu różnych filtrów promieniowania.



Rys. 1. Przebieg wewnątrzcząsteczkowej reakcjo Norrisha-Yanga w badanym związku.

Na poszczególnych etapach reakcji, tj. po różnym czasie naświetlania, dokonano serii pomiarów dyfraktometrycznych w celu monitorowania zmiany parametrów komórki elementarnej, liczby refleksów obserwowanych a także stopnia przereagowania związku.

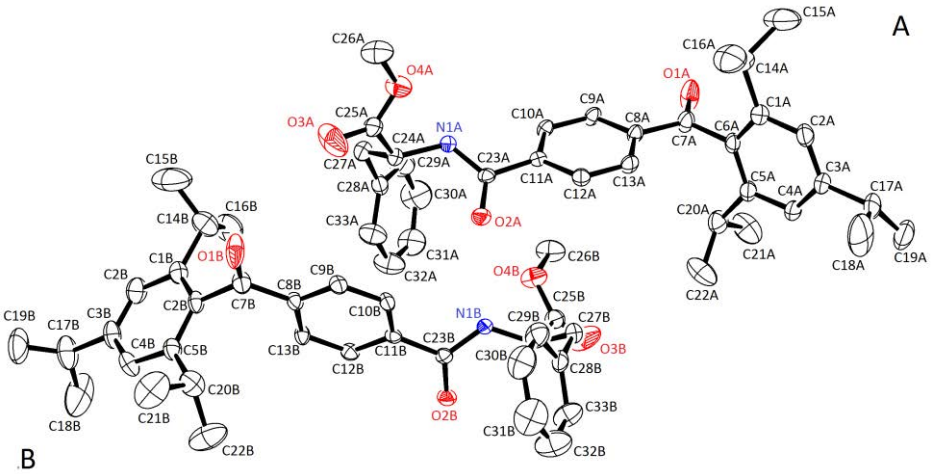
Badano zależność pomiędzy energią stosowanej wiązki promieniowania oraz: szybkością zmian strukturalnych w krysztale, szybkością i wielkością zaniku budowy translacyjnej kryształu.

Stwierdzono, że: a) po pewnym czasie naświetlania, zależnym od stosowanego filtra, zanik budowy translacyjnej kryształu ustaje (liczba refleksów obserwowanych przestaje spadać), co zostało skorelowane z zakończeniem reakcji w krysztale, b) wraz ze wzrostem energii stosowanej wiązki szybkość zmian parametrów komórki elementarnej także wzrasta, ale ogólny charakter tych zmian jest podobny bez względu na stosowany filtr, c) brak jest jednoznacznej zależności pomiędzy wielkością zaniku

[1] student V roku

budowy translacyjnej kryształów a energią wiązki promieniowania wywołującego reakcję.

Dzięki metodom rentgenowskiej analizy strukturalnej wyznaczono dobrej jakości strukturę krystaliczną czystego substratu (rys. 2.), nie opisaną dotąd w literaturze naukowej [1], a także struktury po częściowym przereagowaniu kryształu. Znajomość struktur dla wielu etapów reakcji pozwoliła określić stopień homogeniczności transformacji kryształu.



Rys. 2. Struktura krystaliczna czystego substratu badanego związku (w niezależnej części komórki elementarnej znajdują się dwie cząsteczki).

Literatura

[1] I. Turowska-Tyrk, J. Bąkowicz, J. Skarżewski, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 4332-4338.

B-3

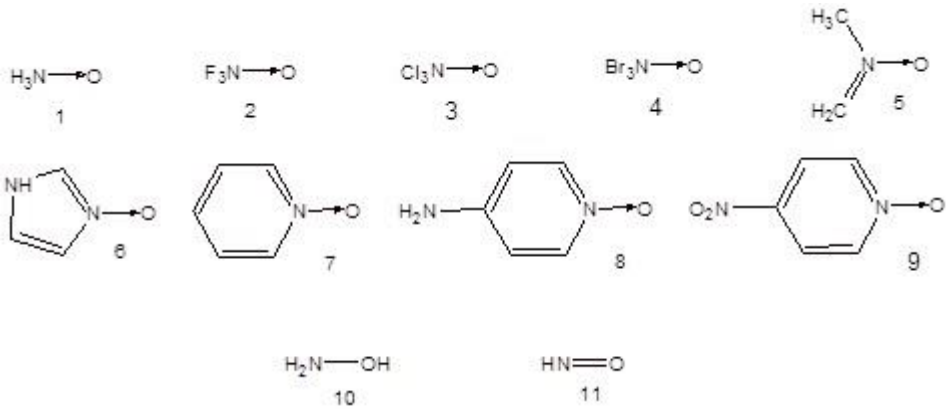
NATURA WIĄZANIA AZOT-TLEN W GRUPIE *N*-TLENKOWEJ

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

[1]Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź, mlukomska@uni.lodz.pl
[2]Zakład Chemii Kwantowej, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Celem prowadzonych badań była analiza oddziaływań niekowalencyjnych między cząsteczkami *N*-tlenków pirydyny (zasadami Lewisa) a kwasami Lewisa. Badanie zmian w strukturze elektronowej atomu tlenu w kompleksie wymaga jednak znajomości tej struktury w izolowanej cząsteczce zasady, a w literaturze pojawia się niewiele informacji na ten temat. Nieliczne prace poświęcone temu zagadnieniu nie dostarczają wyczerpującej informacji o charakterze wiązania *N*-tlenkowego [1].

Przeprowadzono analizę struktury szeregu związków modelowych zawierających wiązanie *N*-tlenkowe. Zbadano też, dla porównania, związki, w których występuje pojedyncze lub podwójne wiązanie między atomami azotu i tlenu . Charakter wiązania NO w *N*-tlenkach określono na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych przeprowadzonych metodą DFT(ang. *Density Functional Theory*) oraz w oparciu o analizę topologii gęstości elektronowej, zgodną z teorią QTAIM (ang. *Quantum Theory of Atoms in Molecules*) [2]. Wyniki uzyskane metodami chemii teoretycznej porównano z danymi eksperymentalnymi uzyskanymi z przeszukania bazy CSD [3].



Rys. 1. Wzory strukturalne analizowanych związków modelowych.

Literatura

[1] J. A. Dobado, H. Martinez-Garcia, J. M. Molina, M. R. Sundberg *Journal of Pointless Science* **1998**, *120*, 8461-8471
[2] R. Bader "*Atoms in Molecules: A Quantum Theory*" **1994**, Oxford University Press, USA
[3] F. H. Allen *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58*, 380-388

B-4

NOWE STRUKTURY KOKRYSTALICZNE ZAWIERAJĄCE GRUPĘ *N*-TLENKOWĄ JAKO AKCEPTOR WIĄZANIA WODOROWEGO

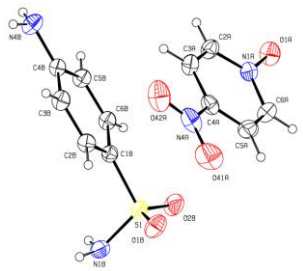
Marlena Łukomska[1], Agnieszka Rybarczyk-Pirek[1], Sławomir Wojtulewski[2], Marcin Palusiak[1]

[1]Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
[2]Katedra Chemii Teoretycznej, Uniwersytet w Białymsytoku, ul. Hurtowa 1, 15-339 Białystok

Kokryształy definiuje się jako homogeniczne materiały krystaliczne składające się z dwóch lub więcej obojętnych składników połączonych w określonym stosunku stechiometrycznym. Mogą być one otrzymane wyłącznie ze składników, które w warunkach normalnych są ciałami stałymi [1]. Kokryształy znajdują zastosowanie m. in. w przemyśle farmaceutycznym, włókienniczym, elektronice i fotografii. Ich popularność można przypisać temu, iż stosunkowo łatwo kontroluje się ich skład posługując się metodami rozpoznania molekularnego (łącznie z tworzeniem wiązań wodorowych) [2]. Można więc otrzymywać kokryształy o określonych właściwościach fizycznych i chemicznych. Pomimo licznych praktycznych zastosowań substancji kokrystalicznych, w krystalograficznej bazie danych CSD znajduje się stosunkowo niewiele takich struktur (mniej niż 0.5% wszystkich struktur zgromadzonych w CSD) [2].

N-tlenki pirydyny leżą w kręgu zainteresowań chemików i farmaceutów. Przyczyną ich „popularnmości" jest fakt, że obecnie niektóre leki przeciwwirusowe czy stosowane np. w chemioterapii zbudowane są właśnie na bazie pochodnych *N*-tlenku pirydyny [3,4].

Obiektem prezentowanych badań były trzy nowe kompleksy molekularne *N*-tlenku *p*-nitropirydyny z kwasami Lewisa. Otrzymane kokryształy zostały poddane badaniom rentgenograficznym w celu określenia ich struktury krystalicznej.



Rys. 1. Struktura jednego z badanych kokryształów (*N*-tlenek *p*-niyropirydyny z sulfonamidem).

Literatura

[1] Ch. B.Aakeröy, M. E. Fasulo, J. Desper, *Molecular Pharmaceutics*, 4 (2007) 317-322
[2] M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.*, 7 (2007) 616-617
[3] J. Balzarini, M. Stevens, E. de Clercq, D. Schols, C. Pannecouque, *JAC*, 55 (2005) 135 – 138
[4] L. Medina – Gundrum, C. Cerna, L. Gomez, E. Izbicka, *Invest. New Drugs*, 23 (2005) 3 – 9

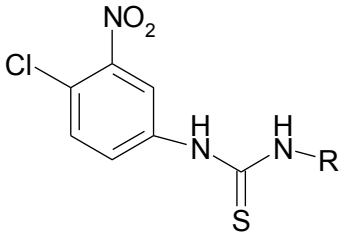
B-5

MODYFIKACJA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH POCHODNYCH *N*-(3-CHLORO-4-NITROFENYLO)-TIOMOCZNIKA

Aleksandra Sawczenko, Anna E. Kozioł

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

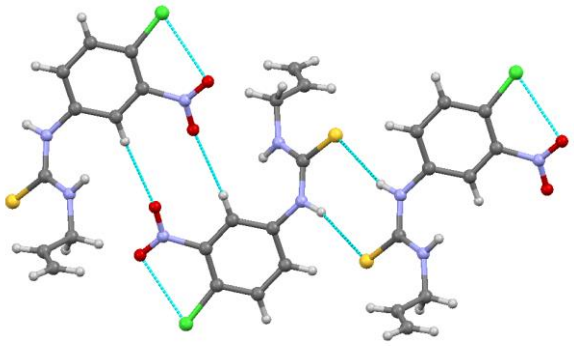
Pochodne tiomocznika są wyjątkowymi elementami szkieletu związków heteroorganicznych, które wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznej. Badano grupę nowych pochodnych tiomocznika, w których jednym z podstawników jest 3-chloro-4-nitrofenyl, a drugim hydrofobowa grupa alkilowa lub arylowa.



R
I $-CH_2-CH=CH_2$
II $-C_7H_{11}$
III -phe-3-Me

W zależności od kombinacji podstawników można obserwować rotacje pierścienia fenylowego, przy stałej konformacji *trans-cis* wiązań NH fragmentu tiomocznika.

Pomiędzy grupami funkcyjnymi, obecnymi w cząsteczkach mogą występować różne kombinacje oddziaływań międzycząsteczkowych. We wszystkich analizowanych strukturach krystalicznych występuje stały motyw oddziaływań tiomocznik.... ...tiomocznik. Wiązania wodorowe N–H…S tworzą centrosymetryczne dimery $R^2_2(8)$, a w przypadku pochodnej **I** – dimery są również tworzone poprzez wiązania wodorowe C–H…O pomiędzy pierścieniem fenylowym i grupą NO_2 (rys. 1). Ponadto, drugie wiązanie NH tiomocznika oddziałuje z atomem O grupy NO_2 sąsiadującej cząsteczki.



Rys. 1. Oddziaływania międzycząsteczkowe w krysztale **I**.

Interesujące są oddziaływania elektrostatyczne Cl...Cl, które występują tylko w krysztale **I**, i wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania pomiędzy atomem tlenu i chlorowca w pozycji 3 grupy fenylowej (rys. 1).

B-6

THE CRYSTAL STRUCTURE, SPECTROSCOPIC PROPERTIES, THEORETICAL CALCULATIONS AND A HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF FLUORANTHENE (PAHs)

Wioleta Śmiszek-Lindert[1], Grzegorz Małecki[2], Anna Michta[2], Aleksandra Tyl[2], Elżbieta Chełmecka[3], Olaf Lindert[4], Mateusz Dulski[5], Jerzy Kubacki[5]

[1]Institute of Mechanised Construction & Rock Mininig, 193A W. Korfantego Street, 40-157 Katowice, Poland
[2]Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice, Poland
[3]Division of Statistics, Department of Instrumental Analysis, Medical University of Silesia, 30 Ostrogórska Street, 41-200 Sosnowiec, Poland
[4]Department of Endocrinological Gynecology, the Professor Kornel Gibiński Independent Public Central Clinical Hospital of the Silesian Medical University in Katowice, 14 Medyków Street, 40-752 Katowice, Poland
[5] Institute of Physics, University of Silesia, Silesian Centre of Research and Education, 75 Pulku Piechoty 1 Street, 141-500 Chorzów, Poland

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are important organic pollutants of environment [1]. Exposure to high levels of environmental air pollution is known to be associated with an increased carcinogenic risk. Concentrations of PAHs in water, air and soils have constantly increased over the last 100 years, particularly in industrialized areas [2]. There are thousands of PAH compounds in the environment, but in practice PAH analysis is restricted to the determination of 17 compounds [3]. Many PAHs are known to be toxic and carcinogenic for humans [3].

Single crystals of fluoranthene were grown by slow evaporation solution technique at room temperature. The compound was characterised by IR, Raman and single crystal X-ray diffraction. It crystallizes in the monoclinic system (space group $P2_1/n$) with the following unit cell dimensions: a = 18.349 (2) Å, b = 6.2273 (5) Å, c = 19.861 (2) Å, β = 109.787 (13)°, V = 832.41 (16) Å^3, Z = 8, T = 295 (2) K. The intercontacts in the crystal structure are analyzed using Hirshfeld surfaces computational method. Theoretical calculations of title compound have been carried out using density functional theory at the B3LYP level.

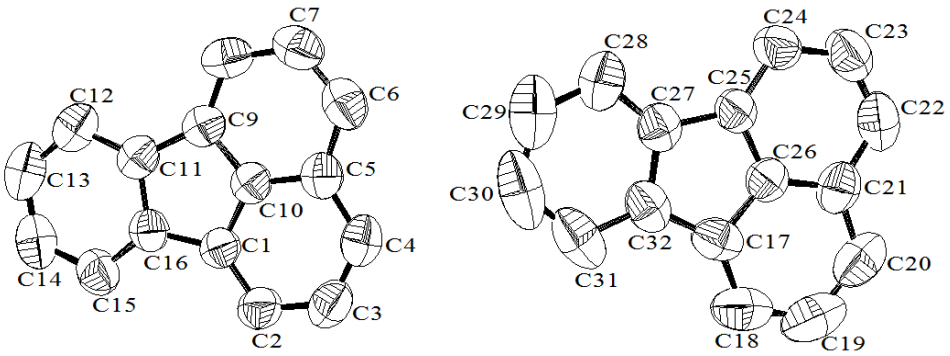


Fig.1. The conformation of fluoranthene molecules with the atom numbering scheme. Hydrogen atoms are removed. Atomic displacement ellipsoids represent 50% probability level.

Acknowledgement
All of the calculations were performed with the aid of hardware and software at the WCSS (Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe) Wrocław.

References

[1] A. Mrozik, Z. Piotrowska-Seget, S. Łabużek, *Pol. J. Environ. Stud.*, 1 (20) 2003.
[2] K.C. Jones, G. Grimmer, J. Jacob, A. E. Johnston, *Sci. Total Environ.* 78, 1989.
[3] E. H. Abd-Elsalam, E. E. Hafez, A. A. Hussain, A. G. Ali, A. A. El-Hanafy, *American-Eurasian J. Agric. & Environ. Sci*., 5 (1) 2009.

B-7

ACENAPHTHENE: X-RAY, SPECTROSCOPIC AND DFT-CALCULATED STUDY

Wioleta Śmiszek-Lindert[1], Grzegorz Małecki[2], Aleksandra Tyl[2], Anna Michta[2], Elżbieta Chełmecka[3], Olaf Lindert[4], Mateusz Dulski[5], Jerzy Kubacki[5]

[1]Institute of Mechanised Construction & Rock Mininig, 193A W. Korfantego Street, 40-157 Katowice, Poland
[2]Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice, Poland
[3]Division of Statistics, Department of Instrumental Analysis, Medical University of Silesia, 30 Ostrogórska Street, 41-200 Sosnowiec, Poland
[4]Department of Endocrinological Gynecology, the Professor Kornel Gibiński Independent Public Central Clinical Hospital of the Silesian Medical University in Katowice, 14 Medyków Street, 40-752 Katowice, Poland
[5] Institute of Physics, University of Silesia, Silesian Centre of Research and Education, 75 Pulku Piechoty 1 Street, 141-500 Chorzów, Poland

The identification and quantitative determination of hazardous organic pollutants including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are important in the analysis of air, waters and soil [1]. Acenaphthene is a PAHs, which has been placed on the Priority List of Hazardous Substances (CAS: 000083-32-9) [2].

The title compound crystallizes from petroleum ether as white plates with orthorhombic symmetry (space group $P2_1ma$, $Z = 4$, $a = 7.2053$ (9) Å, $b = 13.9800$ (15) Å, $c = 8.2638$ (8) Å, $V = 2135.5$ (4) Å^3, T = 295 (2) K). An ORTEP diagram with atom labeling is shown in Fig. 1.

Density functional theory (DFT) calculations at the B3LYP/6-31 G* level of theory were used to optimize the molecular structure.

The details of our research will be presented and discussed.

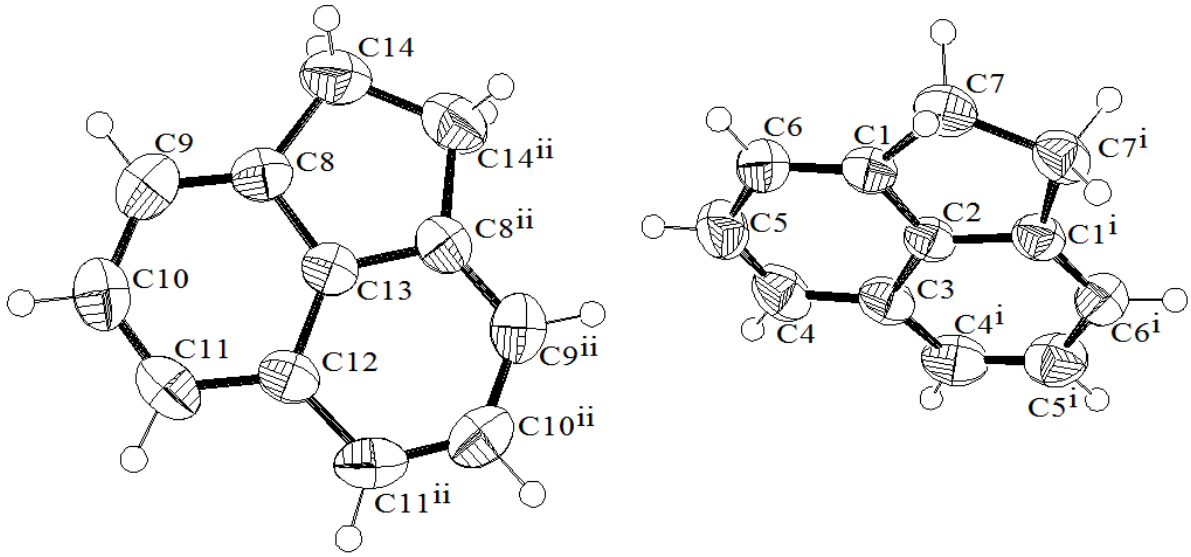


Fig. 1. Molecular structure of acenaphthene with the labeling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

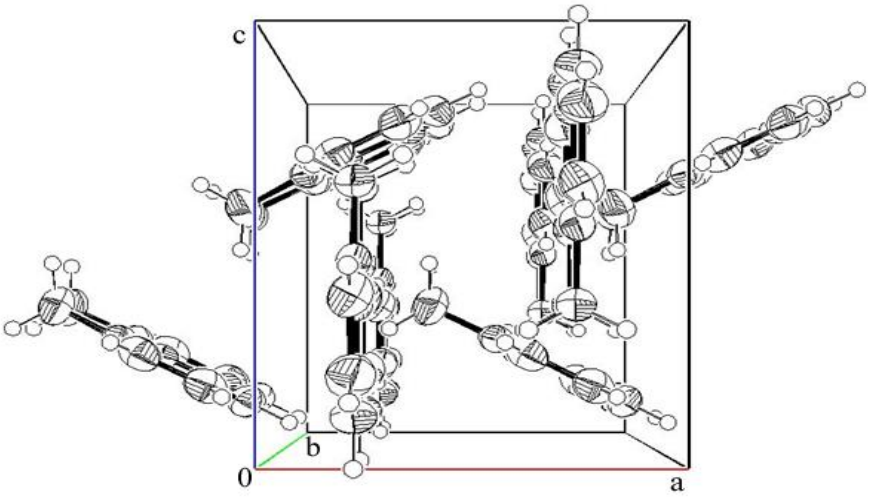


Fig. 2. Packing diagram of the structure viewed along the b axis.

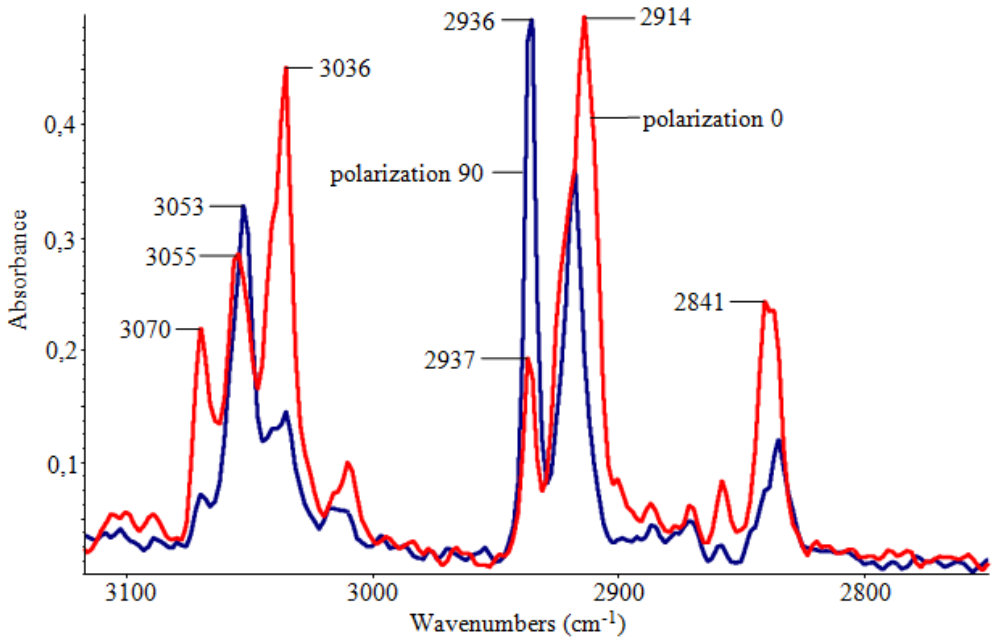


Fig. 3. Polarized spectra of a single crystal of acenaphthene measured in the ν_{C-H} band frequency range (polarization 0 and 90). The spectra were recorded at a temperature of 77 K.

Acknowledgement
All of the calculations were performed with the aid of hardware and software at the WCSS (Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe) Wrocław.

References
[1] A. Mrozik, Z. Piotrowska-Seget, S. Łabużek, *Pol. J. Environ. Stud.*, 1 (20) 2003.
[2] http://www.atsdr.cdc.gov/spl (The ATSDR 2013 Substance Priority List), 20. 05. 2014.

B-8

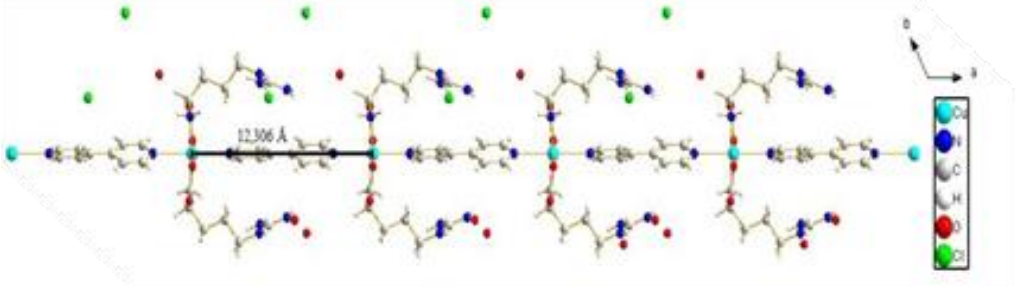
STRUKTURA KRYSTALICZNA, WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE I MIKROBIOLOGICZNE TRIHYDRATU CHLORKU POLY-[DI(2-AMINO-5-GUANIDYNOPENTANO)(4,4'-DIPIRYDYLO)MIEDZI(II)]

Agnieszka Wojciechowska[a], Anna Gągor[b], Agnieszka Wojtkiewicz[a], Anna Jarząb[c]

[a] Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
[b] Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław
[c] Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej PAN, ul. Rudolfa Weigla 12, 53-114 Wrocław

Kwas 2-amino-5-guanidynopentanowy, zwyczajowo nazywany L-argininą, jest składnikiem nieliniowych materiałów optycznych (NLO) w optoelektronice [1], ale co najważniejsze, jest jednym z podstawowych aminokwasów kodowanym przez DNA. Charakterystycznym elementem jej budowy jest obecność grupy guanidynowej, która odpowiedzialna jest za zasadowy charakter tego aminokwasu. Obecność N-terminalnej grupy guanidynowej w cząsteczce L-argininy jest kluczowa w kontekście jej strukturalnego podobieństwa do naturalnych antybiotyków - netropsyny i distamycyny. Netropsyna hamuje wzrost bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych oraz namnażanie się wirusów zwierzęcych, natomiast, distamycyna hamuje syntezę wirusowego DNA *Herpes simplex*. Ponadto, obydwa antybiotyki wykazują właściwości cytotoksyczne *in vitro* i *in vivo* w stosunku do nowotworów *Ehrlicha* i *Walkera*. L-argininia wykazuje silne właściwości koordynacyjne i łączy się z jonami metali tworząc krystaliczne związki kompleksowe [2]. Szczególnym analogiem netropsyny w wiązaniu się z AT-DNA są kompleksy o wzorach $[Cu(L\text{-}arg)_2](NO_3)_2$ [3] oraz $[Cu(L\text{-}arg)(phen)Cl]Cl\cdot 2{,}5H_2O$ [4], które efektywnie wiążą się z DNA oraz biorą udział w jego fotoindukowanym rozszczepianiu pod wpływem promieniowania UV-A.

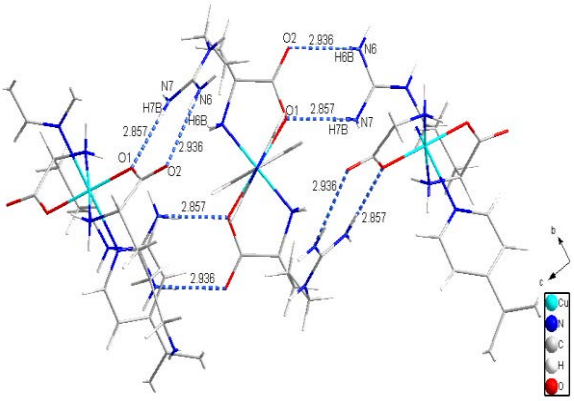
Zsyntezowany przez nas krystaliczny L-argininowy kompleks z jonami Cu^{2+} o wzorze $\{[Cu(L\text{-}arg)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]Cl_2\cdot 3H_2O\}_n$ krystalizuje w trygonalnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej $P3_22_1$ o parametrach komórki a=12.3060Å, b=12.3060 Å i c=18.4537 Å i Z= 3. Zwiterjony aminokwasu chelatują atomami N3 i O1 jony metalu w pozycji *trans*-. Związek jest polimerem koordynacyjnym, w strukturze, którego funkcję mostka pełnią cząsteczki 4,4'-dipirydylu. W łańcuchu koordynacyjnym jony Cu^{2+} oddalone są od siebie o 12.306 Å (Rys. 1), jednak najkrótsze odległości pomiędzy centrami metalicznymi w sieci wynoszą 8.679 Å i 9.811 Å.

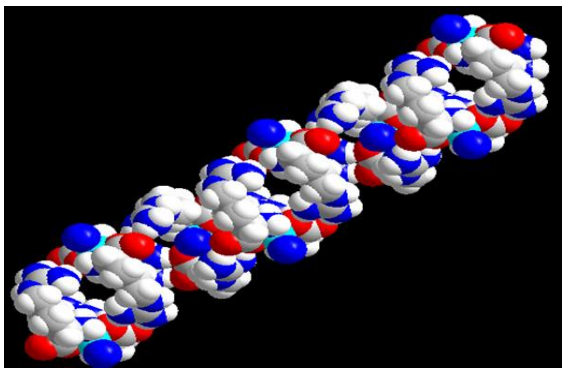


Rys. 1. Łańcuch polimeru 1D w strukturze $\{[Cu(L\text{-}arg)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]Cl_2\cdot 3H_2O\}_n$.

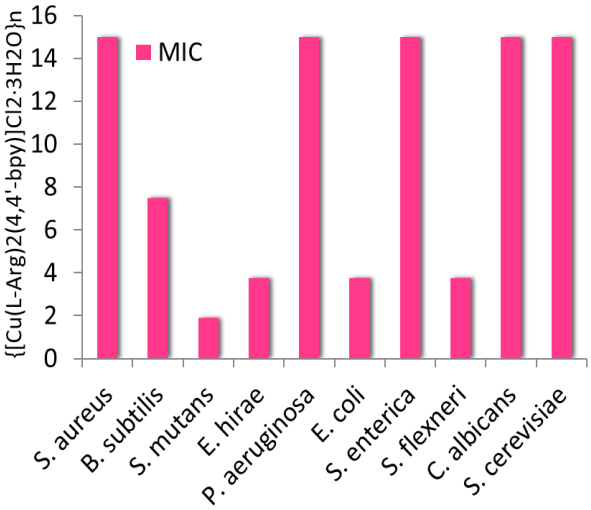
B-8

Dipirydylowe atomy N1 i N2 osadzają wierzchołki oktaedru w odległości 2.523 Å i 2.695 Å od jonów Cu^{2+}, podczas gdy odległości Cu-O i Cu-N wynoszą 1.933 Å i 1.971 Å. Wiązania wodorowe stabilizujące strukturę tworzone są przez aminowe oraz guanidynowe atomy azotu, które zawsze pełnią funkcję donorów. Kationy kompleksowe $[Cu(L\text{-}arg)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]^{2+}$ należące do równoległych polimerowych nici 1-D połączone są wiązania wodorowymi N7-H7B···O1 i N6-H6B···O2 (Rys. 2).





Widmo FT-IR charakteryzuje się obecnością silnego pasma przy 1680 cm^{-1}, które jest wynikiem drgań $\nu_{as}(COO^-)$, natomiast pasmo przy 1660 cm^{-1} jest efektem drgań δ_{as} (NH_2^+). Pseudo–oktaedryczne otoczenie wokół jonu Cu^{2+} tworzone jest przez chromofor $CuN_2N_2'O_2$. Nakładające się pasma o maksimach 11040 cm^{-1}, 15600 cm^{-1} oraz 16500 cm^{-1} obserwowane w widmie elektronowym NIR-Vis-UV przypisuje się przejściom elektronowym $^2B_{1g}\rightarrow{}^2B_{2g}(d_{xy})$, $^2B_{1g}\rightarrow{}^2A_{1g}(d_{z2})$ oraz $^2B_{1g}\rightarrow{}^2E_g(d_{xz}, d_{yz})$. Związek $\{[Cu(L\text{-}arg)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]Cl_2\cdot 3H_2O\}_n$ w stężeniu 15 μM hamuje rozwój grzybów *Candida albicans* (PCM 2566) oraz *Saccharomyces cerevisiae* (PCM 2567), a w zakresie stężeń 1,88-15 μM (MIC- *Minimal Inhibitory Concentration)* zapobiega rozwojowi niektórych gatunków bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych (Rys. 3).



Rys. 3.Aktywność mikrobiologiczna $\{[Cu(L\text{-}arg)_2(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]Cl_2\cdot 3H_2O\}_n$.

Literatura

[1] a) F. Machado, L. Souhesa, R. Cunha, F. Cabral, A. Rodrigues, J. Carvalho, R. Santana, *J. Phys. Chem. Solid* **71** (2010) 862.
b) T. Prasanyaa, M. Haris, V. Jayaramakrishnan, M. Amgalan, V. Mathivanan, *Phys. Scr.* **88** (2013) 1.

[2] A. K. Patra, T. Bhowmick, S. Ramakumar, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 9030.

[3] A. K. Patra, T. Bhowmick, S. Roy, S. Ramakumar, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 2943.

B-9

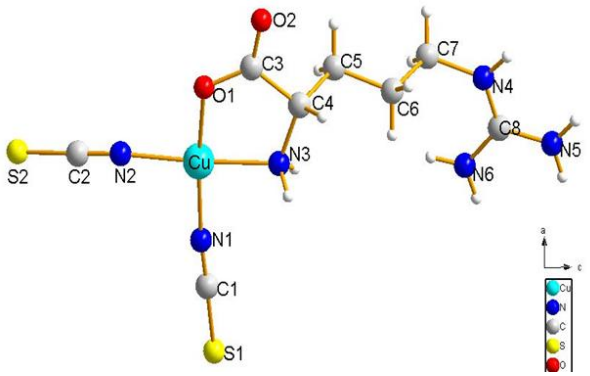
STRUKTURA KRYSTALICZNA, WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE I MIKROBIOLOGICZNE KOMPLEKSU [Cu(L-arg)(NSC)$_2$]

Agnieszka Wojciechowska[a], **Jan Janczak**[b], **Agnieszka Wojtkiewicz**[a], **Anna Jarząb**[c]

[a] *Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*
[b] *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*
[c] *Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej, Polska Akademia Nauk, ul. Rudolfa Weigla 12, 53-114 Wrocław*

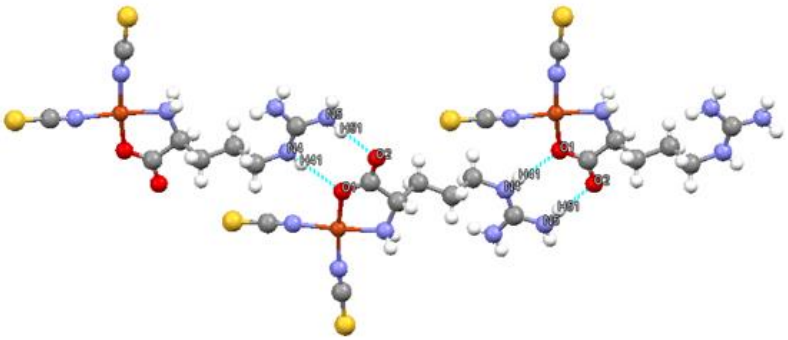
W organizmie człowieka L-arginina, czyli kwas 2-amino-5-guanidynopentanowy, jest endogennym aminokwasem będącym ogniwem w cyklu mocznikowym, szlaku cytrynianowym jak również prekursorem postawania rodnika $NO^{\cdot}$ przy udziale syntetazy NOS [1]. W roztworach wodnych L-arginina występuje w formie zwiterjonu z deprotonowaną grupą karboksylową oraz protonowaną grupą guanidynową. Protonacja grupy guanidynowej w roztworach wodnych jest procesem samorzutnym, a utworzona forma jest termodynamicznie trwała zarówno w roztworach jak i w strukturach krystalicznych [2]. Właściwości koordynacyjne L-argininy umożliwiają otrzymanie trwałych związków kompleksowych, które charakteryzują się wysoką selektywnością wiązania do regionów DNA bogatych w pary A-T oraz badane są pod kątem właściwości mikrobiologicznych [3] jako analogi dwóch naturalnych antybiotyków - netropsyny i distamycyny [4]. Szczególne znaczenie mają związki o wzorach [Cu(L-arg)$_2$](NO$_3$)$_2$ oraz [Cu(L-arg)(phen)Cl]Cl·2,5H$_2$O, które poprzez L-argininową grupę guanidynową wiążą się do małego rowka DNA [4].

Z roztworu wodnego zawierającego jony Cu^{2+}, L-argininę oraz jony NCS^- otrzymaliśmy związek o wzorze [Cu(L-arg)(NSC)$_2$], którego kryształy krystalizują w ortorombowym układzie krystalograficznym i grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ o parametrach komórki a = 6.01670(10), b = 12.1918 oraz c = 18.4224 Å z Z = 4. Kwadratowe otoczenie jonu metalu tworzy chelatujący zwiterjon L-argininy oraz dwa koordynujące do jonów Cu^{2+} atomami azotu jony NSC^- (Rys. 1).



Rys. 1. Budowa sfery koordynacyjnej jonu Cu^{2+} w [Cu(L-arg)(NSC)$_2$].

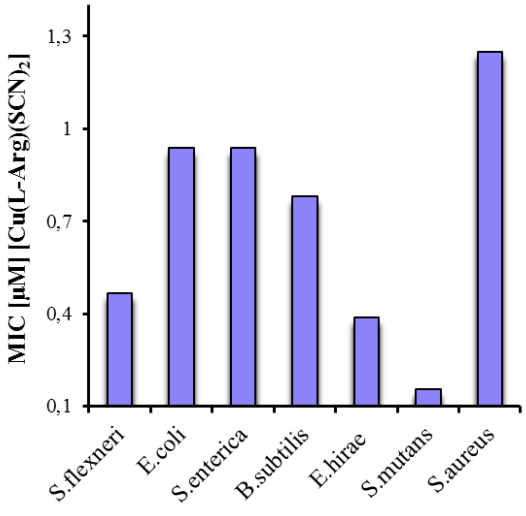
Długości wiązań Cu-N_{NCS} (1.9439(15) Å oraz 1.9599(17) Å) są zdecydowanie krótsze od wiązania Cu-$N_{L\text{-}arg}$, które wynosi 1.9932(14) Å, natomiast L-argininowy atom O1 jest oddalony od atomu Cu o 1.9518(12) Å. Separacja centrów miedziowych wynosi 6,017, 7,085 oraz 8,278 Å. Manometryczne kompleksy [Cu(L-arg)$(NSC)_2$] połączone są w helisy poprzez wiązania wodorowe N4-H41···O1 (D···A 2.9601(2) Å) oraz N5-H51···O2 ((D···A 2.757(2) Å), w które zaangażowane są atomy azotu grupy guanidynowej oraz oba atomy tlenu grupy karboksylanowej (Rys. 2).



Rys. 2. System wiązań wodorowych.

Efektem drgań rozciągających w jonie NCS^- jest pasmo obserwowane w widmie FT-IR związku przy 2164 cm^{-1} a widmie Ramana przy 2099 cm^{-1}. Drgania ν_{as} oraz ν_s związane z grupą COO^- przypisane zostały pasmom położonym przy 1676 cm^{-1} oraz 1378 cm^{-1}. W widmie elektronowym NIR-VIS-UV szerokie, asymetryczne pasmo z maksimami pryz 13670 cm^{-1}, 16400 cm^{-1} oraz 17620 cm^{-1} jest efektem przejść typu *d–d* w jonie Cu^{2+} w polu ligandów o geometrii kwadratu. Natomiast pasmo przy 24140 cm^{-1} odpowiada przejściu *charge transfer* (CT) typu MLCT miedzy jonami Cu^{2+} oraz NCS^-.

Związek [Cu(L-arg)$(SCN)_2$] wykazuje działanie bakteriobójcze, ponieważ ogranicza wzrost zarówno bakterii Gram-dodatnich jaki i Gram-ujemnych w zakresie niskich stężeń. Wartości MIC (*Minimum Inhibitory Concentration*) mieszczą się w zakresie od 0,1 do 1,25 μM (Rys. 3), a szczególnie zahamowane jest namnażanie bakterii z gatunku *Streptococcus mutans* (PCM 2502).



Rys. 3.
Aktywność mikrobiologiczna [Cu(L-arg)$(SCN)_2$] względem różnych gatunków bakterii.

Literatura

[1] P. Andrew, M. Mayer, *Cardiovascular Research* **43** (1999) 521.
[2] T. Yajima, G. Maccarrone, M. Takani, A. Contino, G. Arena, R. Takamido, M. Hanaki, Y. Funahashi, A. Odani, O. Yamauchi, *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 3341.
[3] P. Sasmal, R. Majumadar, R. Dighe, A. Chakravarty, Dalton. Trans. **39** (2010) 7104.
[4] a) A. K. Patra, T. Bhowmick, S. Ramakumar, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **46** (2007) 9030.
b) A. K. Patra, T. Bhowmick, S. Roy, S. Ramakumar, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 2943.

B-10

STRUKTURA KRYSTALICZNA I WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH $\{[M(L\text{-}tyr)(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]\cdot 4H_2O\}_n$

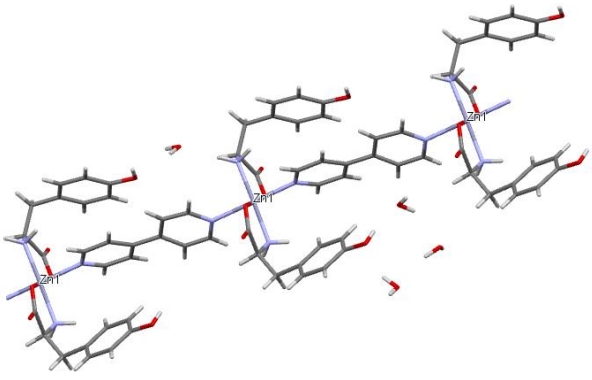
Agnieszka Wojciechowska[a], Jan Janczak[b], Jadwiga Tokar[a],

[a] *Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*
[b] *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław*

W organizmie ludzkim kwas L-amino-3-(4-hydroksy)propanowy zwyczajowo nazywany L-tyrozyną wspomaga procesy pamięci, system immunologiczny oraz stosowany jest jako antydepresant [1]. Bierze udział w metabolizmie dopaminy, która jest przekształcana w dwa katecholaminowe neutrotransmitery: norepinefrynę oraz epinefrynę [2]. Jest również prekursorem pigmentów skórnych – melanin oraz hormonów regulujących funkcję melanocytów [3]. Najważniejszą jednak rolą L-tyrozyny jest jej bezpośredni związek z pracą gruczołu tarczycowego i syntezą dwóch podstawowych hormonów tarczycowych trijodotyroniny (T3) i tyroksyny (T4) [4].

Katalizowane przez hydroksylazę prawidłowe przekształcenie L-fenyloalaniny w L-tyrozynę zapewnia optymalne stężenie tego aminokwasu w organizmie oraz jego prawidłowe dalsze przekształcanie w neurotransmitery, hormony tarczycowe czy melaniny. Jedną z przyczyn obniżenia poziomu L-tyrozyny w płynach komórkowych mogą być jej bardzo dobre właściwości do tworzenia związków kompleksowych z niektórymi jonami metali [5]. Udział w tworzeniu wiązań koordynacyjnych, różne sposoby koordynacji zależne od pH środowiska reakcji są szeroko badane a zainteresowanie tym stosunkowo prostym aminokwasem wciąż nie maleje.

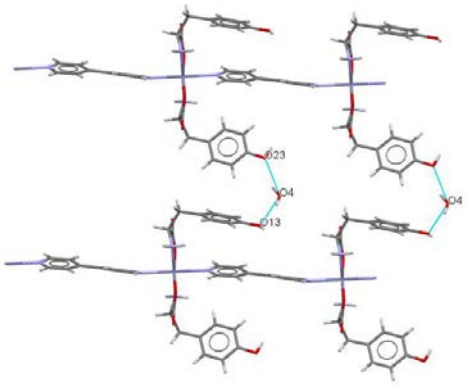
Badając oddziaływanie L-tyrozyny z jonami metali *d*-elektronowych w reakcji soli disodowej L-tyrozyny, jonów Zn^{2+} lub Ni^{2+} oraz 4,4'-dipirydylu otrzymaliśmy w formie krystalicznej dwa polimery koordynacyjne o wzorze ogólnym $\{[M(L\text{-}tyr)(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]\cdot 4H_2O\}_n$ gdzie M= Zn^{2+} (**1**) lub Ni^{2+}(**2**). Kryształy związków krystalizują w grupie przestrzennej $P2_1$ o parametrach komórki a = 9.6022(2), b = 13.5031(3), c = 11.6648(3)Å, β = 99.49(1) dla (**1**) i a = 9.6658(12), b = 13.5399(17), c = 11.4516(13)Å, β=98.77(1) dla (**2**). Sześciokoordynacyjne otoczenie jonu M^{2+} to wydłużony oktaedr w kierunku dipirydylowych atomów azotu N1 i N2 ($M\text{-}N_{bpy}$: 2.2854 Å, 2.3070 Å (**1**) oraz 2.161(4), 2.183(4) (**2**)). Cztery miejsca koordynacyjne zajmują aminowe atomy azotu (N11, N21) oraz karboksylanowe atomy tlenu (O11, O21) pochodzące od chelatujących jony metalu anionów L-tyrozynowych. Atomy donorowe tworzą chromofor $MN_2N_2'O_2$. Cząsteczki 4,4'-dipirydylu



Rys. 1. Budowa sfery koordynacyjnej jonu M^{2+} w $\{[M(L\text{-}tyr)(\mu\text{-}4,4'\text{-}bpy)]\cdot 4H_2O\}_n$.

pełnią funkcje mostka łącząc jony metalu oddalone od siebie w łańcuchu polimerowym o 11.109 Å (**1**) i 11.452 Å (**2**).

Łańcuchy polimeru koordynacyjnego są połączone systemem wiązań wodorowych, pośród których szczególną rolę pełnią wiązania O4—H7*W*···O13^{vii} and O4—H8*W*···O23 w które zaangażowany jest atom O4 cząsteczki wody krystalicznej oraz atomy tlenu O23 i O13 pierścieni fenolowych pełniąc funkcję akceptorów (Rys. 2). Natomiast, atomy O23 i O13 pełnią również funkcję donorów w wiązaniach tworzonych wraz z nieskoordynowanymi karboksylanowymi atomami O2 oraz atomami tlenu O22 cząsteczki wody: O13—H13···O22^{i} and O23—H23···O2.



Rys. 2. Wiązania wodorowe O4—H7*W*···O13^{vii} and O4—H8*W*···O23.

W strukturach można wyróżnić łańcuch oparty na wiązaniach wodorowych O2···H23—O23···H8*W*—O4—H7*W*···O13—H13···O22^{iv}···H1*W*—O1···H11*A*—N11, który stabilizuje oddziaływania czterech jednostek [Zn(L-tyr)$_2$(μ-4,4'-bpy)]. Wydaje się iż cząsteczki wody pełnią bardzo ważną funkcję w stabilizacji struktury, ponieważ uczestniczą jako akceptory bądź donory w tworzeniu wszystkich czternastu wyróżnionych wiązań wodorowych.

W widmie FT-IR bardzo słabe pasma w obszarze 2800-3300 cm^{-1} są efektem drgań ν_{as} oraz ν_{sym} rozciągających w grupie NH_2. Podczas gdy drgania deformacyjne w grupie NH_2 posiadają energię 1636 cm^{-1}. Drgania ν_{as} COO są przyczyną obserwowanego silnego pasma przy 1590 cm^{-1}.

Literatura

[1] J. M. Azorin, P. Bovier, J. Widmer, R. Jeanningros, R. Tissot, *Biol. Psychiatry* **27** (1990) *723.*
[2] a) Y. Satoh K. Tajima, M. Munekata, J. D. Keasling, T. S. Lee, *Metabolic Engin.* **14** (2012) 603. b) G. Eisenhofer, I. J. Kopin, D. S. Goldstein, *Pharmacol. Rev.* **56** (2004) 331-349.
[3] a) Ch. Santos, G. Stephanopulos, *Appl. Environ. Microbiological* **74** (2008) 1190. b) A. Slonimski, M. Zmijewski, J. Pawelek, *Pigment Cell Melanoma Res.* **25** (2011) 14.
[4] Z. Glick, S. Wu, J. Lupien, R. Reggio, G. Bray, D. Fisher, *Am. J. Physiol*. **249** (1985) 519.
[5] a) A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, Z. Staszak, A. Trusz-Zdybek, A. Bienko, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* **50** (2011) 11532. b) A. Wojciechowska, A. Gągor, M. Duczmal, Z. Staszak, A. Ozarowski, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 4360.

B-11

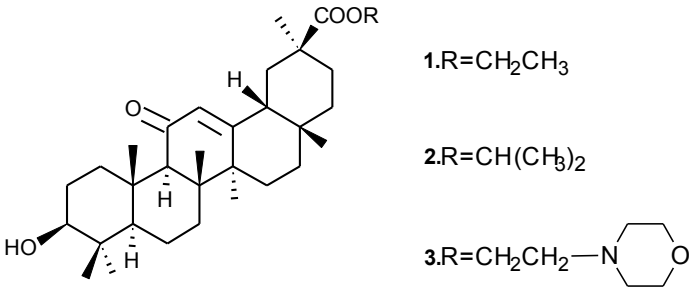
PODOBIEŃSTWA STRUKTURALNE W KRYSZTAŁACH ESTRÓW KWASU GLICYRETYNOWEGO

Dominik Langer, Dominika Koniarek, Amelia Szturo, Wojciech Szczołko, Barbara Wicher, Ewa Tykarska

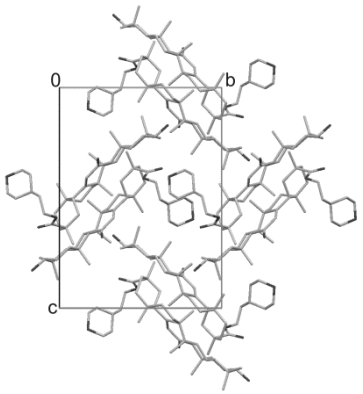
Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Kwas glicyretynowy (GE) obok kwasu glicyryzynowego (GA) należy do głównych związków czynnych zawartych w korzeniu lukrecji [1]. Z uwagi na szereg właściwości farmakologicznych stanowi przedmiot zainteresowania współczesnej medycyny. Co więcej, pochodne GE mogą również wykazywać aktywność biologiczną taką jak działanie przeciwzapalne, przeciwwrzodowe czy przeciwwirusowe [2].

W ramach przeprowadzonych badań wykonaliśmy syntezę estrów etylowego (**1**), izopropylowego (**2**) i etylomorfolinowego (**3**) GE (Schemat 1) oraz określiliśmy struktury krystaliczne tych substancji.



Schemat 1.



Rysunek 1. Upakowanie cząsteczek w krysztale związku **3**.

Kryształy tych trzech związków krystalizują w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ z jedną cząsteczką odpowiedniego estru w asymetrycznej części komórki elementarnej. Mimo dość znaczących różnic w objętości podstawników estrowych, budowę tych kryształów można opisać za pomocą tych samych elementów strukturalnych.

Cząsteczki poprzez wiązania wodorowe pomiędzy grupą hydroksylową a ketonową zostają połączone w łańcuch. Zaangażowanie jedynej grupy protonodonorowej w utworzenie tego podstawowego motywu sprawia, iż za organizację cząsteczek w strukturę trójwymiarową odpowiedzialne są jedynie słabe oddziaływania typu van der Waalsa. Cząsteczki w krysztale ułożone są w taki sposób, że grupy estrowe skierowane są w hydrofobową niszę utworzoną pomiędzy układami triterpenowymi (Rys. 1). Wraz z wprowadzeniem do układu coraz to większych podstawników estrowych następuje rozsunięcie części triterpenowych i utworzenie pomiędzy nimi większych przestrzeni, w które mogą zostać skierowane większe ugrupowania estrowe, co pozwala na zachowanie podobieństwa w upakowaniu kryształów.

Literatura

[1] Ożarnowski A. Farmakodynamika Surowców Roślinnych, WPLiS, Warszawa, 1960.
[2] J-C. Lin, J-M. Cherng, M-S. Hung, A. L. Baltina, R. Kondratenko, *Antiviral Research*, **79** (2008) 6.

B-12

BADANIE STRUKTURY KRYSTALICZNEJ I MOLEKULARNEJ WYBRANYCH POCHODNYCH STYLBENU

Mateusz Czarnota[1], **Ilona Turowska-Tyrk**

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

Jeżeli w cząsteczkach występują wiązania podwójne, które znajdują się nad sobą i są do siebie równoległe, ponadto odległość między tymi wiązaniami jest mniejsza niż 4,2 Å, istnieje prawdopodobieństwo zajścia w krysztale reakcji fotodimeryzacji [2+2]. Ułożenie tych wiązań jest opisane za pomocą następujących parametrów [1]:

- *D* - odległość między atomami C wiązań podwójnych znajdującymi się w sąsiednich cząsteczkach,
- α - kąt $C = C \cdots C$ utworzony przez wiązania $C = C$ sąsiednich cząsteczek, wartość idealna: $90°$,
- τ - kąt torsyjny $C = C \cdots C = C$ utworzony przez wiązania $C = C$ sąsiednich cząsteczek, wartość idealna: $0°$,
- ϕ - kąt pomiędzy fragmentami $> C = C <$ sąsiednich cząsteczek, wartość idealna: $0°$,
- κ - kąt pomiędzy płaszczyzną $> C = C <$ jednej cząsteczki, a płaszczyzną utworzoną przez 4 reagujące atomy C, wartość idealna: $90°$.

W ramach projektu inżynierskiego prowadzone są krystalograficzne badania di-podstawionych pochodnych stylbenu. Dotyczą one zarówno wyznaczenia struktury krystalicznej di-pochodnej stylbenu, dotychczas nie opisanej w *Cambridge Structural Database,* jak również stwierdzenia czy w krysztale zachodzi reakcja fotodimeryzacji [2+2].

Przeszukano bazę *Cambridge Structural Database* pod kątem di-podstawionych pochodnych stylbenu. Wyszukiwanie przeprowadzono przy stopniowym uwzględnianiu następujących kryteriów:

1. Tylko związki organiczne (bez metaloorganicznych).
2. Brak nieporządku w krysztale.
3. Odległość między atomami węgla wiązań podwójnych $D < 4{,}2$ Å.
4. Bez kokryształów.
5. Podstawnik nie może być większy od reszty cząsteczki: liczba atomów (innych niż wodór) w podstawniku mniejsza od liczby atomów węgla w niepodstawionej cząsteczce stylbenu.

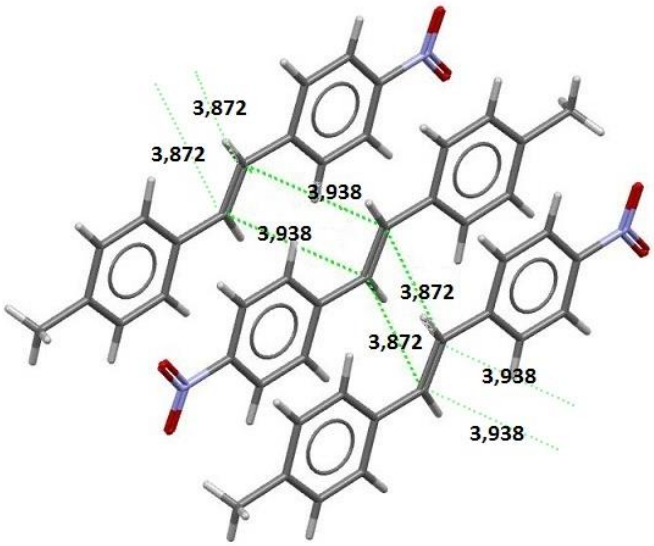
Nakładając kolejno powyższe ograniczenia na di-podstawione pochodne stylbenu otrzymano następujące wyniki:

311 znalezionych struktur po nałożeniu ograniczenia 1,
155 struktur po dodaniu założenia 2,
12 struktur dokładając kolejne założenie nr 3.

[1] student studiów I stopnia (inżynierskich)

Ostatecznie liczba związków po nałożeniu dodatkowo ograniczeń 4 oraz 5 wyniosła: 6 (Rys. 1).

Stosując identyczny algorytm dla mono-podstawionych pochodnych stylbenu, stwierdzono, że w bazie *Cambridge Structural Database* nie istnieją struktury spełniające wszystkie powyższe kryteria.



Rys. 1. Jedna z 6 struktur di-pochodnej stylbenu, spełniająca założone kryteria [2].

W dalszej części projektu inżynierskiego zostaną wyznaczone struktury krystaliczne i molekularne 4-hydroksy-4'-nitrostylbenu w kilku temperaturach oraz zostanie dokonana ocena fotoreaktywości związku na podstawie analizy wzajemnego usytuowania cząsteczek w kryształach.

Literatura

[1] I. Turowska-Tyrk, K. Grześniak, E. Trzop, T. Zych, J. Solid State Chem., 174, 459 (2003).
[2] R. De Borger, C. M. L. Vande Velde, F. Blockhuys, Acta Cryst., E61, o819 (2005).

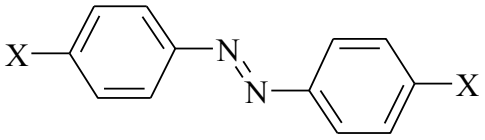
B-13

STRUKTURY KRYSTALICZNE I MOLEKULARNE PARA-PODSTAWIONYCH AZOBENZENÓW

Katarzyna Gajda, Bartosz Zarychta, Zdzisław Daszkiewicz, Andrzej A. Domański, Krzysztof Ejsmont

Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, ul. Oleska 48 45-052 Opole

Układy, w których wiązanie azot-azot pełni rolę mostka pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, stanowią doskonały model do opisu i analizy efektów elektronowych będących skutkiem ich wzajemnego oddziaływania. Związki te stosowane są jako barwniki organiczne, wskaźniki oraz inicjatory reakcji rodnikowej [1]. Stanowią interesujący system do badań indukcji wzbudzenia elektronowego [2], jak również jako ugrupowanie odpowiedzialne za foto-funkcjonalność w białkach [3].



X dla (I) -COOMe; (II) -COOEt; (III) -$N(Et)_2$

Rysunek 1. Wzory strukturalne analizowanych *para*-podstawionych azobenzenów: I – 4,4'-(COOMe) [4], II – 4,4'-(COOEt) [5], III – 4,4'-(NEt_2) [5]

Do opisu cech strukturalnych oraz elektronowych związków zawierających takie układy wybrano trzy *para*-podstawione azobenzeny: 4,4'-(COOMe) (I), 4,4'-(COOEt) (II), 4,4'-(NEt_2) (III). Wyznaczono wpływ na aromatyczność pierścieni fenylowych połączonych z analizowanymi grupami funkcyjnymi. W tym celu obliczono bazujący na kryterium geometrycznym indeks aromatyczności HOMA (z ang. *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*) [6]. Dla struktury krystalicznej największy spadek aromatyczności występuje w przypadku struktury (III), dla struktur (I) oraz (II) zaobserwowano tylko nieznaczny spadek aromatyczności. Deformacja pierścienia fenylowego połączonego z grupą aminową w strukturze (III) może być spowodowana zawadą sferyczną, jak również elektrono-donorowymi właściwościami tej grupy. W przypadku struktury (III) jedna z grup aminowych znajduje się dokładnie w płaszczyźnie wyznaczonej przez trzy otaczające ją atomy azotu, druga natomiast leży nieznacznie ponad płaszczyzną. Na zmiany aromatyczności może mieć również wpływ zjawisko rezonansu i tworzenie się struktury chinoidowej.

Literatura

[1] Drug E., Gozin M., *J. Am. Chem. Soc*. 2007, 129, 13784-13785
[2] Dong *et al.*, *J. Phys. Chem. B* 2011, 115, 14912–14918
[3] Zeitouny *et al.*, *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 4715-4724
[4] Gajda K., Zarychta B., Domański A.A., Ejsmont K., *Acta Cryst.* (2013) E69, o1607
[5] Gajda K., Zarychta B., Daszkiewicz Z., Domański A.A., Ejsmont K., *Acta Cryst.* (2014) C70, 575-579
[6] Krygowski T. M.; Cyrański M. K., *Tetrahedron* 1996, 52, 10255-10264

B-14

HYDROGEN BONDING STUDIES OF SELECTED BITOPIC N-, O- DONOR LIGANDS

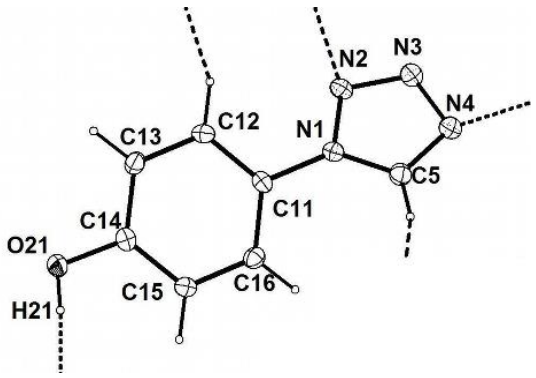
M. Biernacka, L. Jerzykiewicz, M. Weselski

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

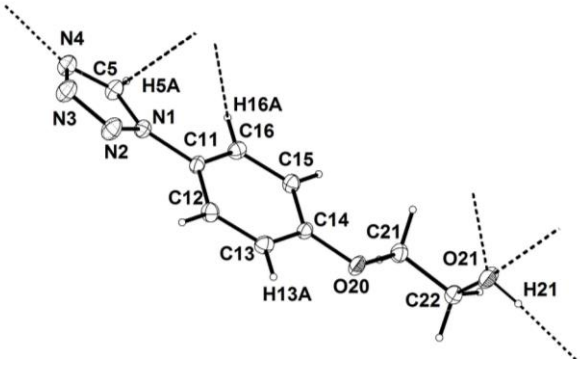
Design and synthesis ligands have two kind of N- and O- donor atoms linked by aromatic spacers. Nitrogen atoms belong to the tetrazole ring [1] and oxygen atoms are found both in ether and hydroxyl groups of functionalized alcohols [2]. These ligands possess several features related to self-assembly: (a) the presence of two different types of donor atoms may promote formation of heterometallic complexes with various magnetic interactions; (b) the alcohol groups may be completely or partially deprotonated, giving rise to rich coordination modes and promote noncovalent interactions; (c) the tetrazole rings provide not only N-donor atoms but also rigidity, which assists in generation of crystalline products; (d) N-donors coordination sites give the opportunity to construct complexes with spin crossover properties; (e) flexible oxygen-functionalized alkyl fragments may reach to metal ions in various orientations.

Therefore, we present the investigation of the hydrogen bonding and molecular interactions in a new class of bitopic ligands.

The structural analysis of the investigated compounds shows preferences in the creation of the crystal packing. In all crystals the O-H···N hydrogen bonds are observed. These interactions dominate in crystal packing of compounds **1-3**. When the number of the OH groups along the carbon chain increases, the main role is played by the O-H···O hydrogen bonds. Moreover, the crystal packing of all compounds is stabilized by a series of weak intermolecular interactions (C-H···O, C-H···N). These structural features suggest that the prepared compounds may be interesting as building blocks in supramolecular chemistry and crystal engineering.

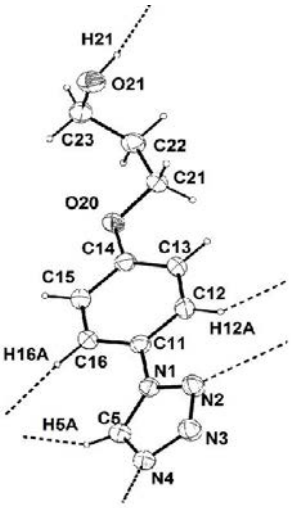


1

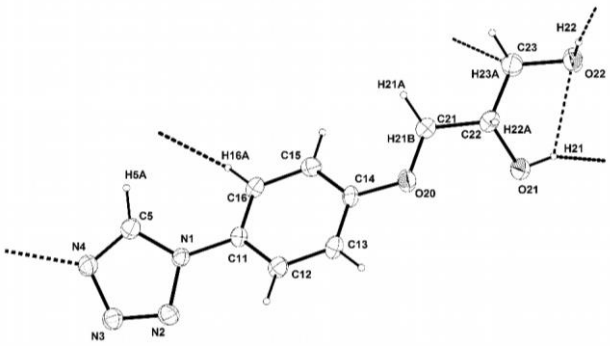


2

B-14



3



4

References

[1] H. Zhao, Z.-R. Qu, H.-Y. Ye, R.-G. Xiong, Chem. Soc. Rev., 37, 84–100 (2008)**.**

[2] L. G. Hubert-Pfalzgraf, Coord. Chem. Rev., 178-180, 967–997 (1998).

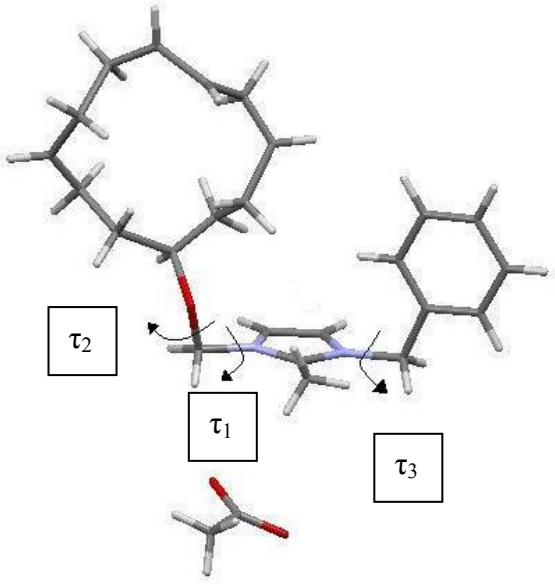
B-15

MODELOWANIE MOLEKULARNE OCTANU 1-BENZYLO-3-CYKLODODECYLOKSYMETYLO-2-METYLOIMIDAZOLIOWEGO

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

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

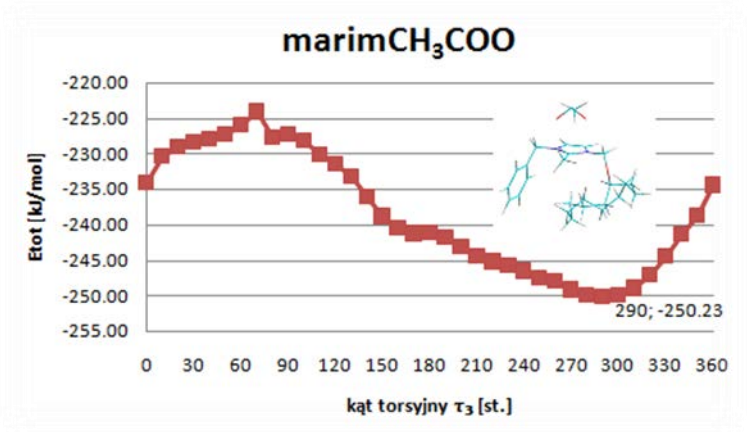
Praca jest realizowana w nurcie badań nad wpływem różnych anionów, rozpuszczalników oraz warunków krystalizacji, a także podstawnika metylowego w pozycji 2 imidazolu na kształtowanie struktury kationu czwartorzędowych soli imidazoliowych (CSI). Celem niniejszej pracy była analiza konformacyjna octanu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetylo-2-metyloimidazoliowego [1]. W poprzednich pracach opartych na rentgenowskiej analizie strukturalnej stwierdzono zróżnicowanie w konformacjach dla podobnego kationu [2,3], stąd powstało pytanie, co jest powodem takiego zróżnicowania. Stosując symulacje metodą mechaniki molekularnej [4] z zastosowaniem ładunków cząstkowych obliczonych metodą DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) [5,6,7] analizowano energię układu w funkcji różnych katów torsyjnych (Rys. 1).



Rys. 1. Kąty torsyjny wzięte pod uwagę w analizie konformacyjnej:

Przebieg zmian energii potencjalnej układu w funkcji zmiany kąta torsyjnego τ_3 przykładowo przedstawiono na rysunku 2.

B-15



Rys. 2. Zależność energii układu od zmiany kąta torsyjnego (τ_3) wokół wiązania N-C dla octanu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetylo-2-metyloimidazoliowego (marimCH_3COO).

Na powyższym rysunku zaznaczono wartość kąta torsyjnego przy którym występuje minimum energii dla całego układu, oraz odpowiadająca mu struktura.

Wnioski:

Minima energetyczne dla analizowanych profili torsyjnych występują dla konformacji synperiplanarnej.,

Położenie anionu w relacji do kationu, a także konformacja kationu zależą od wartości ładunków zlokalizowanych na atomach wodoru w pierścieniu imidazolu, w grupie metylowej oraz podstawniku benzylowym. Oddziaływanie anionu z podstawnikiem eterowym jest znacznie słabsze niż anionu z pozostałą częścią kationu. Powodem tego może być mała wartość ładunków dodatnich na atomach wodoru oraz relatywnie większy ładunek ujemny na atomie tlenu. Dalsze badania w toku.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach proj. badawczego DS 03/32/DSPB/0447/2014.

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

Literatura

[1] Królikowska M., Skrzypczak A., Synteza i struktura krystaliczna octanu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetylo-2-metyloimidazoliowego., Przemysł Chemiczny, 85 (2006) 602-604.
[2] Królikowska M., Skrzypczak A., Chmielewska S., Crystal structure of 1-butylo-3-cyclododecyloxymethylimidazolium tetrafluoroborate, $[C_{23}H_{35}N_2O][BF4]$., Z. Kristallogr. NCS 228 (2013) 29-30.
[3] Królikowska M., Skrzypczak A., Crystal structure of 1-benzylo-3-cyclododecyloxymethylimidazolium nitrate, $[C_{23}H_{35}N_2O][NO3]$., Z. Kristallogr. NCS, 224 (2009) 85-86.
[4] Hyperchem Professional 8, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
[5] Frisch M. J. et al. Gaussian 09, revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.
[6] Becke A. D.: *Phys. Rev. 38* (1988) 3098.
[7] Lee C., Yang W., Parr R. G.: *Phys. Rev. B 37* (1988) 785.

B-16

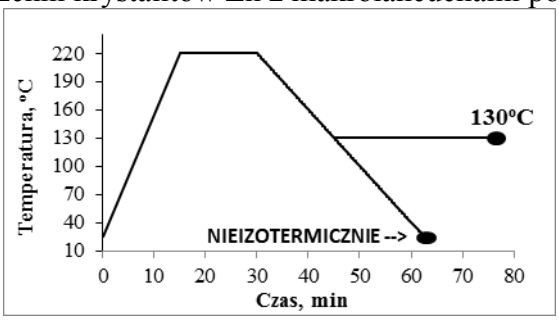
NANOCZĄSTKI CYNKU JAKO MODYFIKATORY STRUKTURY NADCZĄSTECZKOWEJ IZOTAKTYCZNEGO POLIPROPYLENU

D. Hybiak[1], Sylwia Chmielewska[1], J. Garbarczyk[1,2]

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

1. Wprowadzenie

Przedmiotem niniejszej pracy były nanokompozyty składające się z izotaktycznego polipropylenu (iPP) oraz z 0,1; 0,2; 0,4 i 0,6; 0,8; 1% wagowego nanocząstek cynku (nZn). Poszczególne kompozyty zostały otrzymane w procesie wytłaczania, a próbki do badań rekrystalizowano przy użyciu prasy laboratoryjnej w warunkach izotermicznych oraz nieizotermicznych (Rys. 1). Wpływ różnych zawartości nZn na strukturę oraz właściwości fizykochemiczne matrycy iPP był badany przy użyciu szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich (WAXS), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), oraz maszyny wytrzymałościowej. Przeprowadzono również wstępne obliczenia metodami mechaniki molekularnej dla wskazania sposobu oddziaływania powierzchni krystalitów Zn z makrołańcuchami polimerowymi.



Rys. 1. Historia termiczna analizowanych próbek.

2. Metodyka badań

2.1. Szerokokątowa dyfrakcja rentgenowska WAXS

Pomiary krystalizowanych próbek wykonano w zakresie kąta $2\theta = 10–30^{o}$ stosując promieniowanie miedziowe (CuK_{α} = 1,5418 Å) i krok zliczania $0{,}04^{o}$/3s.

Metodą WAXS analizowano obecność oraz zawartość danej fazy krystalicznej iPP oraz średnią wielkość krystalitów handlowego cynku przed wprowadzeniem do matrycy polimerowej.

2.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa DSC

Badania DSC próbek otrzymanych w warunkach izotermicznych przeprowadzono za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 200 firmy NETZSCH. Szybkość ogrzewania próbek ustawiono na 10 K/min natomiast chłodzenie wynosiło 5 K/min. Etap chłodzenia był poprzedzony wygrzewaniem próbek w temperaturze 220°C przez okres 15 minut.

2.3. Badania wytrzymałościowe.

Badania własności mechanicznych prowadzono dla oceny wpływu struktury nadcząsteczkowej polimerów kształtowanej przez nanocząstki na własności makroskopowe tych materiałów.

Otrzymane kompozyty w postaci beleczek o wymiarach 70 mm/10 mm/4 mm zbadano na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell Z020. Analizowano takie parametry jak: wytrzymałość doraźna na rozciąganie oraz procent wydłużenia względnego przy zerwaniu. W badaniach wykorzystano po 5 beleczek z każdego rodzaju otrzymanego kompozytu oraz nienapełniony polipropylen po 2-krotnym wytłoczeniu. Siła wstępna podczas badania wynosiła 0,2 N, prędkość rozciągania podczas wyznaczania modułu Younga wynosiła 0,1 mm/min, a po wyznaczeniu tej wartości 20 mm/min. Odcinek pomiarowy wynosił 40 mm.

2.4. Modelowanie molekularne

Strukturę cząsteczki iPP oraz komórkę elementarną cynku zbudowano przy pomocy programu HyperChem (opcja Crystal Builder) [1]. Następnie wykonano blokadę atomów cynku w celu utrzymania odpowiedniej aranżacji atomów Zn zgodną z grupą przestrzenną ($P6_3/mmc$). Układ: makrołańcuchy iPP/Zn optymalizowano stosując pole siłowe MM+ w próżni. Ładunki cząstkowe dla układów przed i po optymalizacji geometrycznej obliczono za pomocą programu Gaussian 09 [2] wykorzystując potencjał hybrydowy BLYP [3,4], który dobrze opisuje systemy metaloorganiczne oraz obniża koszty czasowe obliczeń.

Wnioski

1. Dyfrakcja promieni rentgenowskich zachodzi na płaszczyznach sieciowych Zn: (002), (100), (101), (102), (103), (110), dla których wielkości obszarów krystalicznych wynoszą odpowiednio: 19,5; 29,5; 29,9; 31,3; 22,6; 34,1 nm.
2. Natomiast nZn, w odróżnieniu od nanocząstek srebra nie indukują odmiany trygonalnej izotaktycznego polipropylenu (β), a jedynie powodują powstanie odmiany jednoskośnej (α).
3. Badania DSC wykazały, że obecność nanocząstek cynku powoduje to, że proces krystalizacji polipropylenu rozpoczyna się w wyższej temperaturze w porównaniu do krystalizacji polimeru bez dodatku nZn.
4. Właściwości mechaniczne kompozytów zależą od efektów procesu krystalizacji.
5. Obliczone ładunki cząstkowe wskazują na obecność słabych wiązań wodorowych pomiędzy atomami cynku, a wodorami z grup metylowych łańcucha iPP.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego 03/32/DSPB/0447/2014. Obliczenia wykonano w Poznańskim Centrum Superkomputerowo – Sieciowym. Numer projektu 179. Temat projektu: Analiza aranżacji molekuł w krysztale.

Literatura

[1] Hyperchem Professional 8, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
[2] M. J. Frisch, et al., Gaussian 09, revision B.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.
[3] A. D. Becke, Phys. Rev. **38** (1988) 3098.
[4] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B **37** (1988) 785.

B-17

INFLUENCE OF THE METAL ION ON THE STRUCTURE OF FOUR NOVEL COORDINATION POLYMERS BASED ON 5-SULFOISOPHTHALIC ACID

T. Musiał[1], J. Janczak[2] and V. Videnova-Adrabińska[1]

[1]Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego Str., 50-370 Wrocław, Poland
[2]Instiute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna Str., 50-950 Wrocław, Poland

In recent years, as an important part in supramolecular chemistry and crystal engineering, metal coordination polymers (CPs) have been widely explored due to their fascinating architectures and rich topologies, interesting properties, and potential applications as functional materials in many areas, such as gas absorption, drug delivery, magnetism, luminescence and catalysis [1-4]. Many factors such as the nature of metal ions and organic ligands, solvent, counter ion, as well as molecular interactions including hydrogen bond and π–π interaction can influence the synthesis of coordination polymers.

One of the key steps in preparation of coordination polymers is the selection of the multidentate bridging ligands or mixed multidentate ligands. Here we have focused on 5-sulfoisophthalic acid (H_3SIP) which structure is similar to that of H_3BTC but is much less explored.

In this contribution, we present the Zn(II) and Cd(II) metal–organic compounds constructed from SIP ligand and 2-(3-pyridinyl)-4-pyrimidinamine (PPY) or 3,4'-bipyridin-2'-amine (BPA) ligands. Two novel Zn(II) polymers with similar topological structure $\{Zn(SIP)(H_2O)_2(HBPA)\}_n$ (**1**) and $\{[Zn(SIP)(H_2O)_2(HPPY)](H_2O)\}_n$ (**2**) as well as two novel Cd(II) polymers with similar topological structure $\{Cd(SIP)(H_2O)_2(HBPA)\}_n$ (**3**) and $\{Cd(SIP)(H_2O)_2(HPPY)\}_n$ (**4**) have been synthesized and structurally characterized by X-ray single crystal analyses. Structural analyses show that the metal ions are among the most important factors that influence new coordination polymer assembly.

The obtained Zn(II) compounds crystallize in monoclinic system, space group *C*2/c or *C*2/n. Structural analyses of both coordination polymers reveal that Zn(II) are six-coordinated in a distorted octahedral coordination sphere. Zn(II) are surrounded by one bidentate (chelating) carboxylic group and one another carboxylic group of two different SIP ligands, one N-donor and two aqua ligands. As demonstrated in Fig 1. the two SIP ligands are not arranged in the same plane which causes a formation of helical chains in the crystal structures.

In contrast, Cd(II) compounds crystallizes in triclinic system, space group $P\bar{1}$. Cd(II) are seven-coordinate while the coordination polyhedron is best described as monocapped trigonal prism (Fir. 2.). The Cd(II) octahedrons are formed from two bidentate (chelating) carboxylic groups of two different SIP ligands, one N-donor and two aqua ligands. Compared to the Zn(II) compounds, the crystal structure the SIP ligands in Cd(II) coordination polymers are differently oriented. The SIP molecules are arranged in the same plane and consequently are creating a linear chain.

The crystal structures of all four novel compounds are stabilized by a system of hydrogen bonds. The neighboring chains are connected with several (dependant on the crystal structure) hydrogen bonds.

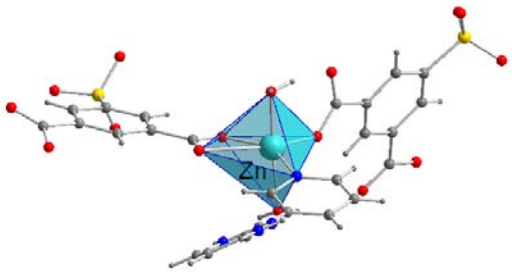


Fig. 1.The coordination environment of Zn(II) ions observed in (1) and (2). The SIP ligands are twisted relative to each other.

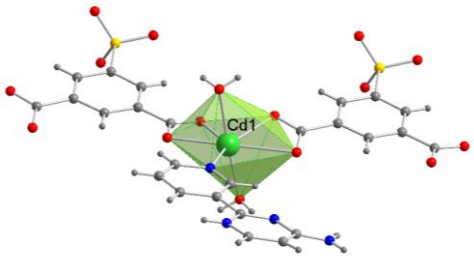


Fig. 2.The coordination environment of Cd(II) ions observed in (3) and (4). The SIP ligands are arranged in the same plane.

Reference

[1] Q.-Y. Liu, Y.-L. Wang, J. Zhao, L. Xu, *Eur. J. Inorg. Chem* **7** (2008) 1157.
[2] Q.-Y. Liu, D.-Q. Yuan, L. Xu, *Cryst. Growth Des*. **7** (2007) 1832
[3] L. Tian, Z. Niu, N. Yang, J.-Y. Zou, *Inorg. Chim. Acta,* **370** (2011) 230
[4] J. Tao, X. Yin, Z.-B. Wei, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem* 1 (2004) 125

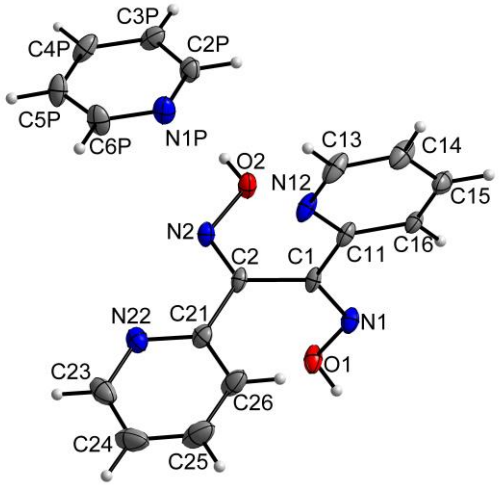
B-18

STRUKTURA MOLEKULARNA KOKRYSZTAŁU IZOMERU DIOKSYMU (*1Z,2Z*)-DIONU Z PIRYDYNĄ

Marta Otręba, **Miłosz Siczek, Tadeusz Lis**

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

Przedstawiony związek otrzymano w wyniku reakcji 2-di(pirydyn-2-ylo)etano-1,2-dionu z chlorowodorkiem hydroksyloaminy [1]. W reakcji powstaje mieszanina izomerów dioksymów (*E,E)*, (*Z,Z)* oraz (*Z,E)*. Przeprowadzając rekrystalizację mieszaniny produktów z układu etanol/pirydyna udało się uzyskać kokryształy izomeru *Z,Z* z pirydyną. Prezentowaną strukturę można porównać ze znajdującą się w literaturze strukturą krystaliczną izomeru *E,E* [2].



Rys. 1. Struktura molekularna kokryształu izomeru *Z,Z* dioksymu z pirydyną.

Cząsteczka dioksymu składa się z dwóch reszt pirydylowych, połączonych przez dwa ugrupowania oksymowe C=N–OH (Rys. 1). Kąt torsyjny pomiędzy atomami N1–C1–C2–N2 ma wartość -109.9(2)°. W porównaniu do izomeru *E,E* wiązanie C1–C2 jest wydłużone i ma wartość 1.502(2) Å.

Struktura krystaliczna jest stabilizowana przez dwa rodzaje międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu O−H···N. Jedno z tych wiązań występuje pomiędzy atomem tlenu O2 grupy oksymowej i atomem azotu cząsteczki pirydyny. Druga grupa oksymowa jest zaangażowana w wiązanie wodorowe z sąsiednią cząsteczką dioksymu, gdzie akceptorem jest atom azotu pierścienia pirydylowego. Dzięki temu wiązaniu kolejne cząsteczki dioksymów są zorganizowane w łańcuchy biegnące w kierunku [001].

Literatura

[1] D. Soules, W.J. Holland, S. Stupavsky, *Mikrochim. Acta*, 1970, 4, 787.
[2] C.M. Sabate, H. Delalu, *Heteroat. Chem.*, 2012, 23, 59.

B-19

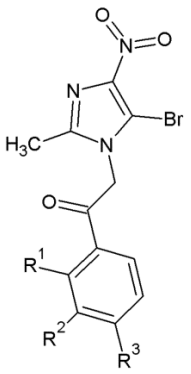
BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH 5-BROMO-2-METYLO-4-NITROIMIDAZOLU

Barbara Wicher, Marcin Wierzchowski, Stanisław Sobiak, Ewa Tykarska

Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Nitroimidazole nie tylko wykazują właściwości antybiotyczne, ale mogą się także kumulować w tkankach o dużej hipoksji [1-3]. Zjawisko to obserwowane jest w tkankach nowotworowych, co daje nadzieję, iż badania tej grupy związków pozwolą na opracowanie skuteczniejszej terapii przeciwnowotworowej.

W ramach naszych badań przeprowadziliśmy syntezę pochodnych 5-bromo-2-metylo-4-nitroimidazoli (Schemat 1) oraz przeprowadziliśmy dla nich rentgenowską analizę strukturalną.



1. R^1=Cl, R^2=H, R^3=H
2. R^1=Br, R^2=H, R^3=H
3. R^1=I, R^2=H, R^3=H

4. R^1=H, R^2=F, R^3=H
5. R^1=H, R^2=Cl, R^3=H
6. R^1=H, R^2=Br, R^3=H
7. R^1=H, R^2=H, R^3=Cl

Schemat 1.

Kryształy związków **1-3** są izostrukturalne i krystalizują w grupie przestrzennej *C*c [4]. W strukturze cząsteczki za pomocą oddziaływań typu C-H···O połączone zostają w łańcuchy, które następnie poprzez wiązania halogenowe, tworzone pomiędzy atomem bromu z pierścienia ntroimidazolowego a atomem halogenu (Cl, Br lub I) w pozycji *orto* podstawnika fenylowego, zostają zorganizowane w warstwy o symetrii grupy warstwowej *p*1c1.

W strukturach kryształów **4-7** również obserwujemy łańcuchy cząsteczek, które podobnie jak w strukturach **1-3** utworzone są przez oddziaływania typu C-H···O. Dalsza organizacja tych motywów jest jednak inna i w miejsce warstw niecentrosymetrycznych utworzone zostają agregaty o symetrii grupy warstwowej $p\bar{1}$. W grupie związków **4-7** tylko kryształy **5** i **6** można nazwać izostrukturalnymi. W pozostałych kryształach obserwujemy podobne jednostki strukturalne, jednak ze względu na różnice konformacyjne pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami, następuje zmiana w położeniu bloków budujących kryształ.

Literatura

[1] H.H. Lee, B.D. Palmer, W.R. Wilson, W.A. Denny; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **8** (1998) 1741.
[2] M.P. Hay, W.A. Denny, *Anti-Cancer Drug Des.* **11** (1996) 383.
[3] B.D. Palmer, W.R. Wilson, S. Cliffe; *J. Med. Chem.*, **35** (1992) 3214.
[4] E. Tykarska, M. Wierzchowski, M. Gdaniec, S. Sobkowiak, *Acta Crystallogr*. E**63** (2007) 1669.

B-20

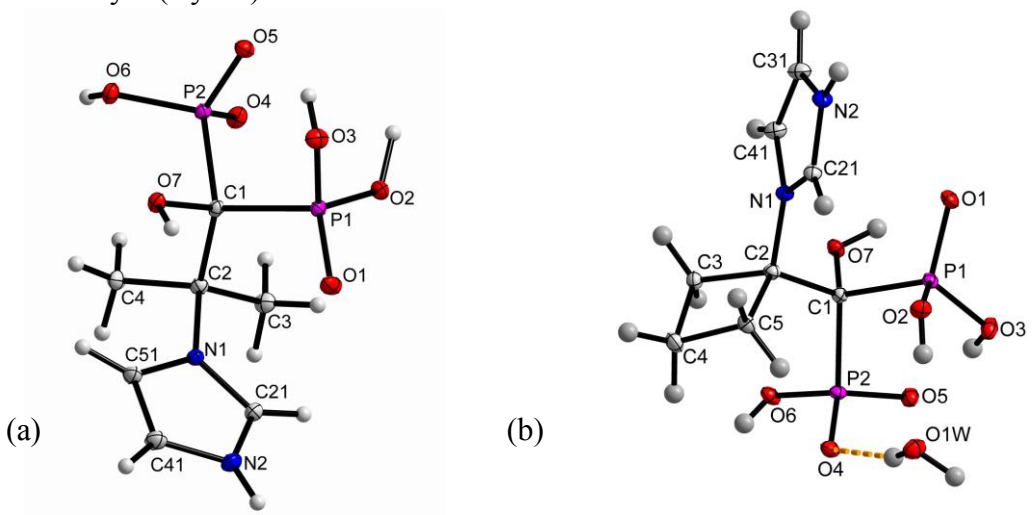
SYNTEZA ORAZ CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA NOWYCH ANALOGÓW KWASU ZOLEDRONOWEGO

Tomasz Rojek[1], Waldemar Goldeman[1], Michał Sowa[1], Katarzyna Ślepokura[2], Ewa Matczak-Jon[1]

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

Kwasy bisfosfonowe to klasa związków, które od ponad 50 lat są intensywnie wykorzystywane klinicznie jako leki hamujące resorpcję kości [1]. Celem prezentacji jest przedstawienie struktur krystalicznych nowych α,α-dipodstawionych analogów kwasu zoledronowego, charakteryzującego się największą aktywnością wśród komercyjnie dostępnych bisfosfonianów [2].

Kwas 1-hydroksy-2-(imidazol-1-ylo)-2,2-dimetyloetylideno-1,1-difosfonowy (**1**) oraz kwas [1-(imidazol-1-ylo)cyklobutylo]-1-hydroksymetylideno-1,1-difosfonowy (**2**) otrzy-mano na drodze dwuetapowej syntezy. W warunkach reakcji Radziszewskiego [3] uzyskano α,α-dipodstawione analogi kwasu 1-imidazooctowego, które następnie poddano fosforylacji metodą Rachonia [4]. Kwas **1** oraz monohydrat kwasu **2** krystalizują w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej $P\bar{1}$ jako zwitterjony, z protonem przeniesionym z jednej z grup fosfonowych na atom azotu w pierścieniu imidazolowym (Rys. 1).



Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej w kryształach związków **1** (a) i **2**·$\mathbf{H_2O}$ (b).

Struktury krystaliczne stabilizowane są przez sieć wiązań wodorowych typu O–H···O oraz N–H···O, występujących między zwitterjonami. W krysztale **2**·H_2O dodatkową stabilizację zapewniają wiązania wodorowe z udziałem cząsteczek wody.

Literatura

[1] R. G. G. Russell, *Bone* **49** (2011) 2.
[2] H. Fleisch, Bisphosphonates in Bone Disease, The Parthenon Publ. Group, N. York, London (1995).
[3] B. Radziszewski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **15** (1882) 2706.
[4] L. Dembkowski, M. Krzyżanowski, R. Rynkiewicz, R. Szramka, Z. Roznerski, D. Żyła, J. Rachoń (2010), opis patentowy WO 050830 A1.

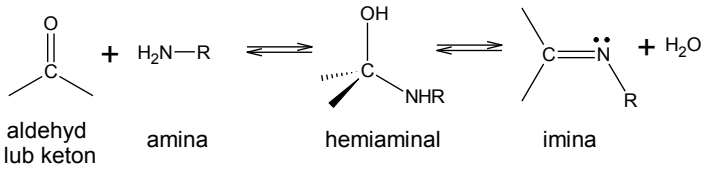
B-21

STABILNE HEMIAMINALE ZAWIERAJĄCE GRUPĘ –CN ORAZ PIERŚCIEŃ TRIAZOLOWY

Anna Kwiecień, Maciej Barys, Zbigniew Ciunik

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

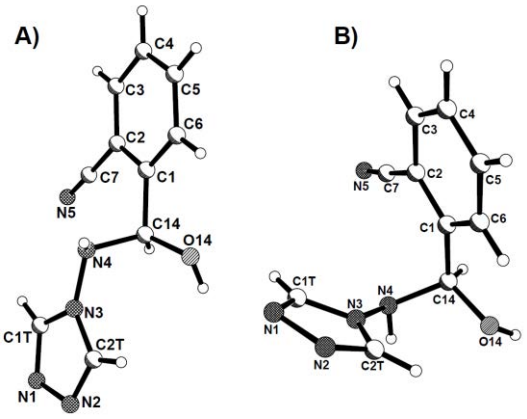
Hemiaminale są to produkty pośrednie w reakcji addycji nukleofilowej (Rys. 1.) amin pierwszorzędowych do związków z grupą karbonylową (aldehydy, ketony). Charakterystyczną grupą funkcyjną hemiaminali jest tetraedryczny atom węgla połączony z grupą hydroksylową oraz aminowym atomem azotu. Hemiaminale, jako produkty pośrednie, są zazwyczaj nietrwałe i ulegają reakcji eliminacji wody, prowadzącej do powstania iminy, zawierającej podwójne wiązanie C=N [1].



Rys. 1. Addycja nukleofilowa aminy do związku karbonylowego.

W określonych sytuacjach możliwe jest jednak otrzymanie trwałych hemiaminali. Jedną z nich jest odpowiedni dobór reagentów ze względu na ich właściwości elektronowe, np.: nitrowe pochodne benzaldehydów w reakcji z 4-amino-1,2,4-triazolem [2]. Analogiczna reakcja formylobenzonitryli również umożliwia otrzymanie trwałych hemiaminali [3].

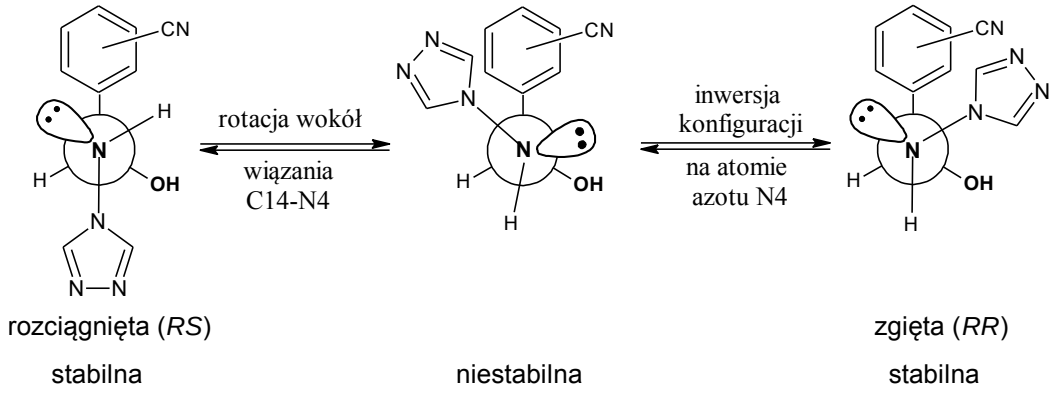
Cząsteczki hemiaminali zbudowane są dwóch pierścieni – fenylowego i triazolowego, połączonych za pomocą łańcucha atomów C1-C14-N4-N3, Rys. 2. Atomy węgla C14 oraz azotu N4 występują w hybrydyzacji sp^3, jak również tworzą centra stereogeniczne. Wzajemne położenie pierścienie określa konformację cząsteczek: w przypadku, gdy te pierścienie są położone w płaszczyznach równoległych występuje konformacja rozciągnięta (Rys. 2A.); w przypadku, gdy w płaszczyznach niemalże prostopadłych – konformacja zgięta (Rys.2B.).



Rys. 2. Konformacje cząsteczek hemiaminali w strukturach krystalicznych, **A**) – rozciągnięta, **B**) – zgięta.

B-21

Dla wszystkich otrzymanych pochodnych zaobserwowano silną korelację pomiędzy konfiguracją centrów stereogenicznych a konformacją cząsteczek. W przypadku konformacji zgiętej konfiguracja na obu centrach jest jednakowa, *RR* lub *SS*; dla konformacji rozciągniętej –przeciwna, *RS* lub *SR*. Zależność ta wynika ze zjawiska hiperkoniugacji pomiędzy heteroatomami, efektu anomerycznego dla związków acyklicznych [4]. Kiedy podczas obrotu wokół pojedynczego wiązania C14-N4 wolna para elektronowa atomu azotu zbliża się do grupy hydroksylowej otrzymujemy konformację niekorzystną pod względem energetycznym, a następnie dochodzi do inwersji konfiguracji na atomie azotu N4, jak to przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Zależność pomiędzy konformacją a konfiguracją w cząsteczkach hemiaminali.

Struktury krystaliczne hemiaminali stabilizowane są za pomocą wiązań wodorowych O-H···N, N-H···N/O, słabszych oddziaływań typu C-H···O/N oraz stakingu, z których dominującą rolę zdaje się odgrywać wiązanie typu O-H···N, występujące we wszystkich otrzymanych kryształach i tworzące charakterystyczne motywy strukturalne. W przypadku hemiaminali o konformacji rozciągniętej wiązanie to łączy cząsteczki o przeciwnych konfiguracjach w nieskończone łańcuchy (-*RS*-*SR*-*RS*-) lub cząsteczki o tej samej konfiguracji w dimery (*RS*-*RS*). W przypadku hemiaminali o konformacji zgiętej utworzone nieskończone łańcuchy zbudowane są z cząsteczek o tej samej konfiguracji, przy czym w krysztale obecne są zarówno łańcuchy -*RR*-*RR*- jak i -*SS*-*SS*-.

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

Literatura

[1] J. McMurry, *Chemia organiczna*. [tłum.] W. Boczoń, H. Koroniak i J. Milecki. Warszawa: PWN, 2003, str. 737. Tom 4.
[2] M. Barys, Z. Ciunik, K. Drabent, A. Kwiecień, *New J. Chem.*, **34** (2010) 2605.
[3] A. Kwiecień, M. Barys, Z. Ciunik, praca wysłana do druku (2014).
[4] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry: Part A: Structure and Mechanisms*, Springer, 2007.

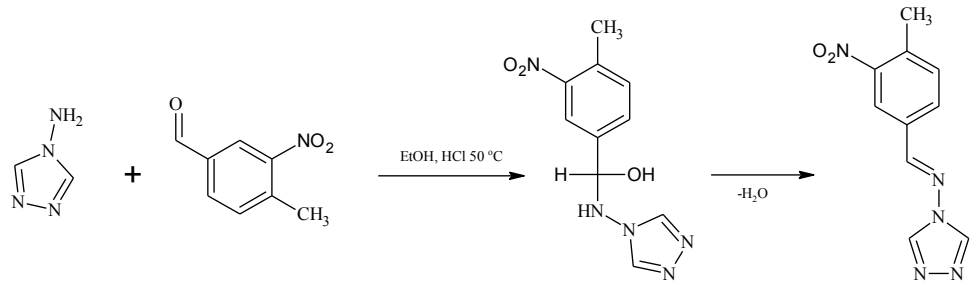
B-22

SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA NOWYCH ZASAD SCHIFF'A ZAWIERAJĄCYCH PIERŚCIEŃ TRIAZOLOWY

Robert Wróbel, Anna Kwiecień, Zbigniew Ciunik

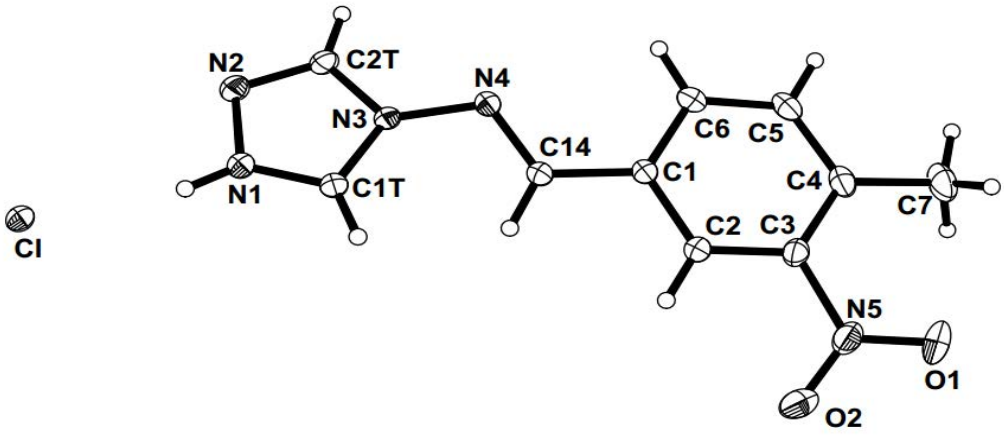
Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Triazole są to 5-członowe związki heterocykliczne, posiadające w swojej budowie 3 atomy azotu. Pochodne triazoli wykazują dużą aktywność biologiczną i małą toksyczność [1]. Reakcja 4-amino-1,2,4-triazolu z podstawionymi pochodnymi benzaldehydu, przeprowadzone w etanolu z dodatkiem kwasu solnego prowadzi do powstania zasad Schiffa zgodnie ze schematem przedstawionym na rysunku 1 [2]. Reakcja ta przebiega przez nietrwały produkt przejściowy – hemiaminal, który w pewnych przypadkach może być wyizolowany z mieszaniny poreakcyjnej [3].



Rysunek 1. Schemat syntezy zasady Schiff'a

Zasady Schiffa są ważną klasą związków, stosowanych w medycynie i farmakologii. Wykazują działanie antybakteryjne, przeciwnowotworowe, jak również są stosowane jako herbicydy [4]. Chlorowodorek (*E*)-1-(4-metylo-3-nitrofenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)-metyloiminy krystalizuje w układzie krystalograficznym jednoskośnym w typie grup przestrzennych $P2_1/c$.



Rysunek 2. Struktura krystaliczna chlorowodorku (*E*)-1-(4-metylo-3-nitrofenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)-metyloiminy.

B-22

Atom węgla C14 (rys. 2) posiadający hybrydyzację sp^2 jest połączony z pierścieniem fenylowym, atomem wodoru i iminowym atomem azotu N4. Pierścień triazolowy jest połączony z pierścieniem fenylowym mostkiem zbudowanym z atomów N3-N4-C14-C1, wartość kąta torsyjnego wynosi 178,15(6)^o co wskazuje na konformację naprzeciwległą E.

Celem prezentacji jest przedstawienie metody otrzymywania chlorowodorku zasady Schiffa i opis jej struktury.

Literatura

[1] A. Chawla, P. Kaur *IRJP*. **4** (2013) 49-71

[2] J. McMurry *Chemia organiczna. T. 4*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007. s. 697. ISBN 978-83-01-14404-3 (t. 4).

[3] M. Barys, Z. Ciunik, K. Drabent, A. Kwiecień. *New J. Chem.* **34** (2010) 2605-2611

[4] N. O. Mahmood, M. A. Zakamchi, A. Aliakbar, T. Behzadi, F. Ghanbari, *Orient. J. Chem.* **2** (2011) 517-522.

B-23

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI SPIN CROSSOVER 1D SIECI KOORDYNACYJNEJ $[Fe(12pbtzOH)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 2CH_3CN$

Agata Białońska, Robert Bronisz, Joanna Czyżo, Miłosz Siczek i Marek Weselski

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

Zjawisko SCO występuje w oktaedrycznych kompleksach jonów metali o konfiguracji elektronowej $3d^4$-$3d^7$.[1] W przypadku jonów Fe(II) o konfiguracji elektronowej $3d^6$ polega ono na przeniesieniu dwóch elektronów pomiędzy poziomami t_{2g} i e_g powstałymi z rozszczepienia orbitalu $3d$ w polu ligandów o symetrii oktaedrycznej. Przemiana HS($t^4_{2g}e_g^2$, S=2)⇆ LS($t^4_{2g}e_g^2$, S=2) może być wywołana poprzez zmianę temperatury, na skutek naświetlenia światłem o odpowiedniej długości fali lub poprzez przyłożenie ciśnienia. Zmianie stanu spinowego towarzyszy zmiana właściwości magnetycznych i optycznych. W jego wyniku następuje także skrócenie długości wiązania Fe-N z około 2,2 do 2.0 Å.

Nasze badania dotyczą przemian spinowych zachodzących w 1D, 2D i 3D sieciach koordynacyjnych Fe(II), w których rolę ligandów mostkujących pełnią di- i tripodalne układy ligandowe zawierające N-podstawione azole (azol = 1,2,3-triazol-1-yl, tetrazol-2-yl, tetrazol-1-yl). Rozszerzeniem tych badań jest zastosowanie jako ligandów mostkujących 2-R-2-hydroksy-1,3-di(azolylo)propanów, które posiadają zmodyfikowany łącznik alkilowy. Najprostsze ligandy tego typu mają wbudowaną wyłącznie grupę hydroksylowa w pozycji 2 łącznika alkilowego np. 2-hydroksy-1-(tetrazol-1-yl)-3-(tetrazol-2-yl)propan (12pbtzOH).

W reakcji 12pbtzOH z tetrafluoroboranem żelaza(II) przeprowadzonej w acetonitrylu powstaje kompleks $[Fe(12pbtzOH)_2(CH_3CN)_2](BF_4)_2 \cdot 2CH_3CN$, który jest izostrukturalny z wcześniej otrzymanym analogiem nadchloranowym.[2] Związek krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie *P*-1. Także w tym przypadku jony żelaza(II) są mostkowane za pomocą dwóch cząsteczek 12pbtzOH, co prowadzi do powstania polimerycznych łańcuchów. Aniony tetrafluoroboranowe są nieskoordynowane i znajdują się w wolnych przestrzeniach pomiędzy polimerycznymi łańcuchami. Temperaturowe pomiary podatności magnetycznej wykazały, że związek wykazuje efekt SCO. Zmianie stanu HS→LS spinowego towarzyszy pojawienie się purpurowego zabarwienia podczas chłodzenia próbki.

Literatura

[1] P. Gutlich, Y. Garcia, H.A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev*. 2000, **29**, 419–427.
[2] A. Białońska, R. Bronisz, M. Weselski, *Inorg. Chem*. 2008, **47**, 4436-4438.

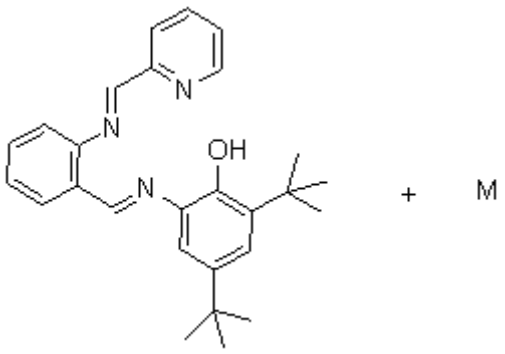
B-24

BADANIA KOMPLEKSÓW ASYMETRYCZNYCH ZASAD SCHIFFA

Anna Kozakiewicz, Andrzej Wojtczak

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

Zasady Schiffa pełnią istotną rolę w biologii organizmów żywych. Badania kompleksów zasad Schiffa budzą zainteresowanie ze względu na ich cechy strukturalne a także na różnorodne potencjalne zastosowania. Przykładowo, te kompleksy wykazują fluorescencję, dlatego zasady Schiffa mogą być użyte w chemicznych sensorach do wykrywania metali [1,2]. Kompleksy te wykazują też aktywność katalityczną w procesie przeróbki ropy naftowej, w tym utleniania cyklicznych węglowodorów [3].



L^{APIP}

1 M = Zn(II)	*P*-1
2 M = Fe(II)	*C*2/*c*
3 M = Ni(II)	*P*-1
4 M = Ni(II)	$P2_1/c$

Określono strukturę serii kompleksów zawierających N_3,O-donorowe asymetryczne zasady Schiffa pochodne 2,4-di-t-butylofenolu i zawierające pierścień pirydynowy (L^{APIP}). Ligandy iminowe w kompleksach są bardziej podatne na atak grup nukleofilowych obecnych w środowisku reakcji (np. H_2O lub OH^-). Badania strukturalne wykazały, że w kompleksie Fe(II) **2** oraz kompleksach Ni(II) **3** i **4** do iminowego atomu węgla została przyłączona grupa OMe.

W kompleksach Ni **3-4** ligand L^{APIP} jest płaski, z niewielkim odchyleniem pierścienia pirydynowego wynikającym z wiązania grupy OMe przy sąsiadującym iminowym atomie węgla. W kompleksie **1** stwierdzono silne odkształcenie liganda od płaszczyznowości wynikające z obecności aksjalnie wiązanego ligandu CH_3COO^-. W kompleksie **2** aksjalnie wiązany jon O^{2-} powoduje najsilniejszą deformację sfery koordynacyjnej, z istotnym wychyleniem jonu Fe(II) z płaszczyzny definiowanej przez atomy donorowe L^{APIP}.

Literatura

[1] L. N. Wang, W.W. Qin, W. S. Liu, *Inorg. Chem. Commun*. 13 (2010) 1122.
[2] P. A. Vigato, S. Tamburini, L. Bertolo, *Coord. Chem. Rev*. 251 (2007), 1311.
[3] S. Rayati, S. Zakavi, M. Koliaei, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, *Inorg. Chem. Comm.* 13 (2010) 203.

B-25

CRYSTAL STRUCTURE OF ALKYLDIAMMONIUM THIOSULFATES

Agnieszka Dąbrowska, Jarosław Chojnacki

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

Aminium thiosulfates have been repeatedly received as by-products in a number of reactions, in which sulfur-rich substance were used under oxidizing conditions. Their solid state structure and occurrence of hydrogen-bonding network and its influence on the self-organization of molecules as well as potential water bonding have been the subject of several studies [1-5]. Alkyldiammonium thiosulfates appear to be an interesting object of research from the crystal engineering point of view due to the possibility of manipulation of the position of the two ammonium groups in the amine. Moreover, the ability to control the length and geometry of the hydrocarbon backbone enables to perform the synthesis of material with a predictable structure and desired properties. Only two structures of alkyldiammonium thiosulfates have been previously reported: ethylenediammonium thiosulfate $\{H_3NC_2H_4NH_3^{2+}, S_2O_3^{2-}\}$ [6] and salt with protonated 1,6-diaminohexane $\{2\ NH_4^+, (H_3NC_6H_{12}NH_3)^{2+}, 2\ S_2O_3^{2-}\}$ [7]. In this contribution three new structures of 1,2-propylenediammonium thiosulfate $\{(H_3NC_2H_3NH_3CH_3)^{2+}, S_2O_3^{2-}\}$ (**1a** and **1b**) and 1,3-propylenediammonium thiosulfate $\{(H_3NC_3H_6NH_3)^{2+}, S_2O_3^{2-}\}$ (**2**) are determined by a single crystal X-ray diffraction analysis (Fig. 1). Preparation of the aminium thiosulfates was carried out using the base replacement method between $(NH_4)_2S_2O_3$ and corresponding amines [4].

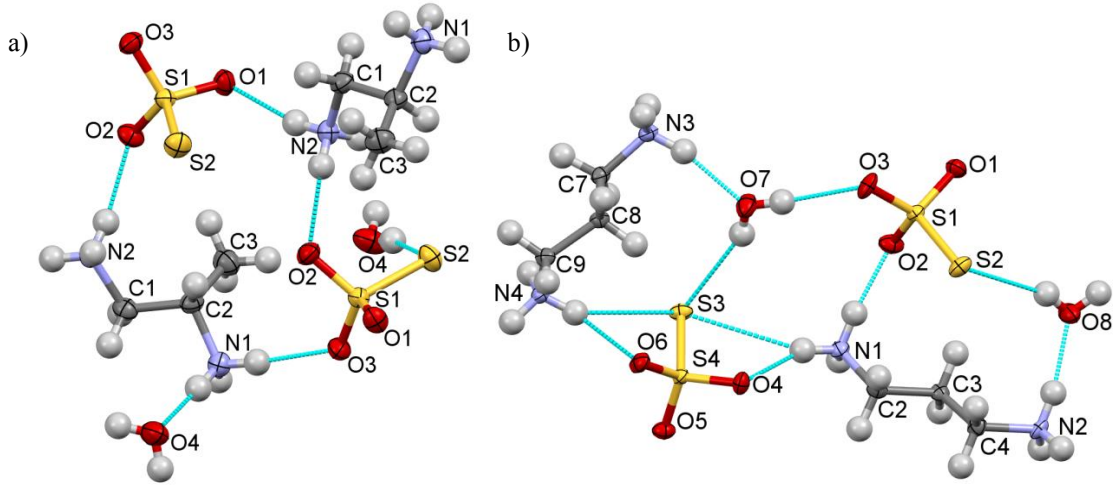


Figure 1. Molecular structures of the a) 1,2-propylenediammonium thiosulfate monohydrate (**1a**) and b) 1,3-propylenediammonium thiosulfate monohydrate (**2**). Ellipsoids drawn at 50% probability level.

1,2-propylenediammonium thiosulfate (**1**) crystallizes as a monohydrate in the orthorhombic system in the non-centrosymmetric space group $P2_12_12_1$. The asymmetric unit of (**1**) consists of one 1,2-propylenediammonium cation, one thiosulfate anion and one molecule of water. The cation has the asymmetry centre at the C2 carbon atom

which is the reason for choosing a non-centrosymmetric space group. By repeating the diffraction experiment, we succeeded in determination both enantiomeric structures: (**1a**) *S*-1,2-propylenodiammonium thiosulfate (a = 8.4086(5) Å; b = 9.7870(5) Å; c = 11.0477(6) Å; V = 909.2(3) Å^3; Z = 4; T = 293(2) K; R_1 = 3.81%, wR2 = 9.04%) and (**1b**) containing cations in the *R* conformation (a = 8.3714(6) Å; b = 9.7607(10) Å; c = 10.9874(12) Å; V = 897.79(15) Å^3; Z = 4; T = 120(2) K; R_1 = 5.12%, wR2 = 12.65%). Electrically charged nitrogen atoms are located in the *anti* position (torsion angle N1-C2-C3-N2 *ca* 160º) in either case. We assume the crude product obtained from racemic 1,2-propylenediamine is composed of equal amounts of two variants of the crystals.

1,3-propylenediammonium thiosulfate (**2**) crystallizes in the monoclinic system in the $P2_1/n$ space group (a = 15.3336(12) Å; b = 8.0524(4) Å; c = 15.3613(9) Å; β = 108.227(7)º; V = 1801.5(2) Å^3; Z = 8; T = 120(2) K; R_1 = 4.63%, wR2 = 11.38%). The asymmetric unit of (**2**) consists of two thiosulfate anions, two NH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_3 dications and one molecule of water. The independent cations adopt significantly different conformation. In one 1,3-propylenediammonium group (charged) nitrogen atoms are located in the antiperiplanar *ap,ap* positions (molecule takes the form of a zig-zag) while in the second cation, one of the torsion angles is synclinal *sc* (Fig. 2). Loss of energy due to creating a less favorable conformation is compensated by the formation of a more stable hydrogen-bonding network in the crystal. In both structures (**1**) and (**2**) hydrogen-bonding network is 3D type and spans the entire crystal.

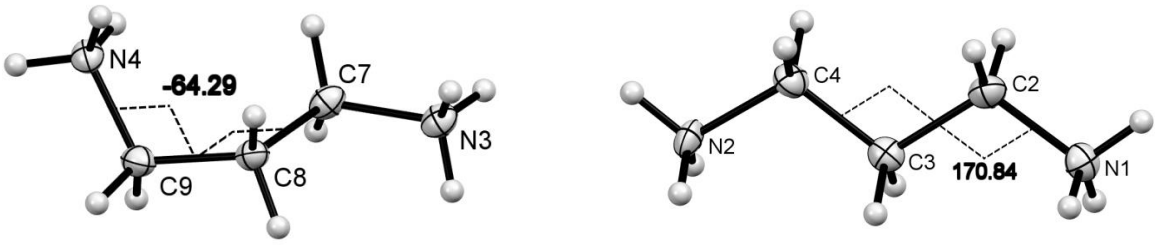


Figure 2. Comparison of the conformation of independent cations in (**2**).

References

[1] Leyten, W., Rettig, S. J., Trotter, J., *Acta Cryst.*, **C44** (1988) 1749–1751.
[2] Yang, Y.-X., Ng, S. W., *Acta Cryst.*, **E67** (2011) o1664.
[3] Jiang, T., Lough, A., Ozin, G. A., Bedard, R. L., *J. Mater. Chem.*, **8** (1998) 733.
[4] Srinivasan, B. R., Naik, A. R., Dhuri, S. N., Nather, C., Bensch, W., *J. Chem. Sci*., **123** (2011) 55–61.
[5] Okuniewski, A., Chojnacki, J., Baranowska, K., Becker, B., *Acta Cryst.*, **C69** (2013) 195.
[6] Srinivasan, B. R., Khandolkar, S. S., Jyai, R. N., Ravikumar. K., Sridhar, B., Natarajan, S., *Spectroch. Acta*, **A102** (2013) 235–241.
[7] a) Dąbrowska, A., Chojnacki, J., 55 Konwerstorium Krystalograficzne, Wrocław, **A-54** (2013) 108. ; b) Dąbrowska, A., Chojnacki, J., "Preparation and X-ray structures of selected aminium thiosulfates", *Z. Kristallogr.*, (2014) accepted.

B-26

BADANIA STRUKTURALNE KOKRYSTALICZNUCH FORM TAUTOMERYCZNYCH 4-AMINO-N-(4,6-DIMETYLOPIRYMID-2-YLO-)-BENZENO-1-SULFONAMIDU

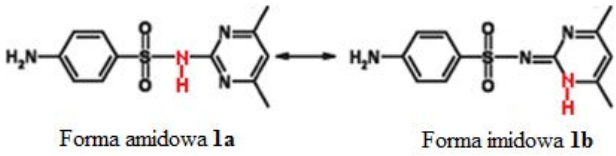
Dorota Pogoda[1], Jan Janczak[2], Veneta Videnova-Adrabińska[1]

[1]Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
[2]Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul .Okólna 2, 50-422 Wrocław

4-amino-N-(4,6-dimetylopirymid-2-ylo-)-benzeno-1-sulfonamid **1** należy do leków sulfonamidowych, wykazujący szerokie spektrum właściwości przeciwbakteryjnych. Z powodu niskiej rozpuszczalności w wodzie stale poszukuje się nowych form chemicznych o korzystniejszych właściwościach fizykochemicznych [1].

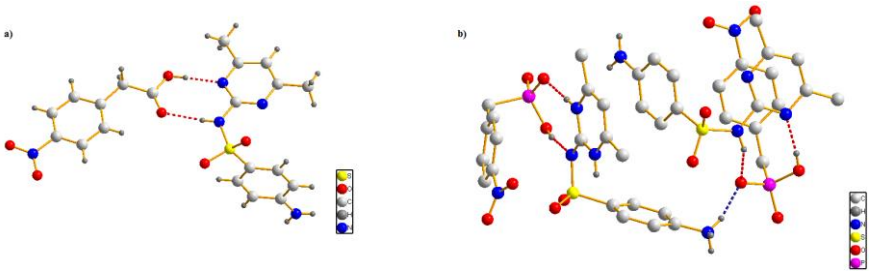
Doskonałym rozwiązaniem modyfikacji parametrów aktywnej substancji jest metoda kokrystalizacji umożliwiająca zmianę zarówno parametrów fizykochemicznych, jak i farmakodynamicznych wyjściowej substancji leczniczej [2].

W strukturach kokrystalicznych cząsteczka 4-amino-N-(4,6-dimetylopirymid-2-ylo)-benzeno-1-sulfonamidu występuje w dwóch formach tautomerycznych (1a oraz 1b) (rys.1) [3].



Rys.1. Formy tautomeryczne 4-amino-N-(4,6-dimetylopirymid-2-ylo-)-benzeno-1-sulfonamidu

Celem prezentacji jest przedstawienie wyników analizy rentgenostrukuralnej dla dwóch farmaceutycznych kokryształów 4-amino-N-(4,6-dimetylopirymid-2-ylo-)-benzeno-1-sulfonamidu w roli API z biologicznie aktywnym kwasem 4-nitrofenylo-octowym **2**, oraz z bakteriostatycznym kwasem 4-nitrofenylofosfonowym **3**. W pierwszym kokrysztale 1 występuje w amidowej formie tautomerycznej (1a). W drugim kokrysztale obserwuje się zarówno występowanie formy amidowej (1a**)** jak i formy amidowej (1b). Obie struktury kokrysztaliczne demonstrują preferencję do tworzenia 8-członowych heterosyntonów z udziałem różnych grup funkcyjnych.



Rys.2.Jednostka asymetryczna kokryształu **2** (a) oraz **3** (b).

Literatura

[1] M. Caira, *Mol. Pharm.*, (2007), 3.
[2] H.Brittain*, J. of Pharm.Sci*., (2013),102.
[3] S.Ghosh, P. Bag, M. Reddy, *Cryst. Growth Des.* (2011), 11.

B-27

BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE POLIMORFICZNEJ FORMY 2-[(5-NITROFURAN-2-YLO)-METYLENO]-HYDRAZOKARBOKSAMIDU

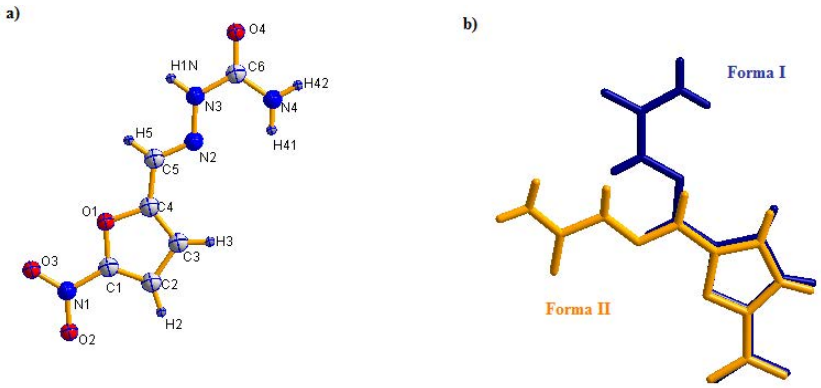
Dorota Pogoda[1], Jan Janczak[2], Veneta Videnova-Adrabińska[1]

[1]Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
[2]Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN,
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

2-[(5-nitrofuran-2-ylo)-metyleno]-hydrazynokarboksamid zaliczany jest do chemioterapeutyków, wykazujący działanie bakteriostatyczne wobec bakteriom Gram-dodatnim oraz Gram-ujemnym. Stosowany jest również w terapii przeciwko prątkom gruźlicy [1]. Dotychczas w literaturze nie jest znana żadna forma polimorficzna 2-[(5-nitrofuran-2-ylo)-metyleno]-hydrazynokarboksamidu.

Zjawisko polimorfizmu jest obecnie ważnym zagadnieniem w przemyśle farmaceutycznym, ponieważ jak wiadomo układ cząsteczek w komórce elementarnej ma istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne danej substancji leczniczej. Stąd też, stale poszukuje się nowych odmian danej substancji aktywnej o różnych parametrach zarówno fizycznych, jak i chemicznych [2].

Celem prezentacji jest przedstawienie wyników analizy rentgenostrukturalnej oraz spektroskopowej dotychczas nieznanej formy polimorficznej 2-[(5-nitrofuran-2-ylo)-metyleno]-hydrazynokarboksamidu.



Rys. 1. a) Struktura molekularna b) formy polimorficzne 2-[(5-nitrofuran-2-ylo)-metyleno]-hydrazynokarboksamidu

Literatura

[1] D. Nardi i współ., *J.Med.Chem,* (1967), 10.
[2] D.Chopra, K.Nagarajan, T.Row, *Cryst.Growth Des*, (2004), 5.

B-28

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND COMPUTATIONAL STUDIES OF 4-NITROBENZYLPHOSPHONIC ACID

Magdalena Wilk[1], Katarzyna N. Jarzembska[2], Jan Janczak[3], Józef Hoffmann[1] and Veneta Videnova-Adrabinska[1]

[1]Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław
[2]Department of Chemistry, University of Warsaw, 1 Pasteura St., 02-093 Warsaw
[3]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław

Over the past few decades, metal phosphonates have attracted a great deal of research interest due to their structural diversity and many potential applications in gas storage [1], heterogeneous catalysis [2], ion exchange [3], proton conductivity [4], corrosion inhibition [5] and sensor devices [6]. In recent years, considerable effort has been put into exploring metal phosphonate cage compounds, as they can exhibit single molecule magnet (SMM) properties [7]. Phosphonate ligands (RPO_3^{2-}) appear to be ideal for stabilizing polymetallic complexes as they possess three donor O atoms and are, in principle, capable of binding up to nine metal centers. Recently, 4-nitrobenzylphosphonic acid had been used to coordinate paramagnetic transition metal ions, which has resulted in the formation of two new high nuclearity cage compounds [8], but the crystal structure of the acid itself has not been determined yet.

In our group, 4-nitrobenzylphosphonic acid (**1a**) has been synthesized and structurally characterized by vibrational spectroscopy (IR and Raman) and single-crystal X-ray diffraction. Additionally, Hirshfeld surface analysis and computational methods have been used to compare the intermolecular interactions in the crystal structures of **1a** and its carboxylic analogue, 4-nitrobenzylcarboxylic acid (**4-NBCA**, CSD refcode SEMTAF) [9]. The crystal structure analysis of **1a** has revealed that the acid molecules are extended into helical chains along the *b* axis using one of the hydrogen bonds established between phosphonic groups. The second (P)O–H···O(P) hydrogen bond cross-links the inversion-related chains to form a thick monolayer with phosphonic groups arranged inwards and aromatic rings outwards. The nitro groups serve to link the neighbouring monolayers by weak C–H···O(N) hydrogen bonds. Computations have confirmed the great contribution of electrostatic interactions for the crystal lattice stability. The cohesive energy, computed for the crystal structure of **1a** exceeds 200 $kJ \cdot mol^{-1}$ in magnitude and is nearly twice as large as that of **4-NBCA**. The calculated cohesive energy values have been further related to the results of thermal analyses.

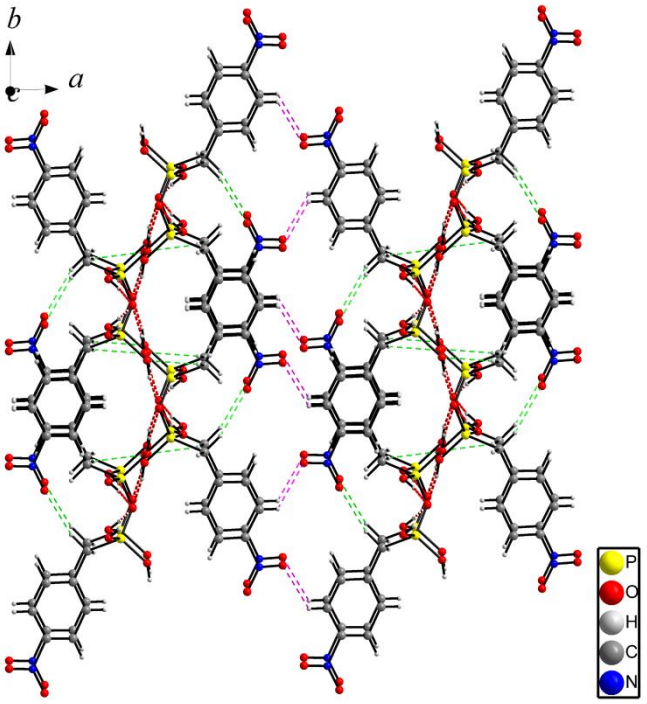


Fig. 1. The three-dimensional packing arrangement of compound **1a**. The hydrogen bonds are drawn as dashed lines.

References

[1] S.R. Miller, G.M. Pearce, P.A. Wright, F. Bonino, S. Chavan, S. Bordiga, I. Margiolaki, N. Guillou, G. Férey, S. Bourrelly, P.L. Liewellyn, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 15967.
[2] S. Kirumakki, S. Samarajeewa, R. Harwell, A. Mukherjee, R.H. Herber, A. Clearfield, *Chem. Commun.*, (2008) 5556.
[3] M. Plabst, L.B. McCusker, T. Bein, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 18112.
[4] J.M. Taylor, R.K. Mah, I.L. Moudrakovski, C.I. Ratcliffe, R. Vaidhyanathan, G.K.H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 14055.
[5] M. Papadaki, K.D. Demadis, *Commun. Inorg. Chem.*, **30** (2009) 89.
[6] R. Fu, S. Hu, X. Wu, *CrystEngComm*, **14** (2012) 5761.
[7] S. Langley, M. Helliwell, R. Sessoli, S.J. Teat, R.E.P. Winpenny, *Dalton Trans.*, (2009) 3102.
[8] J.A. Sheikh, S. Goswami, A. Adhikary, S. Konar, *Inorg. Chem.*, **52** (2013) 4127.
[9] S.J. Grabowski, T.M. Krygowski, G. Häfelinger, G. Ritter, *Acta Cryst. C*, **46** (1990) 428.

B-29

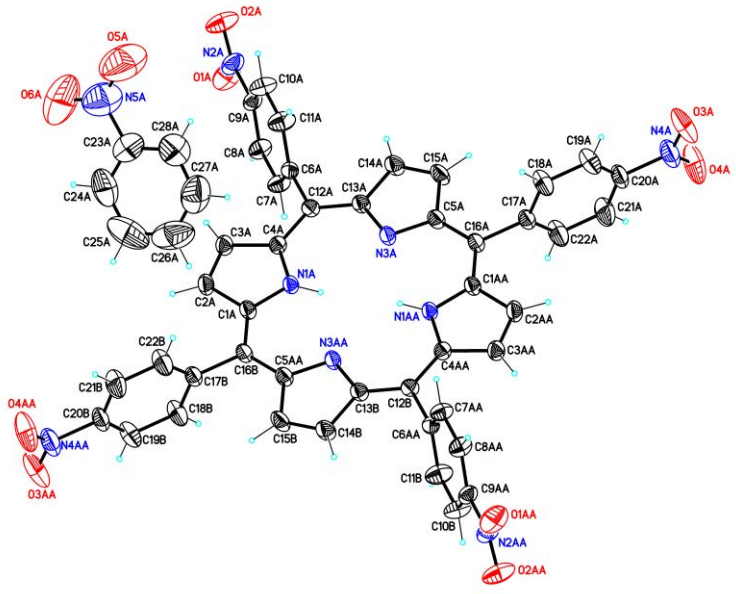
STRUKTURA KRYSTALICZNA NOWEGO ZWIĄZKU CHELATUJĄCEGO

Anna Pyra[1], Elżbieta Gumienna-Kontecka[1], Maksym Seredyuk[2]

[1]*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie14, 50-383 Wrocław*
[2]*Narodowy Uniwersytet im. Tarasa Szewczenki, Wydział Chemii, 01601 Kijów, Ukraina*

Jednym z kierunków rozwoju biologicznej chemii nieorganicznej jest tzw. terapia chelatacyjna, czyli terapia mająca na celu usunięcie nadmiaru jonów metali z organizmu. Leczenie osób cierpiących na zatrucia metalami ciężkimi nie jest łatwe, ze względu na wysokie ryzyko usunięcia z ich organizmów również jonów metali, stanowiących istotną część cząsteczek biologicznie aktywnych, np. enzymów [1]. W związku z powyższym, stale projektowane są nowe ligandy zdolne do wiązania i usuwania toksycznych dla komórek jonów metali ciężkich. Najczęściej są to związki organiczne. Część z nich przechodzi próby kliniczne i jest stosowana w lecznictwie.

Określono strukturę krystaliczną nowego czynnika chelatującego. Ligand ten jest związkiem makrocyklicznym, w skład którego wchodzą naprzemiennie połączone jednostki pirolu i kwasu 4-metylo-benzoesowego (Rys. 1). Analizując strukturę molekularną tego liganda, nie ma wątpliwości, że wnętrze jego pierścienia makrocyklicznego stanowi przestrzeń do wiązania jonów metali.



Rys. 1. Struktura krystaliczna nowego związku chelatującego.

Literatura

[1] E. Gumienna-Kontecka, V. M. Nurchi, A. Szebesczyk, P. Bilska, K. Krzywoszyńska, H. Kozłowski, Z. Anorg. Allg. Chem., 2013, **639**, 1321-1331

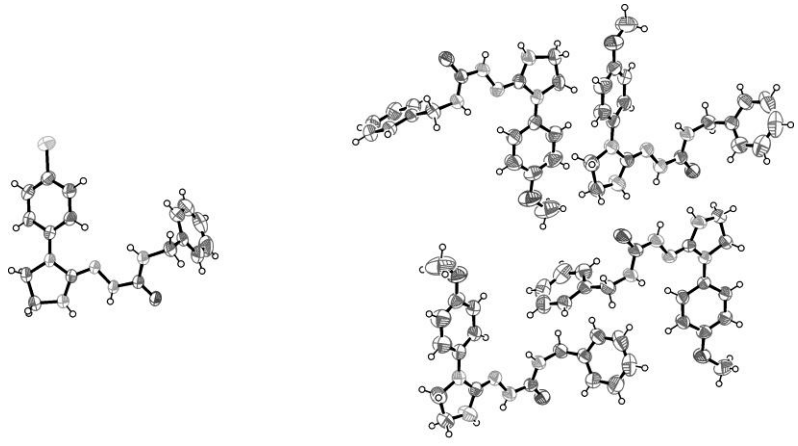
B-30

SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA HYDRAZYNOKARBOKSYAMIDOWYCH POCHODNYCH 2-AMINOIMIDAZOLINY

Waldemar Wysocki[1], Monika Aletańska-Kozak[2], Zbigniew Karczmarzyk[1], Dariusz Matosiuk[2], Zofia Urbańczyk-Lipkowska[3] i Przemysław Kalicki[3]

[1]Instytut Chemii,Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce
[2]Katedra i Zakład Syntezy i Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny, ul. Staszica 6, 20-081 Lublin
[3]Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 02-093 Warszawa

Kontynuując nasze badania nad związkami zawierającymi układ aminoimidazolinowy o potencjalnym działaniu farmakologicznym przedstawiamy syntezę i struktury krystaliczne nowych pochodnych hydrazynokarboksyamidowych: *N*-benzylo-2-[1-(4-chlorofenylo)imidazolidyn-2-ylideno]hydrazynokarboksyamid (**1**) oraz *N*-benzylo-2-[1-(4-metoksyfenylo)imidazolidyn-2-ylideno]hydrazynokarboksyamid (**2**). Związki te otrzymano poddając reakcji odpowiednie 1-arylo-2-hydrazynolideno-imidazolidyny z izocyjanianem benzylu [1]. We wstępnych badaniach farmakologicznych związki te wykazują aktywność przeciwdrobnoustrojową.



(1) (2)

Dane krystalograficzne:

Związek (**1**): $C_{17}H_{18}N_5ClO$, $M_r = 343.81$, układ jednoskośny, $P2_1/c$, $a = 12.9674$ (2), $b = 10.8658$ (2), $c = 11.9044$ (2) Å, $\beta = 91.534$ (1)°, $V = 1676.74$ (5) Å^3, $Z = 4$, $D_x = 1.362$ gcm^{-3}, $\mu = 2.135$ mm^{-1}, *CuKα*, $\lambda = 1.54178$ Å, $T = 296$ (2) K, $R = 0.0373$ dla 2607 refleksów.

Związek (**2**): $C_{18}H_{21}N_5O_2$, $M_r = 376.84$, układ trójskośny, $P\bar{1}$, $a = 10.3317$ (2), $b = 17.0716$ (4), $c = 20.6694$ (5) Å, $\alpha = 81.664$ (1), $\beta = 87.531$ (1), $\gamma = 73.556$ (1)°, $V = 3459.57$ (14) Å^3, $Z = 8$, $D_x = 1.303$ gcm^{-3}, $\mu = 0.718$ mm^{-1}, *CuKα*, $\lambda = 1.54178$ Å, $T = 296$ (2) K, $R = 0.0498$ dla 9411 refleksów.

Literatura

[1] M. Aletańska-Kozak, D. Matosiuk, U. Kosikowska, A. Malm, „Pochodne N-podstawione-2-(1-aryloimidazolidyn-2-ylideno)hydrazynokarboksamidu sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie medyczne”. Zgł. Pat. P 405937.

B-31

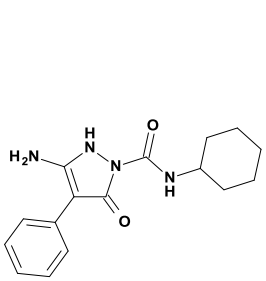
BADANIA STRUKTURALNE *N*-PODSTAWIONYCH- 3-AMINO-4-FENYLO-PIRAZOLONÓW WYKAZUJĄCYCH AKTYWNOŚĆ PRZECIWDROBNOUSTROJOWĄ

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

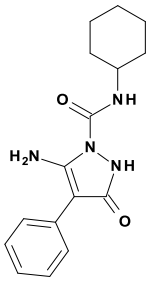
[1] Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce
[2] Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny, ul. Chodźki 4A, 20-093 Lublin
3 Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Pochodne pirazolonu wykazują zróżnicowaną aktywność przeciwdrobnoustrojową. Badania dla *N*-podstawionych-3-amino-4-fenylo-5-hydroksy-1*H*-pirazolo-1-karboksyamidów wykonane na referencyjnych szczepach bakterii Gram-dodatnich i Gram-ujemnych dowiodły efektywność działania w stosunku do *M. luteus* oraz *S. epidermidis* porównywalną z ampicyliną i cefuroksymem [1, 2].

Kontynuując badania nad pochodnymi pirazolonu zaplanowano syntezę nowych *N*-podstawionych-3-amino-4-fenylo-5-hydroksy-1*H*-pirazolo-1-karboksyamidów. W celu otrzymania pochodnej cykloheksylowej zastosowano heterocyklizację 1-(1-cyano-fenylo)acetylo-4-cykloheksylosemicarbazydu w środowisku zasadowym. Spodziewano się otrzymać *N*-cykloheksylo-3-amino-4-fenylo-5-okso-2,5-dihydro-1*H*-pirazolo-1-karboamid (**1**), tymczasem uzyskano izomeryczny związek (**2**). Związki (**1**) i (**2**) różnią się miejscem położenia grupy cykloheksyloamidowej, a ich struktury potwierdzono metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej.



(1)



(2)

Badania rentgenowskie oraz obliczenia teoretyczne (*ab initio* DFT/B3LYP/6-311++G(d,p)) miały na celu identyfikację produktu zaplanowanej reakcji chemicznej oraz określenie równowagi tautomerycznej w aspekcie tautomerii keto/enolo-amino/ iminowej wykazywanej przez analizowany 3-amino-4-fenylo-pirazolon (**2**).

Literatura

[1] M. Pitucha, U. Kosikowska, L. Mazur, A. Malm, *Med. Chem*., **7** (2011) 697.
[2] U. Kosikowska, A. Malm, M. Pitucha, B. Rajtaar, M. Polz-Dacewicz, *Med. Chem. Res*., **23** (2014) 1057.

B-32

INCLUSION COMPLEXES OF ISOPRENALINE WITH MACROCYCLIC HOST CUCURBIT[6]URIL

Oksana Danylyuk[a], Vladimir P. Fedin[b] and Volodymyr Sashuk[a]

[a]Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

[b]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Acad. Lavrentiev. Ave., 600090 Novosibirsk, Russian Federation

The cocrystallization of *Active Pharmaceutical Ingredients* (API) with the macrocyclic host molecules offers the opportunity to manipulate physicochemical properties of the API, reduce side effects and control drug conformation. Such host-guest cocrystallization strategy may lead to the discovery and exploitation of the new multi-component forms of APIs with improved pharmaceutical properties. The macrocycles, effectively used as crystallizing agents with a range of pharmaceutically relevant molecules, include cyclodextrins, calixarenes, resorcinarenes and pyrogalloarenes. More recently, cucurbiturils appeared to be the promising candidates for the solution complexation and cocrystallization with various bioactive guests. Here, we would like to present our results on the cocrystallization of cucurbit[6]uril with a catecholamine drug isoprenaline [1].

Isoprenaline was the first synthetic β-adrenoceptor agonist developed to treat bronchial constriction in patients with asthma or chronic bronchitis. Its use, however, has a number of drawbacks: the side effects include elevated heart rate (tachycardia), hypertension and tremor, and its therapeutic effect is quite short. In the quest of new potentially safe formulations of isoprenaline we explored its ability to form host-guest complexes with cucurbit[6]uril in the presence of magnesium or calcium ions, which are physiologically benevolent. The metal ions affect both the crystallization pathway of cucurbit[6]uril-isoprenaline complexes and supramolecular architecture in the solid state. In the case of magnesium cations the sequential crystallization of metal-free and magnesium containing forms of host-guest complexes was observed, while the use of calcium cations resulted in direct crystallization of calcium-coordinated CB6-isoprenaline complex.

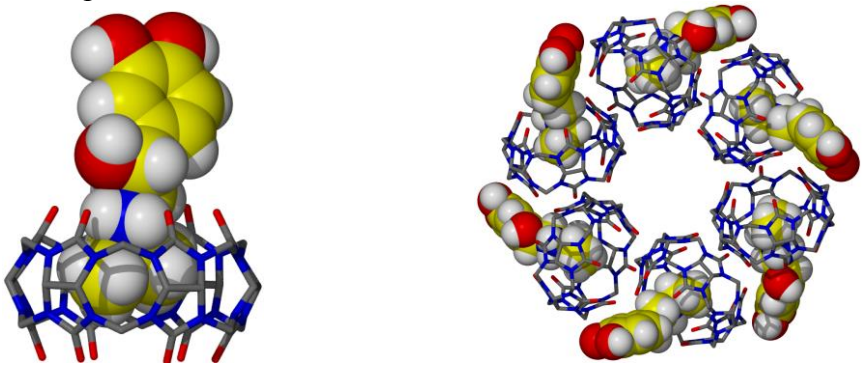


Fig. 1. The cucurbit[6]uril-isoprenaline inclusion complex (left) and corresponding cyclic hexamer (right).

Reference

[1] O. Danylyuk, V. P. Fedin, V. Sashuk, *CrystEngComm,* **15** (2013) 7414.

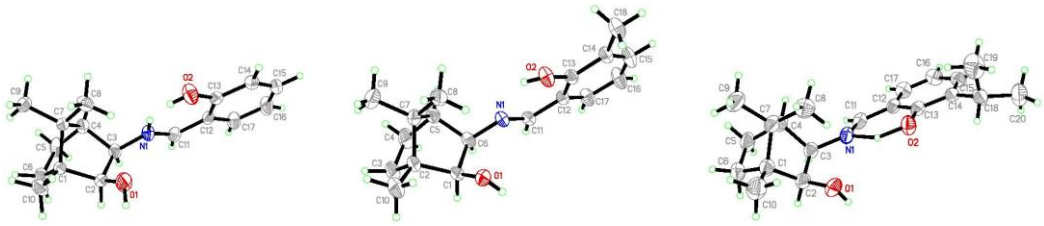
B-33

BADANIA CHIRALNYCH ZASAD SCHIFFA I ICH AKTYWNOŚCI W REGULACJI KINAZY ADENYLANOWEJ

Agnieszka Ludwiczak, Ewelina Błocka, Andrzej Wojtczak

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

Kompleksy $Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_4$ z chiralnymi zasadami Schiffa stały się ważnymi katalizatorami stosowanymi w asymetrycznej syntezie organicznej. W szczególności takie kompleksy były stosowane w asymetrycznej addycji dietylocynku do aldehydów i ketonów [1] czy w enancjoselektywnej cyjanosilylacji różnorodnych substratów [2,3]. Enancjoselektywność katalizowanych procesów silnie zależy od typu zasady Schiffa [4]. Ligandy pochodne terpenów, w tym kamfory (L lub D), są badane ze względu na sztywność szkieletu, zdefiniowaną chiralność oraz wprowadzane efekty steryczne. Zbadano trzy zasady Schiffa, pochodne D-kamfory. Chiralność utworzonego centrum określono jako 3R. Badane związki przebadano jako ligandy w katalizatorach cyjanosilylacji aldehydów [1]. Związki wykazały silną zależność działania od budowy, a najlepsze właściwości katalityczne wykazały kompleksy $Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_4$- eb71.



eb19 eb50 eb71

Stwierdzono zbliżoną geometrię walencyjną i podobną konformację cząsteczek badanych imin. Wykazano także występowanie wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych pomiędzy fenolową grupą OH i grupą iminową z różnym położeniem atomu wodoru w układzie O…H…N, co można wiązać z efektem podstawników w pierścieniu fenolowym.

Podobieństwo rozkładu heteroatomów w badanych związkach oraz ATP skłoniło nas do zbadania ich wpływu na aktywność kinazy adenylanowej z *Aquifex aeolicus* oraz *Bacillus stearothermophilus*. Badane związki wykazały 40-60 % aktywację kinaz.

Literatura

[1] Błocka, E., Jaworska, M., Kozakiewicz, A., Wełniak, M. & Wojtczak, A. (2010). *Tetrahedron: Asymmetry,* **21**, 571–577**.**
[2] Hayashi, M.; Miyamoto, Y.; Inoue, T.; Oguni, N. *J. Org. Chem*. 1993, 58, 1515–1522.
[3] E. Błocka, M.J. Bosiak, M. Wełniak, A. Ludwiczak, A. Wojtczak, *Tetrahedron: Asymmetry* 25 (2014) 554–562.
[4] Li, Y.; He, B.; Qin, B.; Feng, X.; Zhang, G. J. Org. Chem. 2004, 69, 7910–7913.

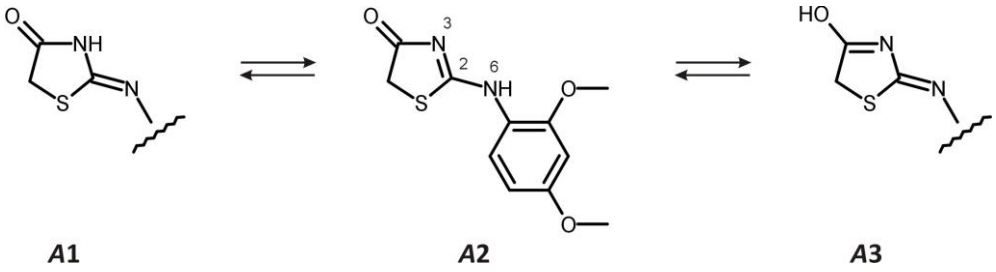
B-34

BADANIA STRUKTURY ORAZ GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ 2-[(2,4-DIMETOKSYFENYLO)AMINO]-1,3-TIAZOL-4(*5H*)-ONU

Marcin Kowiel[1], Anita M. Owczarzak[2], Maciej Kubicki[2], Volodymyr Horishny[3], Roman Lesyk[3], Andrzej K. Gzella[1]

[1]*Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań*
[2]*Wydział Chemii, Uniwersytet im. A Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań,*
[3]*Katedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina*

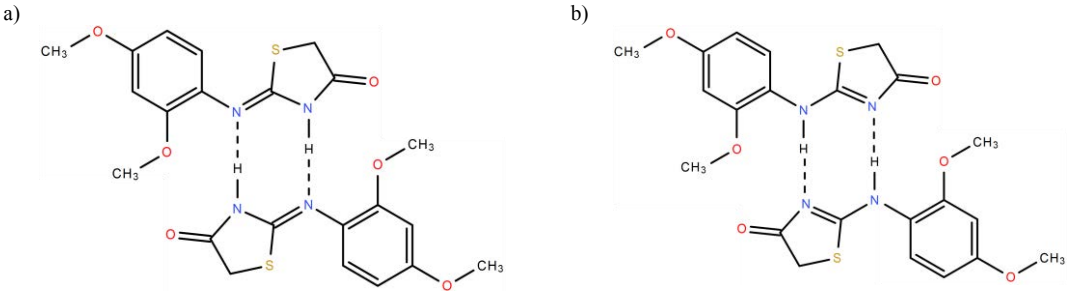
Niniejsze komunikat stanowi fragment zakrojonych na szerszą skalę prac poświęconych badaniu zjawiska tautomerii protonowej, głównie aminowo-iminowej (Rys. 1), w nowo opracowanej aktywnej farmakologicznie grupie pochodnych 2-aryloamino(imino)-1,3-tiazol-4(*5H*)-onu. Podejmowane wysiłki obejmują badania strukturalne i spektroskopowe w fazie stałej i ciekłej wsparte obliczeniami DFT oraz DT-DFT.



Rysunek 1. Struktury tautomeryczne związku (**1**)

Podstawowym celem prezentowanej pracy jest aspekt poznawczy zjawiska tautomerii protonowej aminowo-iminowej w cząsteczce 2-[(2,4-dimetoksyfenylo)-amino]-1,3-tiazol-4(*5H*)-onu (**1**).

Badania strukturalne przeprowadzone dla związku (**1**) metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich w temperaturze 130 K, wykazały, iż posiada on w krysztale formę tautomeryczną z egzocyklicznym atomem azotu o charakterze aminowym oraz grupą karbonylo-iminową w pierścieniu heterocyklicznym (postać ***A*2**, Rys. 1). Jednoznacznego rozstrzygnięcia dokonano na podstawie lokalizacji atomu wodoru w pozycji N6 oraz analizy długości wiązań C2–N3 i C2–N6. Występujące w krysztale wiązania wodorowe, często potwierdzające wnioski odnoszące się do tautomerii protonowej aminowo-iminowej, w tym przypadku raczej utrudniały dokonanie takiego rozstrzygnięcia ponieważ obserwowane wiązania wodorowe N6–H6··N3^{i} pomiędzy grupami amidynowymi, które łączą cząsteczki w dimery, wzmacniają efekt rezonansu w cząsteczkach (Rys. 2).



Rysunek 2. Związek (**1**) w postaci dimeru utworzonego a) przez struktury tautomeryczne A1, b) przez struktury tautomeryczne A2

Uzyskany model cząsteczki nie pozwala – co należy wyraźnie podkreślić - na jednoznaczne odrzucenie hipotezy o obecności w krysztale, obok wspomnianej postaci tautomerycznej ***A*2**, również postaci ***A*1** z grupą amidową drugorzędową w pierścieniu heterocyklicznym. W celu jednoznacznego rozstrzygnięcia nierozwiązanego według nas problemu przeprowadzono dla związku (**1**) pomiar dyfraktometryczny wysokorozdzielczy (d = 0.45 Å) w temperaturze 95 K i udokładniono strukturę multipolowo przy pomocy formalizmu Hansena-Coppensa [1] z użyciem programu Mopro [2]. W celu lepszego opisu gęstości elektronowej dla atomu siarki zastosowano anharmoniczny model drgań atomu.

Literatura

[1] N.K. Hansen, P. Coppens, Acta Cryst. A**34** (1978), 909
[2] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte. *J. Appl. Cryst.* **38** (2005) 38-54.

B-35

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE, CONFORMATIONAL, SPECTROSCOPIC, THERMAL PROPERTIES AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF MUPIROCIN

J. Bojarska[a], W. Maniukiewicz[a], A. Fruziński[a], M. Jędrzejczyk[a], J. Wojciechowski[a], H. Krawczyk[b], K. Kafarska[a]

[a]*Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology,*
[b] *Institute of Organic Chemistry, Łódź University of Technology,*
Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland

Mupirocin (pseudomonic acid A), (9-[(E)-4-[(2*S*,3*R*,4*R*,5*S*)-3,4-dihydroxy-5-[[(2*S*,3*S*)-3-[(2*S*,3*S*)-3-hydroxybutan-2-yl]oxiran-2-yl]methyl]oxan-2-yl]-3-methylbut-2-enoyl] oxynonanoic acid), is extensively used worldwide as naturally occurring polyketide antibiotic, inhibitor of Gram-positive bacterial and mycoplasmal pathogens, produced by the Gram-negative soil bacterium *Pseudomonas fluorescens* NCIMB 10586. Noteworthy, in 1887 Garre found that the fermentation broth of *Pseudomonas fluorescens* has antimicrobial activity [1] but only in the late 1960s Fuller *et al.* determined that pseudomonic acids are responsible for the bioactivity [2]. Mupirocin was introduced into clinical practice in 1985 [3]. It is a topical antibiotic, which has a unique action. It targets bacterial *Ile*-tRNA synthase competitively inhibiting the formation of *Ile*-tRNA, and ultimately blocking protein synthesis [4]. The epoxide side chain of mupirocin is structurally similar to that of *Ile* and can bind to the *Ile*-specific binding pocket of *Ile*-tRNA synthetase, an enzyme that normally promotes the conversion of *Ile* and tRNA to *Ile*-tRNA. Mupirocin-mediated inhibition of *Ile*-tRNA synthetase impedes protein and RNA synthesis, ultimately leading to bacterial death [5]. Mupirocin is used clinically for the treatment of bacterial skin infections and as a means of controlling *Staphylococcus aureus*, particularly *Methicillin-resistant Staphylococcus* (*MRSA),* a bacterium responsible for several difficult-to-treat infections in humans, when other antibiotics are ineffective [6,7] and also in prevention of surgical site infections, and eradication of *Staphylococcus aureus* carriage. It exhibits good activity against Gram-positive bacteria and *in vitro* activity against some Gram-negative organisms, such as *Haemophilus* and *Neisseria* spp., *Legionella* and against mycoplasma [8]. Mupirocin is currently the world's most widely used topical antibiotic for the control of MRSA. Moreover, mupirocin is the only clinically available Aminoacyl-tRNA synthetases (AaRS) inhibitor approved by the US Food and Drug Administration to this date, and therefore acts as the paradigm for the prospective clinical development and deployment of future AaRS inhibitors [9].

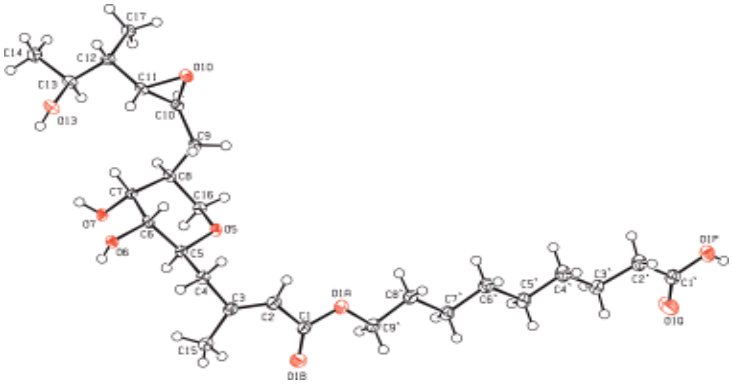


Fig. 1. Molecular structure of mupirocin. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level. Hydrogen atoms are drawn as spheres of arbitrary radii.

B-35

The main scientific goal of the present study was to determine the crystal structure of mupirocin and to describe its structural features in details. The characterisations of the grown crystals were made using spectroscopic (FT-IR, ^{1}H and ^{13}C NMR) and thermal investigation (TG-DTG) studies along with the theoretical calculations by means of conformational search and Hirshfeld surface (HS) analysis.

The crystal structure of mupirocin was determined from single-crystal X-ray diffraction data at low temperature (100 K). The compound crystallizes in the monoclinic system with *non*-centrosymmetric space group $P2_1$, with unit cell dimensions a = 12.4844(5), b = 5.0313(2), c = 21.5251(9) Å and β = 101.730(2)^{o}, Z = 2. The mupirocin molecules associate in dimers in head-to-tail motif through strong O-H$\cdots$O hydrogen bonds packed in the parallel arrangement along crystallographic axis b. Additionally, relatively weak C-H$\cdots$O and C-H$\cdots\pi$ interactions form 3-D hydrogen bond framework. From the Hirshfeld surfaces and 2-D fingerprint analysis it was found that the subtle interactions, such as H$\cdots$H, associating two-thirds of the all intercontacts, provide extra stabilization in addition to the presence of the mentioned above strong hydrogen bonds. The electrostatic potential mapped over the Hirshfeld surface visualises electrostatic complementarities in the crystal packing. Results of X-ray diffraction and Monte Carlo methods reveal two conformations of *n*-alkyl chain of mupirocin, extended in the single-crystal and folded in the liquid state. A detailed interpretation of the FT-IR and NMR spectra were also reported. The TG and DTG results indicated that mupirocin is stable up to 210°C .

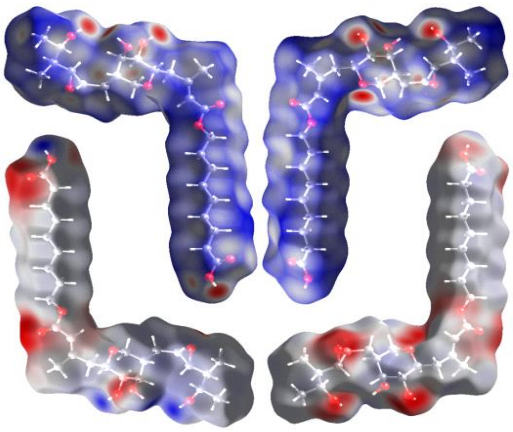


Fig. 2. Upper: Molecular HS of mupirocin mapped with d_{norm} (front and back views of the molecule). Below: Electrostatic potential of mupirocin mapped on its HS. Values of the electrostatic potential are plotted from -0.076 a.u. (positive electrostatic potential - blue colour) to 0.212 a.u. (negative electrostatic potential - red).

Detailed discussion of the results will be presented at the conference.

References

[1] A. Badder, C. Garre, Corresp.-Bl, Schweiz. Aerzte 17 (1887) 385.
[2] A.T., Fuller, G. Mellows, M. Woodford, Banks G.T., Barrow K.D., Chain E.B. Nature 2 (1971) 416-417.
[3] B. Slocombe, C. Perry, J. Hosp. Infect. 19 (1991) 19-25.
[4] J. Hughes, G. Mellows, Biochem. J. 179 (1978) 305-318.
[5] R. Gurne, C.M. Thomas, Appl. Microbiol. Biotechnol. 90 (2011)11–21.
[6] B.D. Cookson, J. Antimicrob. Chemother. 41 (1998) 11.
[7] S.M. Cooper, R.J. Cox, J. Crosby, M.P. Crump, J. Hothersall, W. Laosripaiboon, T.J. Simpson, C.M. Thomas, Chem. Commun. (2005) 1179-1181.
[8] R. Sutherland, R.J. Boon, K.E. Griffin, P.J. Masters, A.R. White,. Antimicrob. Agents Chemother. 27 (1985) 495– 498.
[9] S.F. Ataide, M. Ibba, Small molecules: ACS Chem. Biol. 1 (2006), 285–297.

B-36

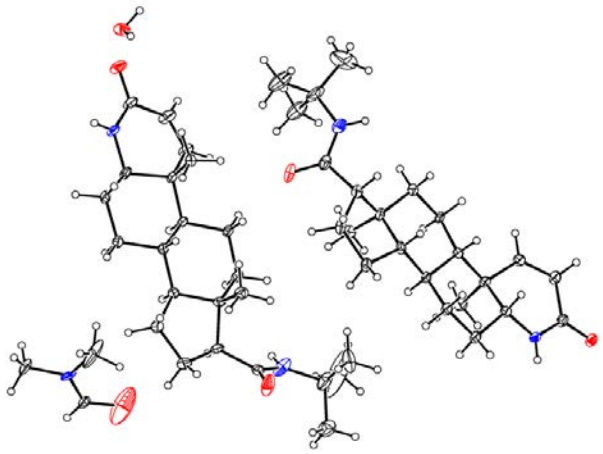
NOVEL PSEUDOPOLYMORPH OF FINASTERIDE, $C_{23}H_{36}N_2O_2 \cdot 0.5DMF \cdot 0.5H_2O$

J. Bojarska, W. Maniukiewicz, A. Fruziński, L. Sieroń

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

The finasteride [*N*-(1,1-di-methylethyl)-3-oxo-4-aza-5*α*-androst-1-ene-17*β*-carboxamide] is an aza-steroid, that is sold on the market under the trade names *Propecia* or *Proscar* and used to treat male pattern hair loss or in the treatment of benign prostate hypertrophy, respectively [1]. In literature finasteride has been reported as two polymorphs and ten solvates [2-5]. The crystal structure of finasteride *N,N*-dimethylformamide solvate hemihydrate, a new member of family of finasteride pseudopolymorphs, is reported here.

Crystallographic data were recordered on the Bruker SMART APEXII CCD diffractometer using Cu-K_α radiation. The structure was solved by direct methods using SHELXS97 [6] and all of the non-hydrogen atoms were refined anisotropically by full-matrix least-squares on F^2 using SHELXL97 [6]. The title compound crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with a = 8.1100(10), b = 17.8567(3), c = 35.8907(5) Å, V = 5197.61(10) Å^3, with two finasteride molecules in the asymmetric unit. The conformation of both molecules is nearly identical. The host molecules are arranged in a "head-to-head and tail-to-tail" network type and are connected by strong intermolecular N-H···O and O-H···O hydrogen bond, forming $R^2_2(8)$ motif, using Etter & Bernstein`s graph set notation [7], running along the *b*-axis. Additionally, intermolecular host-host and host-guest C-H···O hydrogen bonds form three-dimensional hydrogen bond network giving stability to the crystal packing.



The molecular structure of the title compound, showing the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

Detailed discussion of the structural features of the title compound will be presented at the conference. Moreover, comparison with the previously reported finasteride structures will be also provided.

B-36

References
[1] N. Schultheiss, J.P. Smit, J.A. Hanko, Eur. *J. of Pharm. Sciences*, **38** (2009) 498.
[2] J.M. Badu, Y.R. Kumar, K. Yvas, *et al., Acta Cryst.* C**55** (1999) 105.
[3] J.W. Mokrzycki, I. Wawer, A. Gryszkiewicz*, et al., Steroids* **67** (2002) 621.
[4] I. Wawrzycka, K. Stępniak, S. Matyjaszczyk, *et al., J. Mol. Struct.,* **474** (1999) 157.
[5] R.M. Wenslow, M.W. Baum, R.G. Ball, *et al*., *J. Pharm. Sci.* **89** (2000) 1271.
[6] G.M. Sheldrick, *SHELXS97, SHELXL97*, University of Gottingen, Germany (1997).
[7] M.C. Etter, J.C. MacDonald, & J. Bernstein, *Acta Cryst.*B**46** (1990) 256.

B-37

ISOSTRUCTURALITY IN FINASTERIDE POLYMORPHS AND SOLVATES

J. Bojarska[a], M. Kowiel[b], W. Maniukiewicz[a]

[a]Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łodź, Poland,
[b]Department of Organic Chemistry, Poznań University of Medical Sciences, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

Finasteride, a synthetic 4-aza-steroid, is a drug used in prevention of prostate cancer (1). Review of the scientific literature (2,3) has shown that this drug exists in two anhydrous polymorphs which have been structurally characterized by single crystal X-ray diffraction. The form I was found to crystallize in an orthorhombic while form II in the monoclinic crystal system respectively. Moreover, a number of finasteride solvates structures have also been characterized, these include – acetic acid solvate, p-dioxane solvate hemihydrate, isopropanol solvate hemihydrate, hemihydrate, tetrahydrofuran solvate hemihydrate, ethyl acetate clathrate monohydrate (1-4). Most of the listed above possesing very similar unit cell dimensions and crystal packing. The main objective of this work was to study isostructurality of known finasteride forms, since the degree of similarity between crystal structures is valuable issue in terms of structure-property relationship, in the crystal engineering or in the crystal structure prediction (5).

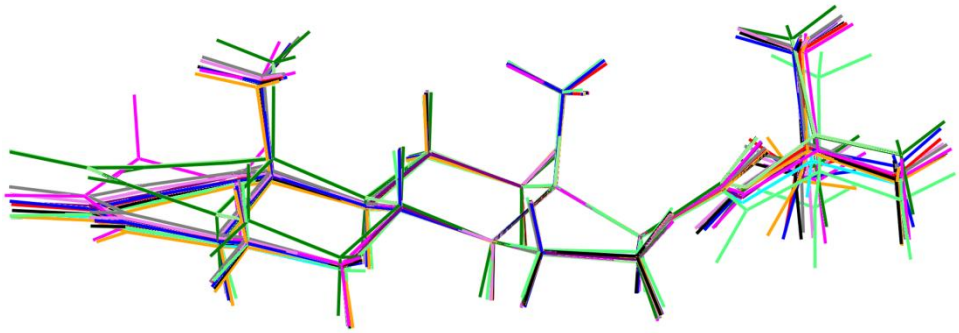


Fig. 1. Overlay plot of all known finasteride structures.

The isostructurality was calculated using the *SimMK* program (6). Our approach to the calculation of isostructurality index is different and can be an alternative to proposed by Fábián and Kálmán (7). The *SimMK* program is capable for molecule-molecule and crystal-crystal similarity calculations and uses a new similarity index *I* defined as :

$$I = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{k} \max\left(1 - \frac{d_i^2}{r_i^2}; 0\right) \times 100\%$$

where d_i - distance between centres of corresponding atoms; r_i - sum of van der Waals radii of corresponding atoms; n - max(number of atoms in the first compound, number of atoms in the second compound); k - number of pairs.

The index obtain values between zero and one and is dependent on distance sum of matched atoms. The square of atom distance is bounded by square of sum of van der Waals radii of atom pair and decrease from *1/k* to *0*. Each pair is equivalent so that it is easy to consider more molecules during calculation. Moreover heavier atoms are more important because they have longer van der Waals radii. When different number of molecules is taken, based on index I it is possible to define three parameters: I_a, I_a^{max} and index I_c. Parameter I_a can is calculated when only asymmetric part of the unit cell is considered. Function I_a^{max} is then a theoretical limit for the index I_a. When n_1 is number of atoms in the first compound and n_2 is number of atoms in the second compound then from definition $n=max(n_1,n_2)$, k is number of pairs then function I_a is maximally equal:

$$I_a^{\max} = \frac{k}{n} \times 100\%.$$

Function I_c is crystal structure similarity index when all molecules inside 2x2x2 unit cell region are considered. To be able to use the measure I it is necessary to find best matching of atoms. A program must optimize the relative position of two compounds considering all possible rotation-translation matrixes S.

$$I_{opt} = \max_S I(S)$$

In sum, almost all finasteride structures, crystallizing in the space group $P2_12_12_1$, show very high degree of similarity (>85%). Packing motifs of all analyzed structures are identical (Fig. 2).

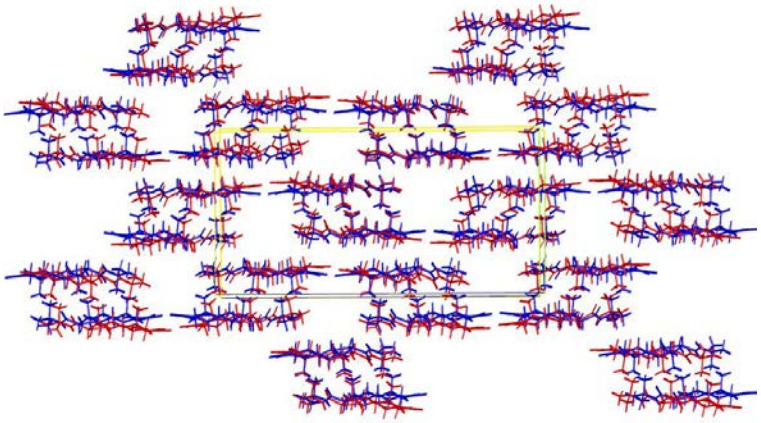


Fig. 2. Projection of the packing motif of finasteride hemihydrate (red) and DMF solvate hemihydrate (blue).

Detailed discussion will be presented at the conference.

References

[1] Othman, A., Evans, J. S. O., Evans, I. R., Harris, R. K., Hodgkinson, P. (2007). J.Pharm.Sci., **96**, 1380.

[2] Wenslow, R. M., Baum, M. W., Ball, R. G., McCauley, J. A., Varsolona, R. J. (2000). J. Pharm. Sci. **89**(10), 1271.

[3] Wawrzycka, I., Stępniak, K., Matyjaszczyk, S., Kozioł, A. E., Lis, T., Abboud, K. A. (1999) J. Mol. Struct., **474**, 157.

[4] Schultheiss, N., Smit, J. P., Hanko, J. A. (2009). Eur. J. of Pharm. Sciences, **38**, 498-503.

[5] Price, S.L. In Encyclopedia of Supramol. Chemistry; Atwood, J. L., Steed, J. W., Eds.; M. Dekker: N. York (2004) 71.

[6] M. Kowiel, SIMMK: A pr. for quant. description of crystal structure similarity. 53rd Crystallogr. Meeting, B73 (2011).

[7] Fábián, L. & Kálmán, A. (1999). Acta Cryst. B55, 1099–1108

B-38

NANOCRYSTALLINE ZrO_2 POWDERS *via* AQUEOUS COMBUSTION SYNTHESIS

I. Dobrosz-Gómez[1a], M. A. Gómez-García[1b], J. Bojarska[2], M. Kozanecki[2], J. M. Rynkowski[2]

[1]Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías. Laboratorio de Intensificación de Procesos y Sistemas Híbridos. [a]Departamento de Física y Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, [b]Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales. Campus Palogrande, Cra 27 64 – 60, Apartado Aéreo 127, Manizales, Caldas, Colombia
[2]Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116, Poland,
[3]Department of Molecular Physics, Łódź University of Technology, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116, Poland

Nanocrystalline ZrO_2 is one of the most important ceramic material, shock- and corrosion-resistant, with wide variety of potential applications such as a structural and bio-material, solid-state electrolyte, gas sensor and thermal barrier coating [1]. It also attracts a great attention as a catalyst or as a support for metal/oxide catalysts of red–ox [2] and acid–base [3] reactions. Furthermore, the application of the nanosized metastable tetragonal ZrO_2 particles, as a dispersed phase in ceramic materials, leads to the increase in their fracture toughness, strength and hardness [4].

Here, the combustion synthesis of nanocrystalline ZrO_2 powders using glycine as a fuel and zirconyl nitrate as an oxidizer is reported. The study is focused on the effect of: fuel to oxidant molar ratio on the properties (such as: specific surface area, crystalline structure, crystallite size, extent and nature of agglomerates) of ZrO_2; sample morphology on tetragonal ZrO_2 stabilization and calcination temperature on the microstructural evolution of ZrO_2 powders. In this aim, the synthesized powders have been characterized by: TGA, SEM-EDS, XRD, FTIR and Raman Spectroscopy. The thermodynamic modeling of combustion reaction was carried out in order to study the role of the fuel to oxidant molar ratio on the heat of combustion, theoretical combustion temperature, number of moles of gases evolved in the reaction and the nature of combustion process.

In summary, nanocrystalline ZrO_2 powders have been successfully synthesized by aqueous combustion using glycine (Gly) as a fuel and zirconyl nitrate (ZN) as an oxidizer. Thermodynamic modeling of the combustion reaction shows that the increase in Gly:ZN molar ratio leads to the increase in theoretical combustion temperature, heat of combustion and the amount of produced gases. The powder properties were correlated with the nature of combustion and results of thermodynamic modeling. The increase in Gly:ZN molar ratio let to increase in agglomeration tendency and decrease in degree of samples uniformity, slight increase in the powders crystallite size and decrease in their specific surface area. The presence of hard agglomerates suppresses the volume expansion, stabilizing the tetragonal ZrO_2. The increase in calcination temperature let to obtain more agglomerated, compact and less uniform powders. Nanocrystalline nature of the ZrO_2 is the reason of formation of bigger crystallites, the

increase in the relative amount of monoclinic phase and sample sintering after calcination at high temperature. The highest measured specific surface area of ZrO_2 was 45.8 $m^2.g^{-1}$, obtained using fuel-lean precursor.

Detailed discussion will be presented at the conference.

References

[1] M. M. Rashad, H.M. Baioumy. *J. Mater. Process. Tech*. 195 (2008) 178.
[2] I. Dobrosz-Gómez, I. Kocemba, J.M. Rynkowski, *Appl. Catal. B: Environ*., 83, (2008) 240.
[3] Y. Li, D. He, Q. Zhu, X. Zhang, B. Xu., *J. Catal.* 221(2) (2004) 584.
[4] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C.J. Muddle, *J. Am. Ceram. Soc*. 83, (2000) 461.

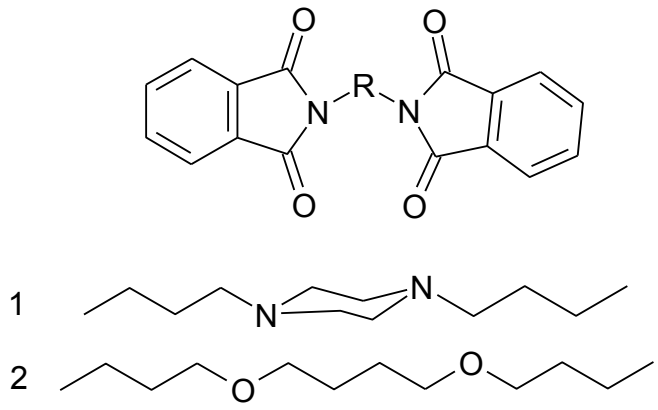
B-39

POCHODNE FTALIMIDU DZIAŁAJĄCE PRZECIWRAKOWO

Adam Truchlewski[1], Marta Szumilak[2], Marta Ludwiczak[1], Andrzej Olczak[1], Małgorzata Szczesio[1]

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

Wysoka śmiertelność wywołana chorobami nowotworowymi zmusza do ciągłych poszukiwań nowych preparatów stosowanych w leczeniu. Interkalatory stanowią istotną grupę związków w poszukiwaniu nowych potencjalnych leków przeciwrakowych. Określono struktury dwóch nowych pochodnych ftalimidu *[Schemat]*. Parametry komórki: związek **1** – grupa przestrzenna P1 5,4930(5), 8,4029(8), 12,4350(11), 78,377(2), 78,566(2), 88,595(2); związek **2** – grupa przestrzenna $P2_1/n$, 7,0501(4), 4,5328(3), 35,031(2), 93,376(2). Synteza tych związków była przeprowadzona w Uniwersytecie Medycznym w Łodzi *[1]*. W określonych przez nas i analogicznych (znajdujących się w CSD *[2]*) strukturach krystalicznych zaobserwowaliśmy występowanie stackingu π-π.



Schemat: Wzór strukturalny pochodnych ftalimidu

Literatura

[1] M. Szumilak, A. Szulawska-Mroczek, K. Koprowska,M. Stasiak, W. Lewgowd, A. Stanczak, M. Czyz, Eur. J. Med. Chem. 2010, 45, 5744–5751.
[2] F. H. Allen (2002). Acta Cryst. B58, 380-388.

B-40

LOW-TEMPERATURE AND HIGH-PRESSURE STUDIES OF α-D-MANNOSE

Anna Jenczak, Ewa Patyk, Andrzej Katrusiak

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

D-Mannose plays an important role in proper functioning of a human organism and shows many useful properties, just to mention antiviral, antiparasitic, and antifungal activity. Similarly to other carbohydrates [1], significant number of OH groups makes it a good subject of study to analyse influence of extreme conditions on H-bond pattern.

The crystal structure of α-D-mannopyranose was reported to be of orthorhombic system, space group $P2_12_12_1$ with $Z'=2$ [2]. In contrast to D-ribose, which also crystallizes with more than one molecule in the asymmetric part of the unit cell [3], α-D-mannose proofed to crystallize easily, yielding good quality plate crystals. Therefore we have decided to investigate the influence of low temperature and high pressure on its crystals, as an example of carbohydrate with $Z'>1$.

We have obtained good quality plate crystals of α-D-mannopyranose of its methanol:ethanol (vol. 4:1) solution and measured them in 150-295 K temperature range. In the next step we have loaded the crystal into modified Merrill-Bassett Diamond-Anvil Cell (DAC) [4] and compressed it up to 3.00 GPa. The observed pressure and temperature induced changes in the crystals of α-D-mannose, such as for example unit-cell parameters and volume will be presented.

This study was supported by the TEAM grant No. 2009-4/6 from the Foundation for Polish Science.

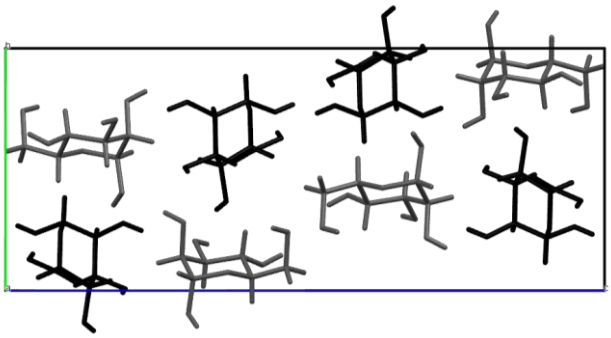


Fig. 1. Crystal structure of α-D-mannopyranose shown along direction [100], with one asymmetric molecule marked in black and the other in grey.

References

[1] E. Patyk, J. Skumiel, M. Podsiadlo, A. Katrusiak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** (2012) 2146.
[2] F. Longchambon, D. Avenel, A. Neuman, *Acta Cryst.* **B32** (1976) 1822.
[3] D. Šišak, L. B. McCusker, G. Zandomeneghi, B. H. Meier, D. Bläser, R. Boese, W.B. Scheizer, R. Gilmour, J.D. Dunitz, *Angew. Chem. Int. Ed*., **49** (2010) 4503.
[4] L. Merrill, W. A Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290.

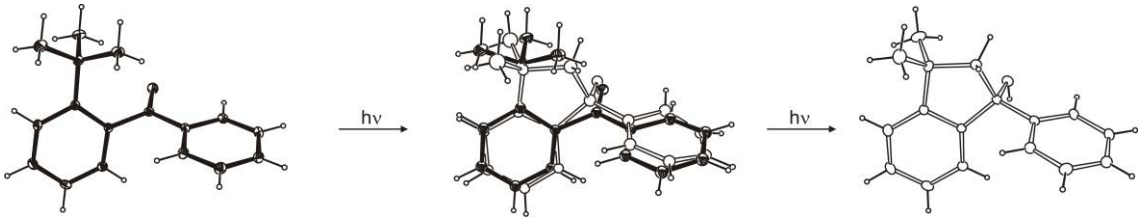
B-41

FOTOINDUKOWANE TRANSFORMACJE STRUKTURALNE W KRYSZTAŁACH W WARUNKACH WYSOKICH CIŚNIEŃ

Julia Bąkowicz i Ilona Turowska-Tyrk

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

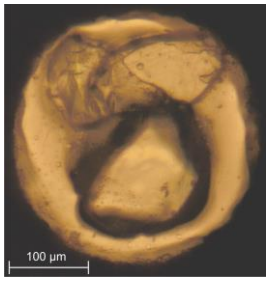
Celem niniejszych badań jest poznanie i zrozumienie drogi transformacji strukturalnych, będących wynikiem reakcji fotocyklizacji zachodzącej w kryształach 2-*tert*-butylofenylofenylometanonu (**1**) (Rys. 1) w warunkach normalnego i wysokiego ciśnienia oraz uzyskanie odpowiedzi jak dalece ciśnienie może wpływać na fotoreaktywność związku oraz zmiany strukturalne powodowane przez reakcje fotochemiczne.



Rys. 1. Schemat reakcji fotocyklizacji związku **1** w krysztale w warunkach wysokiego ciśnienia (0.55 GPa). Elipsoidy przemieszczenia narysowane na 20% poziomie prawdopodobieństwa. Układ rombowy, Pbca, Z = 8.

Tego typu badania wymagają wyznaczenia wysokociśnieniowych struktur kryształów czystych składników oraz wielu struktur kryształów częściowo przereagowanych, charakteryzujących się nieporządkiem substrat-produkt.

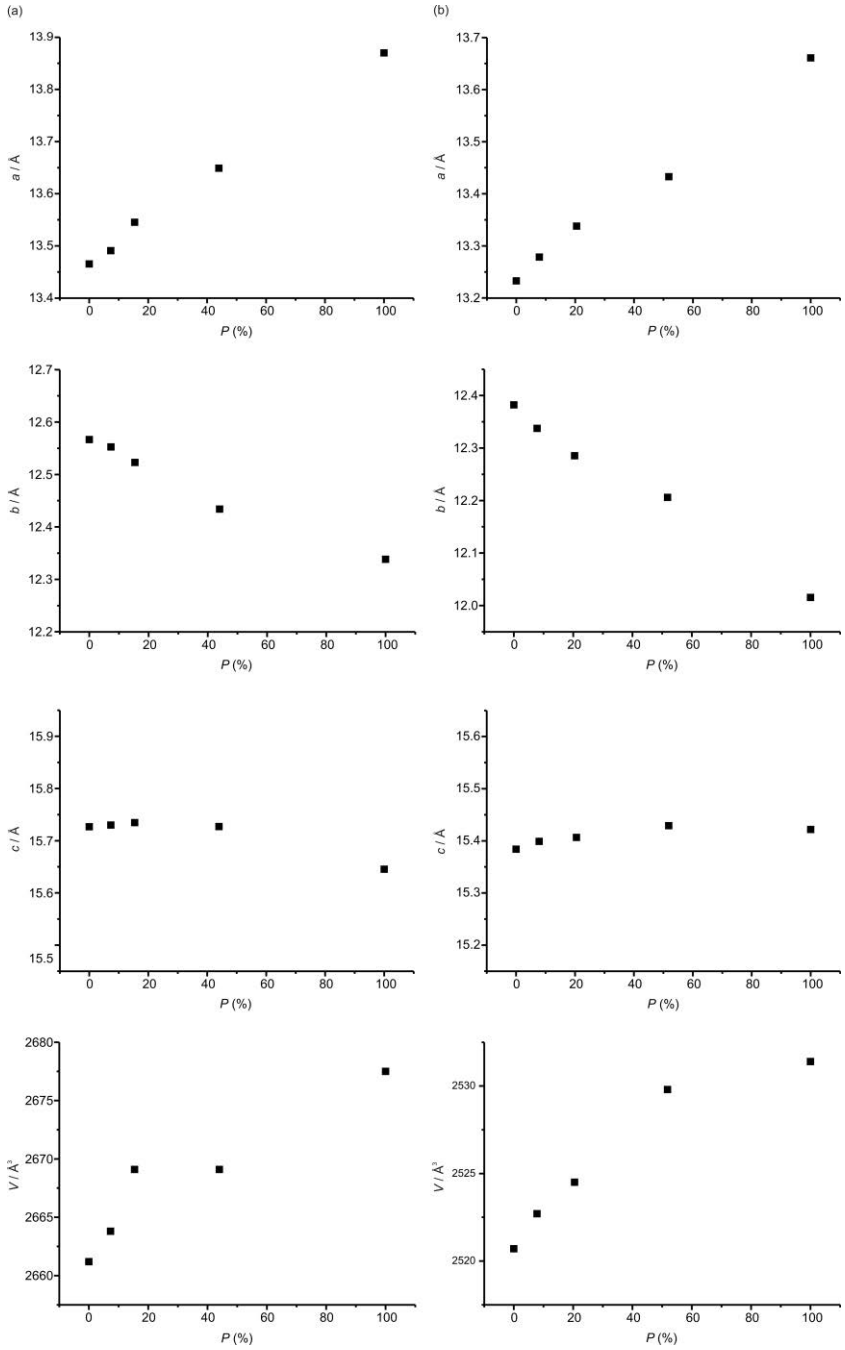
Nasze badania zostały przeprowadzone w ciśnieniu 0.1 MPa, 0.55 GPa, 1.27 GPa i 1.50 GPa. Kryształy zamknięte były w wysokociśnieniowej komorze Boehler-Almax (Rys.2). Wartość ciśnienia wyznaczono za pomocą widma fluorescencji kryształu rubinu. Jako ciecz hydrostatyczną zastosowano mieszaninę gliceryna:woda w stosunku 3:2.



Rys. 2. Kryształy w komorze DAC w 0.55 GPa: rubin (góra, lewa strona), kwarc (góra, prawa strona), badany związek **1** (dół).

Analiza wewnątrz- i międzycząsteczkowych parametrów geometrycznych dla wielu etapów reakcji fotocyklizacji związku **1** dostarczyła informacji na temat zmian w centrum reakcji, cząsteczkach i kryształach. Badania pokazały, że (a) reakcja fotochemiczna powoduje zmianę parametrów komórki elementarnej kryształu, jednakże

charakter i wielkość obserwowanych zmian jest w pewnym stopniu różna dla różnych wartości ciśnienia generowanego w komorze (Rys. 3), (b) reakcja zachodzi szybciej na końcu niż na początku, bez względu na wartość ciśnienia, (c) fotoindulowana transformacja kryształu przebiega w sposób homogeniczny, (d) wraz ze wzrostem przyłożonego ciśnienia nie zachodzi w krysztale badanego związku, bez fotoindukcji, żadna przemiana fazowa.



Rys. 3. Zmiana parametrów i objętości komórki elementarnej dla kryształu **1** wraz z procentową zawartością produktu w krysztale w ciśnieniu (a) 0.55 GPa i (b) 1.27 GPa.

Badania zostały wykonane w ramach projektu NCN 2011/01/D/ST5/02834 oraz projektu POKL „Młoda Kadra" współfinansowanego przez UE w ramach EFS.

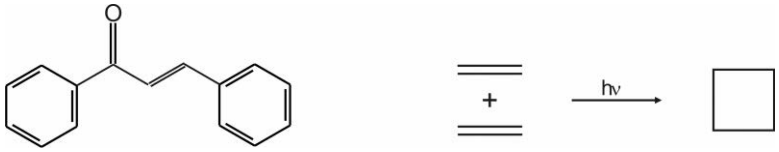
B-42

BADANIA FOTOREAKTYWNOŚCI ANALOGÓW CHALKONU W NORMALNYM I WYSOKIM CIŚNIENIU

Tomasz Galica[a,1], **Julia Bąkowicz**[b] **i Ilona Turowska-Tyrk**[b]

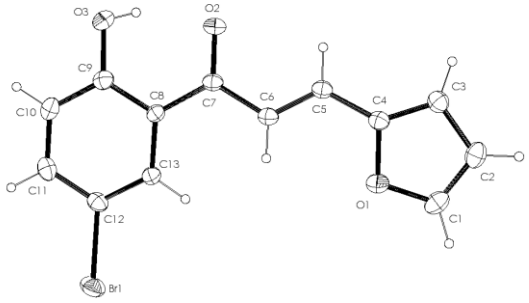
[a] *Wydział Podstawowych Problemów Techniki,* [b] *Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław*

Pochodne oraz analogi chalkonu są obiecującymi materiałami, które w odpowiednich warunkach mogą ulegać w kryształach reakcji fotodimeryzacji [2+2] (Rys.1).

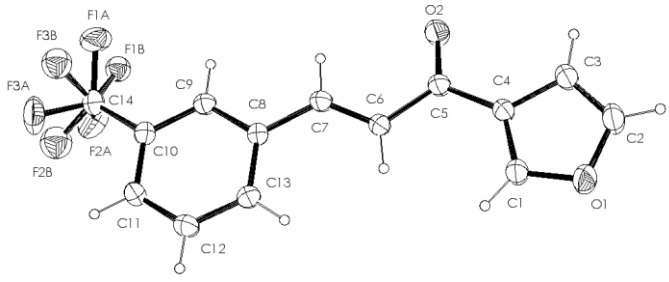


Rys.1. Wzór chalkonu i schemat reakcji fotodimeryzacji [2+2].

Plakat będzie przedstawiał wyniki badań krystalograficznych przeprowadzonych w warunkach normalnego oraz wysokiego ciśnienia dla związku **1** (Rys. 2) oraz związku **2** (Rys. 3).



Rys. 2. Cząsteczka związku **1**.
Elipsoidy przemieszczenia narysowano na 20% poziomie prawdopodobieństwa.
Układ jednoskośny $P2_1/n$, a = 14.2744(5), b = 4.5059(2), c = 18.5299(9) Å, β = 98.533(4)°.



Rys. 3. Cząsteczka związku **2**.
Elipsoidy przemieszczenia narysowano na 20% poziomie prawdopodobieństwa.
Układ jednoskośny, $P2_1/n$, a = 14.1258(5), b = 11.1750(3), c = 7.7959(3) Å, β = 98.380(3)°.

[1] Student studiów II stopnia

B-42

Na podstawie wyznaczonych struktur krystalicznych obliczono wartości międzycząsteczkowych parametrów geometrycznych opisujących warunki zajścia fotodimeryzacji [2+2] w kryształach (Tabela 1).

Tabela 1. Międzycząsteczkowe parametry geometryczne dla związków **1** i **2**.

Parametr	Definicja	Wartość idealna	**1**				**2**
			0.1MPa	0.6 GPa	1.5 GPa	2.0 GPa	0.1MPa
D [Å]	Odległość sąsiednich wiązań C=C	< 4.2	4.506	4.323	4.254	4.188	3.949 4.301
α [°]	Kąt C=C···C	90	116.8	117.1	114.1	116.7	119.6 101.2
τ [°]	Kąt torsyjny C=C···C=C	0	0	0	0	0	59.0 53.3
ϕ [°]	Kąt pomiędzy płaszczyznami >C=C<	0	0	0	0	0	10.0
κ [°]	Kąt pomiędzy płaszczyzną >C=C< jednej cząsteczki i płaszczyzną atomów C obu wiązań C=C	90	54.4	53.8	47.7	54.7	73.2 63.3

Jak widać, odległość pomiędzy atomami węgla (parametr D) w krysztale związku **1** zmalała poniżej 4.2 Å w ciśnieniu 2.0 GPa, jednakże wartości parametrów kątowych (α i κ) nie przesunęły się w kierunku wartości idealnych. Dodatkowo w wyniku przyłożonego ciśnienia wolna przestrzeń w komórce elementarnej zmalała z wartości 158 $Å^3$ w 0.1 MPa do 14 $Å^3$ w 2.0 GPa. Fakty te wykluczają zajście reakcji fotodimeryzacji [2+2] w krysztale związku **1** w warunkach wysokiego ciśnienia, co potwierdzone zostało eksperymentalnie (w krysztale naświetlonym w 2.0 GPa przez 7 h nie stwierdzono obecności cząsteczek fotoproduktu).

Badania zostały wykonane w ramach projektu NCN 2011/01/D/ST5/02834 oraz działalności statutowej finansowanej przez MNiSW.

B-43

ANALIZA STRUKTURALNA ELEMENTU STENTU KARDIOLOGICZNEGO

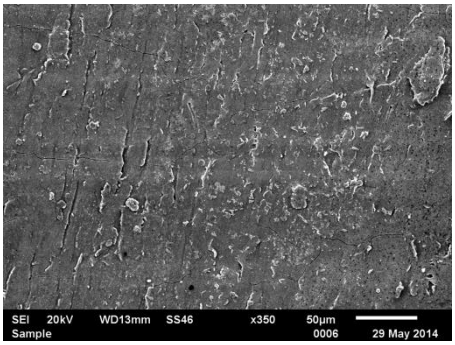
Marta Głuszek, Agata Dudek

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechnika Częstochowska

Zastosowanie stentu kardiologicznego pełniącego funkcję rusztowania dla naczynia krwionośnego, które zapobiega zapadaniu się błony, a także zmianie średnicy naczynia jest rozwiązaniem w leczeniu patologii układu sercowo-naczyniowego. Prowadzone na szeroką skalę badania mają na celu udoskonalenie technik implantowania, a także poprawę biokompatybilności i biofunkcyjności tych biomateriałów [1].

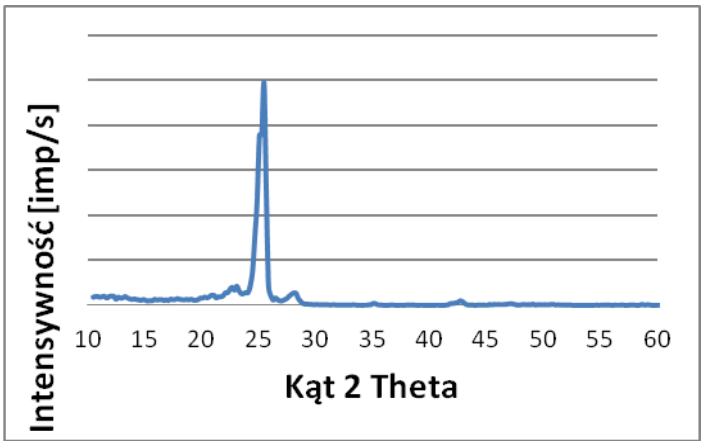
Implanty wewnątrznaczyniowe muszą spełniać określone właściwości. Dodatkowo trudne warunki fizjologiczne w organizmie ludzkim wymuszają na implancie odpowiednią odporność korozyjną w środowisku tkankowym i hemokompatybilność.

Wykonana w ramach pracy, analiza polimeru, z którego wykonano osłonę metalicznego biomateriału wykazała specyfikę takich własności jak: polidyspersyjność, różny stopień krystaliczności, duży ciężar cząsteczkowy (rys.1).



Rys.1. Struktura osłony stentu kardiologicznego.

W celu określenia składu fazowego osłony stentu wykonano ponadto analizę rentgenowską przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Seifert 3003 T-T, wykorzystując promieniowanie lampy Co o długości fali λ_{Co} = 0,17902 nm oraz parametry: napięcie zasilające 40 kV; natężenie prądu 30 mA; czas zliczania impulsów 10s; krok pomiarowy 0,1. Dyfraktogram przedstawiono na rys. 2. Ujawniono, że element ochronny stentu, wykonany jest z amorficznego polimeru z dodatkiem faz krystalicznych: fazy SiO_2 krystalizującej w komórce tetragonalnej o parametrach: a=b=0,497 nm, c=0,691 nm, α=β=γ=90° oraz fazy SiO_2 krystalizującej w komórce heksagonalnej o parametrach: a=b=0,992 nm, c=6,553 nm, α=β=90° γ=120°.



Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski osłony stentu.

Rodzaj biomateriałów użytych do wytworzenia implantów, wpływa na przebieg procesu rekonwalescencji schorzeń układu krwionośnego. Z punktu widzenia materiałoznawczego odpowiedni dobór materiałów do wykonania implantów oraz poznanie ich właściwości, składu chemicznego i struktury ma ogromne znaczenie w przeprowadzanych zabiegach i metodach leczenia patologii naczyń krwionośnych.

Literatura

[1] M. Nałęcz.: "Biocybernetyka i Inżynieria Biomedyczna 2000" Tom 4 „Biomateriały”
[2] Z. Paszenda.: „Stenty w Kardiologii Interwencyjnej”, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
[3] http://kardiologia.biziel.pl/33.pdf
[4] http://www.polradiologia.org/polish/egzamin/streszczenia/2010-wiosna/Angioplastyka%20i%20stetowanie%20naczyn%20obwodowych.pdf
[5] http://www.journalamme.org/papers_amme03/1289.pdf

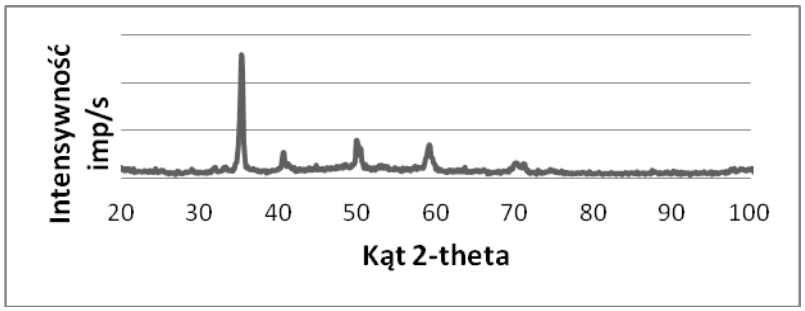
B-44

ANALIZA FAZOWA CERAMIKI Y-TZP STOSOWANEJ W PROTETYCE STOMATOLOGICZNEJ

Paulina Klabisz, Agata Dudek

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

W technice stomatologicznej najczęściej wykorzystuję się ceramikę tlenku cyrkonu stabilizowanego itrem (Y-TZP *Yttrium Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals*) jak również tlenek cyrkonu częściowo stabilizowany tlenkiem magnezu (Mg-PSZ *Partially Stabilized Zirconia*). Materiał ten nie reaguje z tkankami jamy ustnej jest biokompatybilny - nie posiada właściwości mutagennych czy kancerogennych. Brak przewodnictwa termicznego jest bardzo pożądaną zaletą, gdyż nie wpływa na negatywne oddziaływanie z miazgą zęba. Swoją barwą jest zbliżony do tkanek zęba, co pozwala na osiągnięcie wysokich efektów estetycznych i funkcjonalnych. Podbudowa ceramiczna wykonana z tlenku cyrkonu charakteryzuje się wysoką wytrzymałością na zginanie w porównaniu z wykorzystywanymi ceramikami dentystycznymi. Potocznie jest nazywana „ceramiczną stalą", dlatego znalazła zastosowanie do uzupełnień ubytków w odcinkach bocznych, co wcześniej stanowiło poważny problem w dobraniu odpowiedniej protezy. Przetwarzanie tlenku cyrkonu jest ściśle związane z zastosowaniem najnowszych technologii CAD- CAM [1-4].



Rys.1.Dyfraktogram rentgenowski ceramiki

Materiał użyty do badań stanowiła ceramika Y-TZP (ZrO_2+ 2,5% mol.Y_2O_3), którą poddano analizie fazowej przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Seifert 3003T-T, wykorzystując promieniowanie lampy o anodzie kobaltowej λ_{Co}=0,17902nm. Rodzaj i stabilność faz metastabilnych w temperaturze pokojowej w ceramice YSZ zależą od ilości dodatku tlenku itru. Analiza jakościowa ujawniła obecność fazy tetragonalnej oraz niewielkiej ilości fazy jednoskośnej (rys.1).

Literatura

[1] Nowak J., *Materiałoznawstwo Ceramiczne*, PWSZ, Warszawa (1989)
[2] Lasek K.,Okoński P.,Mierzwińska-Nastalska E. *Tlenek cyrkonu–właściwości fizyczne i zastosowanie kliniczne* (2009)
[3] Drylska-Czekalska K. - *Tlenek cyrkonu – ZrO_2, Przegląd piśmiennictwa- Część II.* Magazyn Stomatologiczny (9/2011)
[4] Ciaputa T.,Ciaputa A. - *Podstawy wykonawstwa prac protetycznych*. Katowice (2009)

B-45

FACILE CRYSTALLIZATION OF DL-RIBOSE II

Ewa Patyk and Andrzej Katrusiak

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

Ribose, building block of RNA, plays very important role in all leaving organisms. Though it is widespread in Nature and has been studied for years, its crystal structure remained a mystery due to its recalcitrant crystallization and tendency to form syrup, features common for all natural sugars. Only very recently crystal structures of two forms of D-ribose were determined [1] and two polymorphs (one very unstable) of DL-ribose were discovered [2]. In our concurrent study we have decided to investigate the reason for difficult crystallization of D-ribose, yielding low-quality crystals of mixed α and β-pyranose anomers, and facile crystallization of DL-ribose, resulting in large crystals built only from β-pyranose molecules. The preferential racemate crystallization has been rationalized in the terms of the interplay between conformational energy of ribose molecules and their directional interactions in crystal structures.

Crystals of DL-ribose II were obtained from saturated ethanol:isopropanol 2:1 mixture and measured at 100 and 295K with a single-crystal Excalibur KM4-CCD diffractometer with graphite monochromated Mo X-ray radiation, and equipped with cooling device. Crystal structures of D-ribose I and II and DL-ribose II, their H-bonding patterns and potential energy (E_p) of all conformers, existing in the solid state, were compared.

The favorable geometry of contacts in H-bonding pattern (short distances and almost linear geometry coherent for all existing H-bonds), molecules adjusting their conformation to the one of the lowest energy and easier fitting of molecules of opposite chirality, plausibly have caused the preferential crystallization of racemic ribose. Moreover, at the same time molecules in crystals of D-ribose I and II must bend their rings and H-bonds to try to match each other, which entail existence of more than 1 molecule in asymmetric part of the unit cell and partial disorder involving α- pyranose anomers.

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

References

[1] D. Šišak, L. B. McCusker, G. Zandomeneghi, B. H. Meier, D. Bläser, R. Boese, W.B. Scheizer, R. Gilmour, J.D. Dunitz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 4503.

[2] G. Zandomeneghi, W. B. Schweizer, R. Gilmour, B. H. Meier, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta,* **95** (2012) 1687.

B-46

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PHYSICAL PROPERTIES OF NOVEL ORGANICALLY TEMPLATED METAL SULFATE FRAMEWORKS

T. J. Lukianova, V. Kinzhybalo, A. Pietraszko

Institute of Low Temperature and Structure Research, Wrocław, Poland

Chemistry of organically templated metal sulfates has received increasing attention, during the past two decades, which is mainly caused by their complex architectural varieties, potential applications, for example, as precursors for oxides and catalysis, ion exchange, and also by their magnetic and luminescence properties. Sulfur-Oxygen-Metal (S-O-M) linkages give the possibility to use SO_4^{2-} tetrahedra as a building unit to form new solid state materials with novel topological structures and interesting physical properties [1].

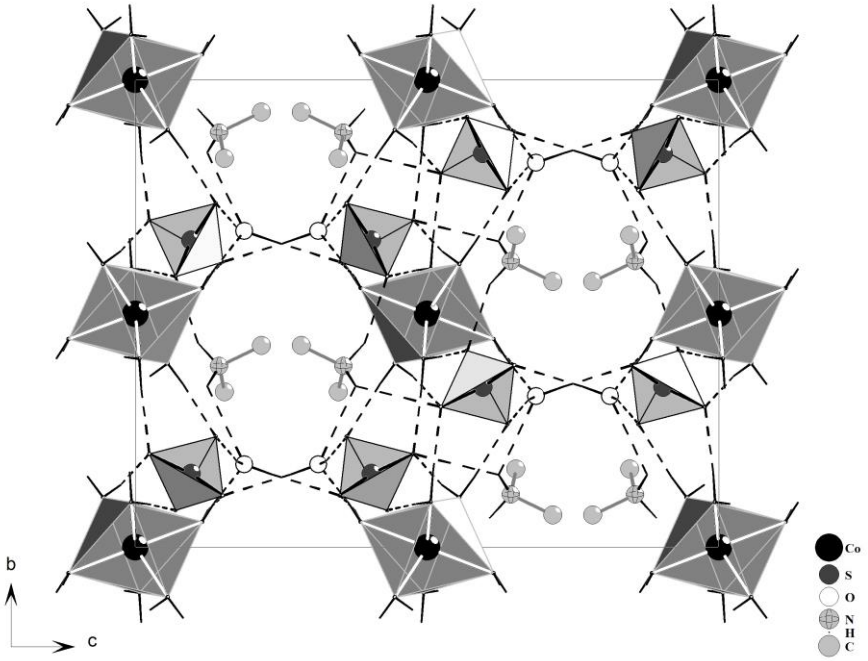


Fig. 1. Crystal structure for compounds **I** (projection along a axis).

In this contribution we continue the discussion of our studies on double dimethylammonium (**DMA**) metal sulfates [2], obtained by the direct reaction between dimethylammonium sulfate and metal sulfates. We report on the synthesis and crystal structure of two series of compounds: (**DMAMeS–I**) of $\{NH_2(CH_3)_2\}_2[Me(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ composition, where *Me* – Co, Ni, Fe(II), Mg, Zn and (**DMAMeS–II)** of $\{NH_2(CH_3)_2\}_2[Me(H_2O)_6](SO_4)_2$ composition, where *Me* – Co, Fe(II), Mg. The obtained compounds were studied by means of single-crystal and powder X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric-differential thermal

analysis (TG-DTA) to verify their thermal stability. Additionally magnetic properties of **DMACoS–I** and **DMANiS–I** have been investigated.

The compounds in group **I** crystallize in *Pbca* space group with Z = 4. Independent part of the unit cell consist of one half of $Me(H_2O)_6$ octahedron (lies on the center of inversion), one SO_4^{2-} tetrahedron, one **DMA** cation and one solvation water molecule. An extensive three-dimentional hydrogen-bonded network is formed (Fig.1).

The compounds in group **II** crystallize in $P2_1/n$ space group with Z = 2. In comparison with group **I** the compounds in group **II** are characterized by similar composition with the only difference – the absence of solvation water molecules. Similarly to group **I** independent part of group **II** crystal structures consists of one half of $Me(H_2O)_6$ octahedron (lies on the center of inversion), one SO_4^{2-} tetrahedron and one **DMA** cation. Three-dimentional hydrogen-bonded network with a different topology is formed (Fig.2).

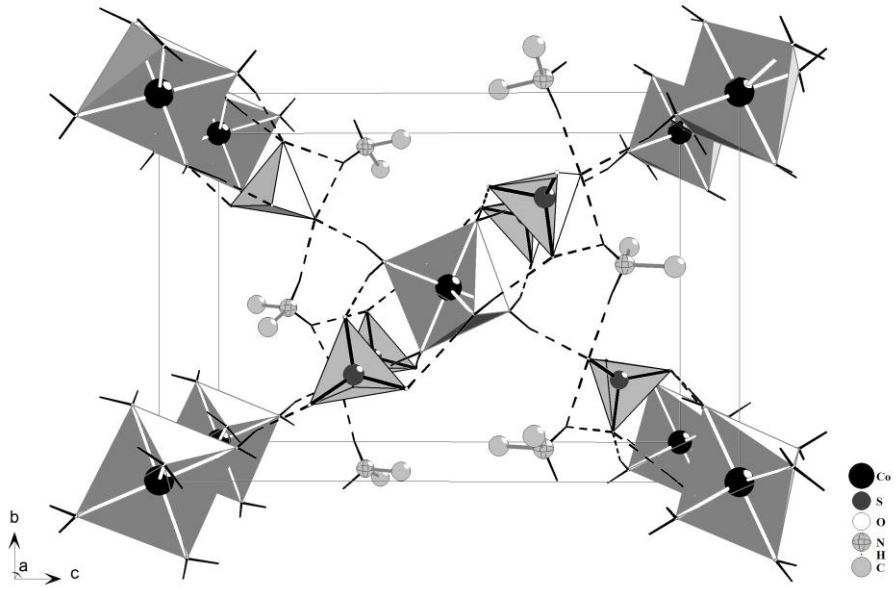


Fig. 2. Crystal structure for compounds **II** (projection along a axis).

Literature

[1] C. N. R. Rao, J. N. Behera, M. Dan, *Chem. Soc. Rev*. **35** (2006) 375.
[2] A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, and L. F. Kirpicznikova, *Pol. J. Chem*. **67** (1993) 1877.

B-47

SPRZĘŻENIE PI-ELEKTRONOWE W POLIENACH

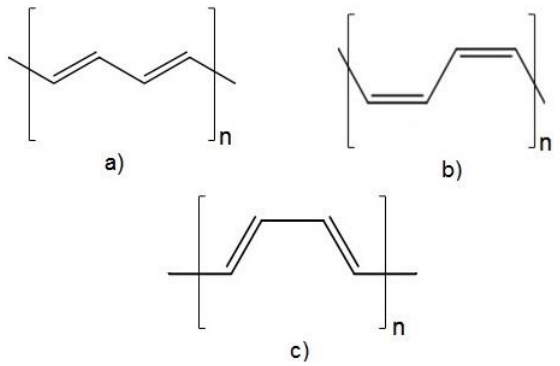
Aneta Sieradzka, Marcin Palusiak

Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

Jednym z najważnieszych polimerów liniowych jest poliacetylen, który stał się przedmiotem wielu badań, zarówno eksperymentalnych jak i teoretycznych. Poliacetylen składa się z długich łańcuchów, w których wiązania pomiędzy atomami węgla są formalnie naprzemiennie podwójne i pojedyncze. Istnieje on w dwóch formach *cis* i *trans*, z czego forma *cis* występuje, jako *cis*-transoid i *trans*-cisoid.

Podjęte badania miały na celu oszacowanie stopnia delokalizacji elektronów π w poliacetylenie (w formie nieskończonego łańcuch) oraz jego analogach o skończonej liczbie wiązań. W pierwszym etapie badań geometrie serii liniowych węglowodorów aromatycznych o strukturze analogicznej do poliacetylenu zoptymalizowano w programie Gaussian09 (obliczenia DFT-B3LYP/6-31+G(d)), a następnie oszacowano stopień delokalizacji w funkcji długości skończonego łańcucha węglowodorowego (do 42 atomów węgla). Miarą użytą do oszacowania stopnia delokalizacji był indeks aromatyczności HOMA (Harmonic oscillator model of aromaticity) [1] - oparty na geometrii cząsteczki (długościach wiązań CC). Uzyskane parametry energetyczne wskazują na to, że najstabilniejszą (termodynamicznie) ze wszystkich układów jest forma *trans*. Rozważając jednak odmiany formy *cis*, okazało się, że stabilniejszą jest *cis*-transoid. W miarę wydłużenia łańcucha węglowodorowego, następował wzrost delokalizacji wiązań CC do granicznej wartości HOMA 0,6-0,7 (w zależności od izomera).

Kolejnym krokiem było przeprowadzenie obliczeń periodycznych, które wykonano stosując funkcjonał B3LYP oraz serię baz funkcyjnych w różnym stopniu wysyconych funkcjami dyfuzyjnymi i polaryzacyjnymi. Zastosowanie różnych baz pozwoliło oszacować wpływ użytej w obliczeniach bazy na uzyskane wyniki końcowe. Uzyskane rezultaty odniesiono do danych eksperymentalnych dostępnych w CSD [2].



Izomeryczne formy poliacetylenu a)trans b)cis-transoid c)trans-cisoid.

Literatura

[1] T.M. Krygowski, *Journal of Chemical Information and Computer Scientes* (1993), 33-70.
[2] F. H. Allen, *Acta Crystallographica., Section B* (2002), B58, 380−388.

B-48

HYDROGEN ATOM MODELLING IN CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES

A. Pazio[1,2], M. Malinska[1], Anna Hoser[1,2], Matthias Gutmann[3], P. M. Dominiak[1,2], K. Woźniak[1,2]

[1] Chemistry Department, University of Warsaw, Poland
[2] Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw, Poland
[3] ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Oxford, Didcot, UK

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

The proper description of the H atom in the charge density model must take into account three factors:

a) the model of the H-atoms anisotropic harmonic thermal motion (from the SHADE [3])
b) the model of the H atoms expansion-contraction parameters (from UBDB databank [4] or theoretical calculations in Crystal 09 [5])
c) the role of the anharmonic thermal motion of H atoms, in case of strong HB interactions (on the basis of neutron diffraction experiments)

References

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

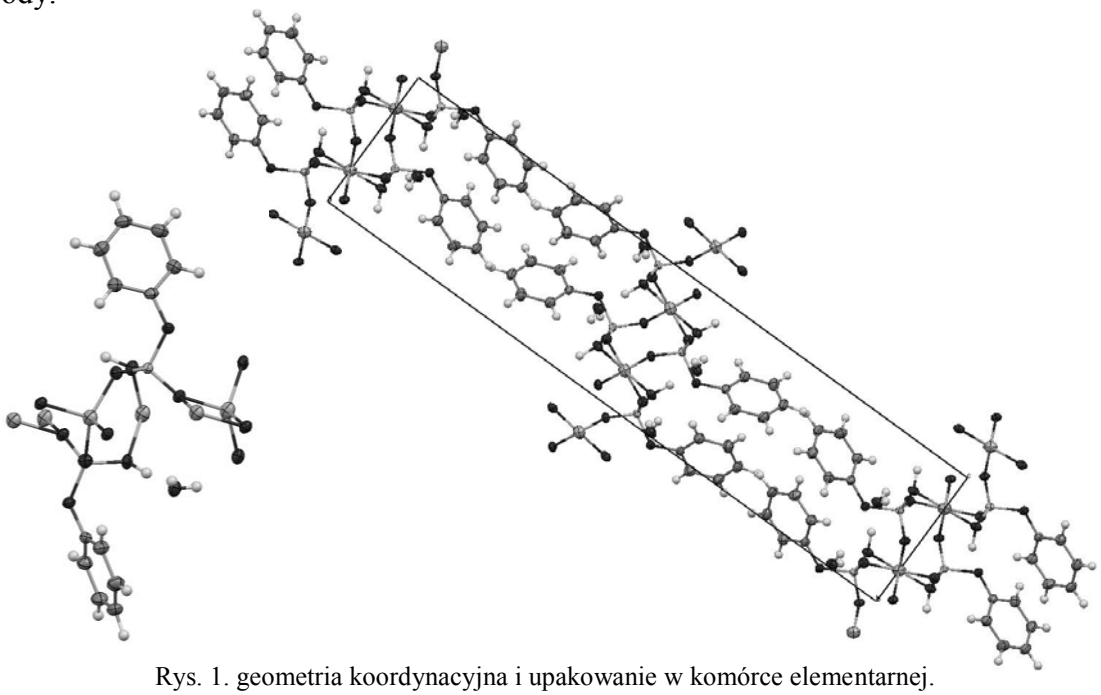
B-49

GĘSTOŚĆ ELEKTRONOWA WODOROFENYLOFOSFORANU LITU

Adrian Mermer

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

W niniejszym komunikacie przedstawione są wstępne wyniki analizy gęstości elektronowej nowej struktury jednowodnej soli wodorofenylofosforanu litu $Li(C_6H_5PO_4H)\cdot H_20$. Długości wiązań w układzie P-O-C wskazują, że związek ten może należeć do grupy tzw. wysokoenergetycznych fosforanów, tj. charakteryzować się wysoką wartością entalpii swobodnej hydrolizy [1]. Struktura krystaliczna związku wykazuje warstwowe uporządkowanie prostopadłe do osi **a**, na które składają się naprzemiennie leżące płaszczyzny koordynacyjne tworzone przez grupy fosforanowe i kationy litu. Alternują z nimi hydrofobowe warstwy reszt fenylowych [rys.1]. Ligand fosforanowy pełni rolę mostka między kationami litu, które znajdują się w otoczeniu tetraedrycznym. Sieć koordynacyjna jest dodatkowo stabilizowana przez cząsteczki wody.

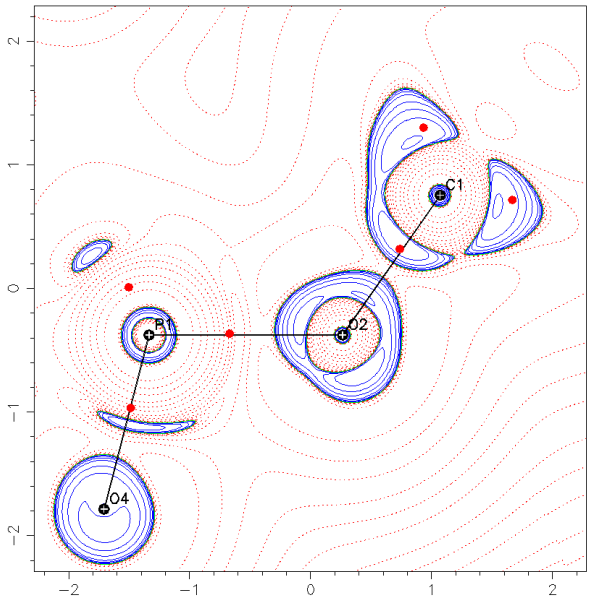


Rys. 1. geometria koordynacyjna i upakowanie w komórce elementarnej.

Eksperymentalne i teoretyczne gęstości elektronowe potwierdzają zaobserwowane wcześniej zależności między długościami wiązań układu P-O-C a topologicznymi deskryptorami gęstości elektronowych [2]. Wydłużeniu polarnego wiązania P-O [d_{fen}=1.6015(5) Å] w stosunku do niskoenergetycznego fosfoglikolanu [d_{glik}=1.5945(6) Å] odpowiada obniżenie wartości ρ_c i $\nabla^2\rho_c$ z ok. 1.3 e Å^{-3} i 15.6 e Å^{-5} do ok. 1.2 e Å^{-3} i 7.0 e Å^{-5} [3]. Wskazuje to na jego osłabienie i potencjalnie większą reaktywność. Analogicznie można zauważyć, że skróceniu i wzmocnieniu ulega wiązanie O-C [d_{fen}=1.3881(6) Å; ρ_c ok. 1.9 e Å^{-3}, $\nabla^2\rho_c$ ok. -12.6 e Å^{-5}; d_{glik}=1.4249(8) Å, ρ_c ok. 1.6 e Å^{-3}, $\nabla^2\rho_c$ ok. -5.9 e Å^{-5}]. Wiązania P-O i O-C mają charakter spolaryzowany,

co przejawia się m.in. w widocznej separacji obszarów koncentracji ładunku między atomami P, O i C na mapie Laplasjanu [rys. 2].

Wyniki teoretyczne potwierdzają przewidywania wynikające z rozważań strukturalnych i topologicznych. Różnica energii elektronowych reagentów, stanowiąca przybliżenie dla entalpii swobodnej hydrolizy, wynosi ΔE_{el} = -8.95 kcal/mol. Energia ta jest zbliżona do obserwowanych u innych wysokoenergetycznych fosforanów [1].



Rys. 2. Wykres $\nabla^2\rho_c$ w płaszczyźnie P-O-C. Kontury ujemnych wartości Laplasjanu, które odpowiadają obszarom koncentracji ładunku, zaznaczono ciągłymi liniami. Położenie punktów krytycznych zaznaczono kropkami na odpowiednich wiązaniach.

Literatura

[1] J, Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemia*, (2002).
[2] I. Love, *J. Phys. Chem. A*., **113** (2009) 2640.
[3] A. Mermer, P. Starynowicz, *Acta Cyst. B.*, **68** (2012) 625.

Autor jest stypendystą w ramach projektu: „Stypendia naukowe dla doktorantów kształcących się na kierunkach uznanych za szczególnie istotne z punktu widzenia rozwoju Województwa Lubuskiego”, Poddziałanie 8.2.2.: Regionalne Strategie Innowacji.

B-50

APPLICATIONS OF THE QTAIM-DISTRIBUTED POLARIZABILITIES FOR THE LINEAR AND NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SELECTED MOLECULAR CRYSTALS

Tomasz Seidler[1,*], Anna Krawczuk[1], Katarzyna Stadnicka[1] and Benoît Champagne[2]

[1]Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński,
Ingardena 3, 30-060 Kraków
[*]seidler@chemia.uj.edu.pl
[2]Laboratory of Theoretical Chemistry, University of Namur,
rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgium

Organic second-order nonlinear optical (NLO) materials are of interest in modern communication and data storage technologies. The electronic source of the nonlinearity decide on the advantageous fast response times in comparison to the inorganic materials. Another important advantage is the possibility of maximizing the bulk properties through an appropriate design of molecules and their packing in the crystal structure. The determination and optimization of the second order electric susceptibility tensor are however demanding tasks from both experimental and theoretical point of view.

The multiscale approach combining the calculations of molecular electric properties such as dipole polarizability, first hyperpolarizability and classical physics electrostatic interactions schemes developed originally by Hurst and Munn [1] with modifications proposed by us [2,3] was shown to provide accurate linear ($\chi^{(1)}$) and second-order nonlinear ($\chi^{(2)}$) electric susceptibilities of organic crystals from the crystal structure as the only input parameter [4].

The Bader's Quantum Theory of Atoms in Molecules approach (QTAIM) [5] presents a possibility for further extension of the multiscale method for molecules with more complicated shapes. The QTAIM molecular polarizability reconstruction from the atomic contributions by using the numerical differentiation approach was presented in the PolaBer program [6]. The methodology encompassing the new group polarizabilities accounting for the frequency dispersion and the electrostatic interaction schemes will be presented for a test case of 2-methyl-4-nitroaniline (MNA) ("blank test") and for investigating the refractive indices and $\chi^{(2)}$ tensor components of 2-(α-methylbenzylamino)-5-nitropyridine (MBANP) and its derivatives.

References

[1] M. Hurst, R. W. Munn, *J. Mol. Electron,* **35** (1986) 2.
[2] T. Seidler, K. Stadnicka, B. Champagne, *J. Chem. Phys.*, **139** (2013), 114105
[3] T. Seidler, K. Stadnicka, B. Champagne, *J. Chem. Theory Comput.*, **10** (2014), 2114-2124
[4] T. Seidler, K. Stadnicka, B. Champagne, *Adv. Opt. Mater,* (2014) *submitted*
[5] R. W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, (1994)
[6] A. Krawczuk, D. Pérez, P. Macchi, *J. Appl. Cryst.*, **47** (2014) doi:10.1107/S1600576714010838

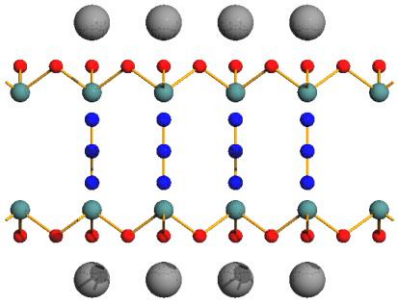
B-51

TLENEK ARSENU(III) INTERKALOWANY PRZEZ JONOWE AZYDKI – STRUKTURA, ODDZIAŁYWANIA I KRYSTALIZACJA

Piotr A. Guńka, Karol Kraszewski, Yu-Sheng Chen, Janusz Zachara

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
University of Chicago, ChemMatCARS beamline, Advanced Photon Source, Argonne, Illinois 60439, United States

Otrzymano dwa nowe interkalaty tlenku arsenu(III) z azydkiem amonu i azydkiem potasu. Są to pierwsze tego typu związki zawierające inne aniony niż halogenki. Obie substancje krystalizują w układzie heksagonalnym. Ich struktury krystaliczne są izotypowe i składają się z płaskich makrowarstw As_2O_3 rozdzielających naprzemiennie ułożone warstwy kationów i anionów prostopadłych do makrowarstwy tlenkowej (Rys. 1).



Rys. 1 Struktura krystaliczna interkalatu $2As_2O_3 \cdot KN_3$.

Otrzymane wyniki modelowania energii struktury krystalicznej obu związków oraz wyekstrahowanych z niej, elektrycznie obojętnych warstw potwierdzają decydujący wkład oddziaływań elektrostatycznych do energii oddziaływań międzywarstwowych. Ponadto energia oddziaływań pomiędzy kationami i makrowarstwami As_2O_3 jest zdecydowanie wyższa niż pomiędzy anionami i tymi warstwami. Wynik ten oraz podobieństwo sfery koordynacyjnej kationów potasu i amonu w przebadanych interkalatach do ich otoczenia w związkach kompleksowych z eterami koronowymi wskazują na decydujący wpływ kationów na kształtowanie geometrii makrowarstwy tlenkowej. Podczas krystalizacji w roztworze tworzą się prawdopodobnie „sandwichowe" związki kompleksowe kationów potasu i amonu z pierścieniowymi anionami o stechiometrii As_6O_{12}, które w następnej kolejności ulegają kondensacji z utworzeniem warstw As_2O_3.

Projekt został sfinansowany ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przyznanych na podstawie decyzji numer0242/IP3/2013/72. Część badań dyfrakcyjnych została wykonana na linii pomiarowej ID-15-B ChemMatCARS finansowanej przez National Science Foundation/Department of Energy w ramach grantu nr NSF/CHE-0822838. Synchrotron APS jest finansowany przez U.S. Department of Energy (DOE) w ramach umowy nr DE-AC02-06CH11357.

B-52

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF NEW MANGANESE „BUTTERFLY" COMPLEX

Maria Sobocińska[a], **Józef Utko**[a], **Constantinos J. Milios**[b], **Tadeusz Lis**[a]

[a] *Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*
[b] *Department Of Chemistry, University of Crete, Voutes 71003, Herakleion, Greece*

The octanuclear complex $[Mn^{II}_4Cl_4(CH_3OCH_2CH_2O)_4(CH_3OCH_2CH_2OH)_3]_2$ [1] has been left open-air in the solution of 2-methoxyethanol and toluene. After two weeks we observed an appearance of dark red crystals. Data from the single-crystal X-ray measuremensts showed that the new compound with formula $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2Cl_4(CH_3OCH_2CH_2O)_6]$ (Fig. 1) crystallizes in a monoclinic space group $P2_1/c$. The mixed-valent butterfly cluster can be described as binodal (2,3) with total v.s. $(3)_2(3^2.4)_2$ [2].

The data from dc magnetic susceptibility measurements gave the information that the $\chi_M T$ in 300 K equals 13.94 $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$, very close to the theoretical spin only value of 14.75 $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$ corresponding to four non-interacting magnanese ions $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2]$. Upon cooling, the $\chi_M T$ value increases, suggesting the presence of dominant ferromagnetic interactions. In 5 K it reaches the maximum value of 43.45 $cm^3 \cdot mol^{-1} \cdot K$, suggesting an S = 8 - 9 ground-state for the complex. Using MAGPACK [3] and the following hamiltonian:

$$\hat{H} = -2J_1\left|\hat{S}_1\hat{S}_2 + \hat{S}_1\hat{S}_4 + \hat{S}_2\hat{S}_3 + \hat{S}_3\hat{S}_4\right| - 2J_2\left|\hat{S}_2\hat{S}_4\right| - 2J_3\left|\hat{S}_1\hat{S}_3\right|,$$

we managed to simulate the data for the complex, adopting the 3-J connectivity scheme of Figure 2. We obtained J_1 = 1.2 cm^{-1}, J_2 = 4.0 cm^{-1}, J_3 = -0.15 cm^{-1} and g = 1.93, that leads to a spin ground state S = 9. The first excited state is S = 8 located at 8.1 cm^{-1} higher than the ground-state.

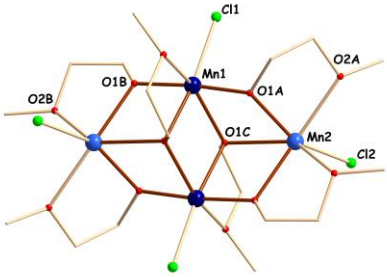


Fig. 1. The molecular structure of complex $[Mn^{II}_2Mn^{III}_2Cl_4(CH_3OCH_2CH_2O)_4]$. Colors: Mn(III) - navy blue, Mn(II) - blue, Cl - green, O - red, C - grey. The H atoms are omitted.

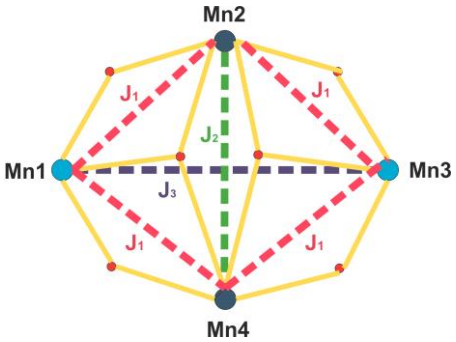


Fig. 2. Diagram showing the definition of atom numbers and magnetic exchange parameters.

Literatura

[1] L. B. Jerzykiewicz, J. Utko, M. Duczmal, P. *Sobota, Dalton Trans*., 2007, 825.
[2] G. E. Kostakis, A. M. Ako, A. K. Powell, *Chem. Soc. Rev*., 2010, **39**, 2238.
[3] J. J. Borr´as-Almenar, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, B. S. Tsukerblat, *J. Comput. Chem*., 2001, **22**, 985.

B-53

WIELOTEMPERATUROWE BADANIA STRUKTURALNE ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO $[Fe(3L)_3]BF_4$

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

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

Związki kompleksowe żelaza(II) wykazujące przejścia spinowe (SCO) budzą duże zainteresowanie, ponieważ przejściu spinowemu towarzyszą różnorodne zjawiska, takie jak zmiana własności magnetycznych (przejście paramagnetyk - diamagnetyk), optycznych, czy dielektrycznych. W szczególności zmiana stanu spinowego związana jest ze skokową zmianą długości wiązania Fe-ligand. Zaburzenie strukturalne wywołane taką zmianą parametrów chromoforu $[FeN_6]$ rozprzestrzenia się na całą sieć kryształu i może wywołać zmiany strukturalne w drugiej sferze koordynacyjnej. Efektywna propagacja zaburzenia na sieć kryształu prowadzi do zjawisk kooperatywnych, w tym wystąpienia bistabilności spinowej układu, będącej podstawą potencjalnego zastosowania tych układów w elektronice molekularnej. Dlatego istotnym celem badań jest określenie typów procesów strukturalnych towarzyszących przemianie spinowej oraz scharakteryzowanie ich wpływu na przebieg przejścia spinowego. Przełączenie stanu spinowego HS(S=2) →LS(S=0) może być dokonane poprzez zmianę temperatury, ciśnienia, zmiennego pola magnetycznego czy też za pomocą światła [1].

Prezentowany związek $[Fe(3L)_3](BF_4)_2$, gdzie: 3L=1,3-di(tetrazol-1-ylo)propan, jest przykładem kompleksu o strukturze sieci koordynacyjnej, w którym występuje ostre przejście spinowe [2]. Podczas przejścia spinowego nie ulega zmianie grupa przestrzenna. Nasze badania magnetyczne, jak i wielotemperaturowe badania strukturalne wykazały jednak, że ostremu przejściu spinowemu towarzyszy wąska histereza. Otrzymane wyniki poszerzają wiedzę o sposobie rozprzestrzeniania się zaburzenia na sieci kryształu. Pozwolą one bardziej racjonalnie planować strukturę nowych układów ligandowych. Mogą być również pomocne przy rozstrzyganiu, czy bezpośrednie łączenie centrów SCO ligandami mostkującymi przyczynia się do zwiększenia kooperatywności przejścia spinowego.

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

Literatura

[1] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **233** (2004) 1.
[2] D. Müller, C. Knoll, B. Stöger, W. Artner, M. Reissner, P. Weinberger, *Eur. J. Inorg. Chem*. (2013) 984

B-54

CRYSTAL STRUCTURE OF $Dy_3Fe_{0.5}SnS_7$

Marek Daszkiewicz[1], Yuliya Pashynska[2], Oleg Marchuk[3] and Lubomir Gulay[4]

[1]Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland
[2]Department of Material Science, Lutsk National Technical University, L'vivska str. 75, 43018 Lutsk, Ukraine
[3]Department of Inorganic and Physical Chemistry, Eastern European National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine
[4]Department of Ecology and Protection of Environment, Eastern European National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine

Systematic investigation of complex rare-earth-based chalcogenides is important way for searching of new materials with interesting properties [1].

The sample with the nominal composition $Dy_3Fe_{0.5}SnS_7$ was prepared by sintering the elemental constituents of the purity better than 99.9 wt.% in evacuated quartz tubes. The syntheses were carried out in a tube resistance furnace. The ampoule was first heated with a rate of 30 ºC per hour up to 1150 ºC, and then kept at this temperature for 3 hours. Afterwards, the ampoule with the sample was cooled slowly (10 ºC per hour) down to 500 ºC, and annealed at this temperature for 720 hours. Subsequently, the ampoule was quenched in cold water. Small single crystal for crystal structure investigation was selected from obtained sample. The composition of single crystal was confirmed by EDX analysis (EDAX PV9800 microanalyzer). 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 (λ = 0.71073 Å). The raw data were treated with the CrysAlis Data Reduction program [2] taking into account an absorption correction. The intensities of the reflections were corrected for Lorentz and polarization factors. The crystal structure was solved by Patterson methods and refined by the full-matrix least-squares method using SHELXL-97 [3]. Acentric space group $P6_3$ was checked with the PLATON program, and no additional symmetry elements were found [4].

The $Dy_3Fe_{0.5}SnS_7$ compound crystallize with $La_3Mn_{0.5}SiS_7$ structure type (space group $P6_3$, Pearson symbol $hP23$, a = 9.6093(9) Å, c = 6.1815(6) Å, $R1$ = 0.0291, $wR2$ = 0.0547). The Dy atoms occupy trigonal prisms with two additional atoms, the Fe atoms are located in octahedra, the Sn atoms are located in tetrahedra. The $Dy_3Fe_{0.5}SnS_7$ compound is a new member of the series of the $R_3M_{0.5}ZX_7$ compounds, where R – lanthanide element; M – di-valent element (for example, Mg or Mn), Z – Si, Ge, Sn and X – S, Se.

References

[1] Lubomir D. Gulay, Marek Daszkiewicz, *Ternary and Quaternary Chalcogenides of Si, Ge, Sn, Pb, and In*, Vol. **41**, Ch. 250 (2011), [in] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Edited by: Karl A. Gschneidner, Jr., Jean-Claude G. Bünzli and Vitalij K. Pecharsky.
[2] Oxford Diffraction, CrysAlis CCD and CrysAlis RED. version 1.171.30.3. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England, 2006.
[3] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. Sec. A, A64 (2008) 112–122.
[4] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2007.

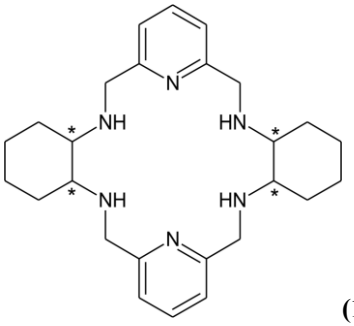
B-55

WYMIANA LIGANDÓW AKSJALNYCH W MAKROCYKLICZNYCH KOMPLEKSACH LANTANOWCÓW (III) ORAZ ZWIĄZANE Z NIĄ EFEKTY

Aleksandra Gerus, Jerzy Lisowski, Katarzyna Ślepokura

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

Opierając się na dotychczasowych wynikach badań warto zauważyć, że kompleksy lantanowców z chiralną makrocykliczną heksaaza tetraaminą (1), ulegają ciekawemu zjawisku wymiany ligandów aksjalnych, tworząc zupełnie nowe formy kompleksów.



(1)

W przypadku azotanowych pochodnych kompleksów lantanowców z ligandem (1), w rozpuszczalnikach organicznych (metanol, acetonitryl) wraz z upływem czasu następuje wymiana ligandów aksjalnych, oraz dodatkowo inwersja helikalności na stereogenicznych atomach azotu (przejście z konfiguracji RSRS azotów do konfiguracji RRRR i zmiana formy liganda) [1,2].

Kolejne badania pokazały, że inwersja helikalności makrocykla jest nie tylko kontrolowana przez rozpuszczalnik, ale również jest zależna od anionów skoordynowanych w pozycjach aksjalnych. Dodatek jonów azotanowych do pochodnych chlorkowych kompleksów lantanowców (III) z ligandem (1) powoduje szybką wymianę chlorków znajdujących się w pozycjach aksjalnych na azotany, a następnie zmianę helikalności tych kompleksów, przy czym zmianie ulega również forma liganda w tych kompleksach z ciasnej, skręconej (RSRS na atomach azotu) w luźną, otwartą (RRRR na atomach azotu) [1].

Zjawisko wymiany liganda aksjalnego jest również obserwowane dla pochodnych chlorkowych po dodaniu do układu jonów węglanowych. Obecność jonów węglanowych powoduje szybką wymianę chlorków znajdujących się w pozycjach aksjalnych na węglany.

Proces wymiany ligandów można śledzić przy pomocy spektroskopii ^{1}H NMR, miareczkując dany kompleks odpowiednimi jonami, natomiast zmianę chiralności kompleksów przy pomocy dichroizmu kołowego (CD) [3].

Literatura

[1] A. Gerus, K. Ślepokura, J. Lisowski *Inorg. Chem.*, 2013, 52, 12450.
[2] J. Gregoliński, K. Ślepokura, J. Lisowski *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 7923.
[3] J. Lisowaki, P. Starynowicz *Inorg. Chem. Com.*, 2003, 6, 593.

B-56

OTRZYMYWANIE I BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSU Ni(II) Z SARKOZYNĄ

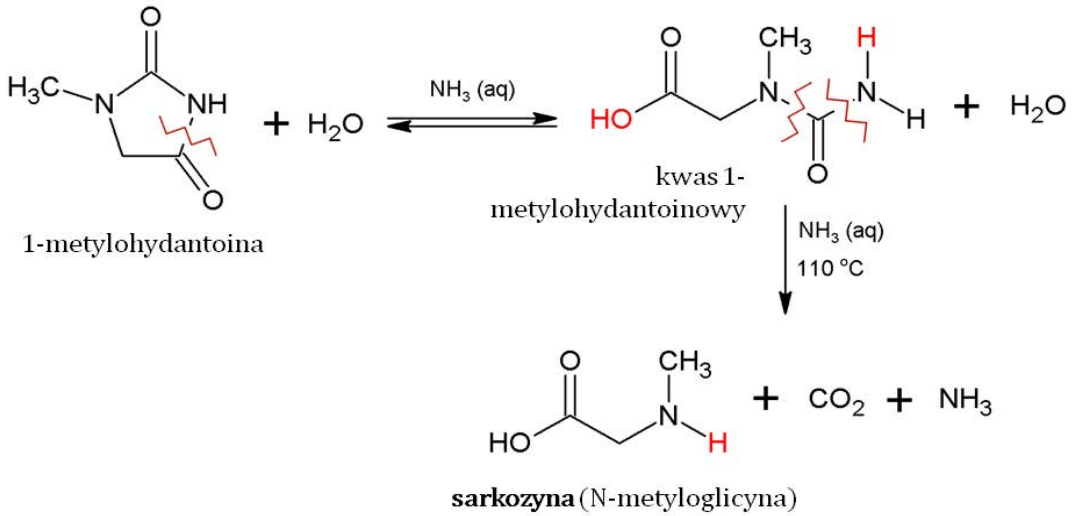
Hanna Fałtynowicz[a], **Marek Daszkiewicz**[b], **Maria Cieślak-Golonka**[a]

a) Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
b) Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław

Sarkozyna, inaczej N-metyloglicyna, jest α-aminokwasem. Nie bierze udziału w tworzeniu białek, jest jednak obecna w organizmach zarówno zwierzęcych, jak i roślinnych. Bierze udział w procesie transmetylacji. W postaci krystalicznej występuje jako jon obojnaczy (rys. 1) [1].

Z powodu swojej aktywności biologicznej, sarkozyna była szeroko badana, również pod kątem tworzenia kompleksów z jonami metali. Jak dotąd w bazie CSD (wersja 5.34) zostało zdeponowanych jedynie 29 struktur krystalicznych związków, w których sarkozyna koordynuje do jonu metalu. Oprócz nich w literaturze opisanych zostało jeszcze 5 kompleksów, nie zawsze jednak z danymi strukturalnymi.

Niebieskie kryształy związku o wzorze $[Ni(sar)_2(H_2O)_2]$ (1) zostały otrzymane jako efekt reakcji, w której substratami była 1-metylohydantoina i sól niklu(II). Synteza prowadzona była w warunkach solwotermalnych w obecności amoniaku jako rozpuszczalnika. W podwyższonej temperaturze (110°C) i w mocno zasadowym pH (11,5) zaszła hydroliza 1-metylohydantoiny do sarkozyny (wg znanego mechanizmu [2]) (rys. 1). Tak powstały ligand był kompleksowany następnie *in situ* przez jon niklu(II).

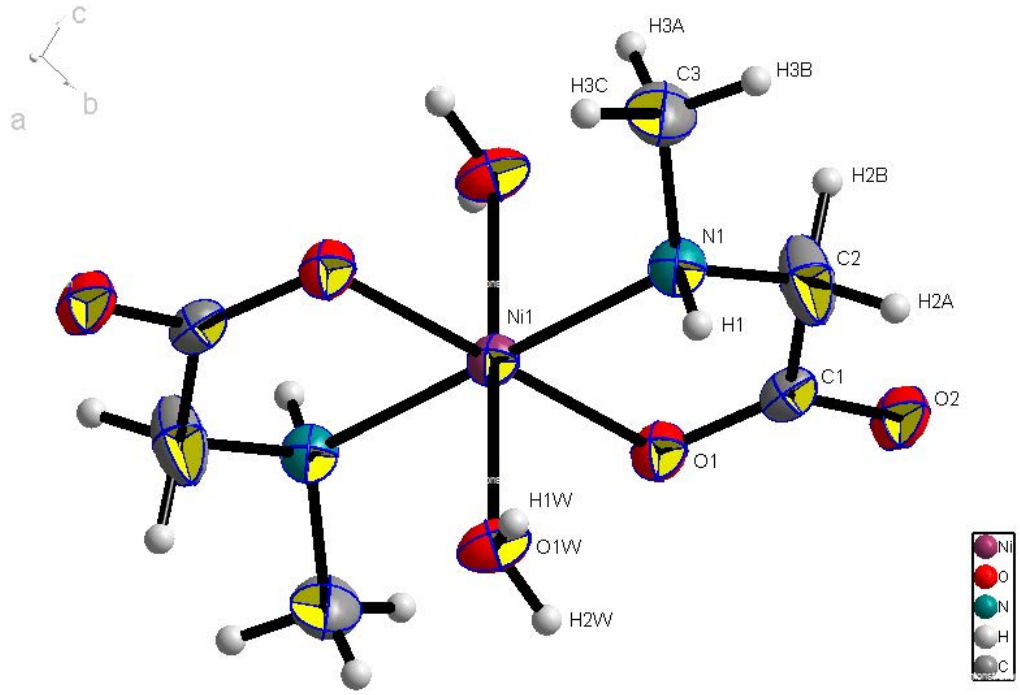


Rys. 1. Hydroliza zasadowa 1-metylohydantoiny, której końcowym produktem jest sarkozyna (na podstawie [2]).

Związek (1) znany był już wcześniej w literaturze [3]. Otrzymany jednak jako produkt ogrzewania węglanu niklu(II) z wodnym roztworem sarkozyny. Rozwiązana

wtedy struktura krystaliczna nie zawierała udokładnionych pozycji atomów wodoru, a współczynnik R dla przedstawionego modelu wynosił 0,092 [3]. Dlatego ponownie wykonano pomiary metodą dyfrakcji rentgenowskiej dla monokryształu.

Kompleks (1) krystalizuje w typach grup przestrzennych układu trójskośnego, $P\bar{1}$. Centralny jon niklu(II) w tym obojętnym kompleksie koordynuje dwa aniony sarkozynowe pełniące funkcję ligandów chelatowych, wiążących atom centralny za pomocą atomów N i O(1). Dodatkowymi ligandami są dwie cząsteczki wody w położeniu *trans* (rys.2).



Rys. 2. Sfera koordynacyjna jonu niklu(II) w $[Ni(sar)_2(H_2O)_2]$ (1). Elipsoidy przesunięć atomów zostały narysowane z prawdopodobieństwem 50%.

Geometria otoczenia jonu centralnego ma postać zdeformowanego oktaedru. W wyniku kompleksowania struktura sarkozyny nie zmieniła się znacząco, jeśli chodzi o długości wiązań. Zmianie uległa jednak geometria cząsteczki. Struktura krystaliczna stabilizowana jest za pomocą międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Sieć wiązań wodorowych prowadzi do powstania płaszczyzn równoległych do płaszczyzny *ab*.

Literatura

[1] Mostad A., Natarajan S. Crystal and Molecular Structure of Sarcosine. *Acta Chim. Scand.* 43, 1989, 1004-1006.
[2] Ware E. The chemistry of the hydantoins. *Chem. Rev.* 46, 1950, 403-470.
[3] Guha S. The Crystal and Molecular Structure of Bis(sarcosinato)nickel(II) Dihydrate. *Acta Cryst.* B29, 1973, 2167.

B-57

BADANIA NOWYCH ZWIĄZKÓW HALOGENKÓW KADMU Z FLUOROANILINĄ

M. Grzesiak-Nowak[1], G. Appleby[2], W. Łasocha[1,3]

[1]Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków
[2] HASYLAB at Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestr. 85, D-22607 Hamburg
[3]Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

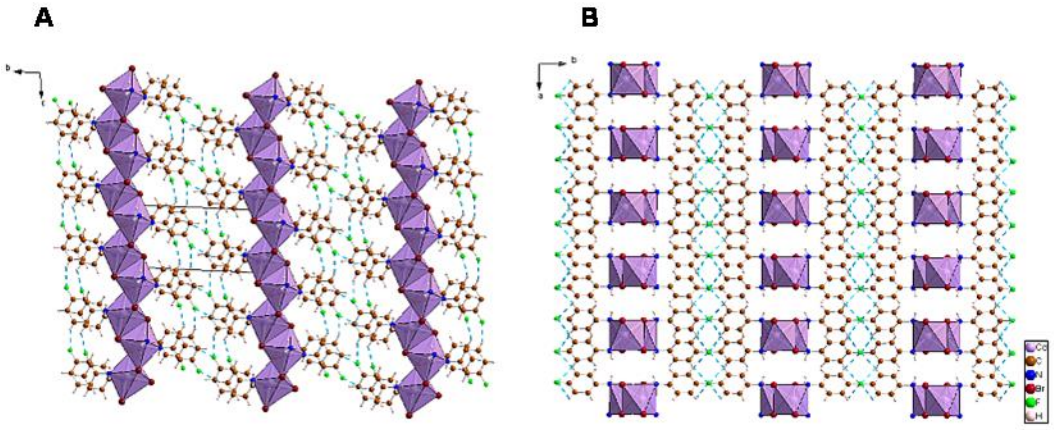
Synteza i badania nowych materiałów o pożądanych właściwościach to obecnie intensywnie rozwijający się obszar zainteresowania wielu naukowców na całym świecie. Związki powstałe na bazie halogenków metali oraz amin (alifatycznych, aromatycznych) wzbudzają duże zainteresowanie inżynierii krystalicznej z powodu różnorodności uzyskiwanych struktur [1,2] oraz ze względu na potencjalne właściwości fotoluminescencyjne, sorpcyjne czy katalityczne nowych materiałów tego typu[3].

Powszechnie uważa się, że wiązania wodorowe typu C-H…F-C nie odgrywają istotnej roli w oddziaływaniach molekularnych, gdy w strukturze występują inne oddziaływania o silniejszym charakterze (np. oddziaływanie typu ‘π-π stacking’) [4]. Wiązania wodorowe, w których akceptorem jest atom fluoru występują bardzo rzadko, w literaturze można jednak znaleźć przykłady związków, w których oddziaływania tego rodzaju są na tyle silne, żeby związać ze sobą dwie niezależne molekuły [5].

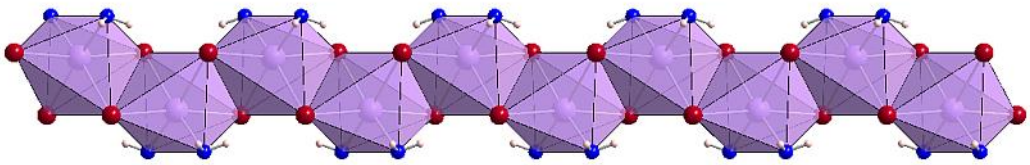
W bazie danych CSD występują przykłady związków halogenków metali z fluoroanilinami zawierającymi atomy fluoru w różnych pozycjach. W większości przypadków są to kompleksy Pd, z metalem występującym w koordynacji płaskiego kwadratu. Wśród innych centrów metalicznych spotykanych w tego rodzaju związkach wyróżnić można również takie pierwiastki jak Ni, Ru czy Zn. Związki te jednak tworzą struktury zbudowane z izolowanych pojedynczych molekuł i nie reprezentują interesujących motywów strukturalnych. Podejmując próbę otrzymania związków, w których nastąpi połączenie tego rodzaju izolowanych fragmentów strukturalnych zastosowano w syntezie kadm - jako centrum metaliczne oraz w roli liganda nieorganicznego atomy bromu. Dodatkowo w syntezie wykorzystano dwa izomery fluoroaniliny w celu zbadania i określenia wpływu położenia atomu fluoru na strukturę krystaliczną otrzymanego związku.

W prowadzonych badaniach uzyskano związki bromku kadmu z 3-fluoroaniliną oraz 4-fluoroaniliną: $CdBr_2(3\text{-Fan})_2$; $CdBr_2(4\text{-Fan})_2$. Rozwiązanie struktur tych związków możliwe było dzięki przeprowadzeniu pomiarów dyfrakcji proszkowej z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego (synchrotron Petra III, Hamburg). Uzyskane związki należą do grupy hybrydowych materiałów organiczno-nieorganicznych, w których występują wiązania typu C-H…F-C odgrywające istotną rolę w tworzeniu struktur typu 2D oraz 3D (Rysunek 1).

B-57



Rys. 1. Struktury badanych związków: A - $CdBr_2(3\text{-Fan})_2$ widok wzdłuż osi *a*; B – $CdBr_2(4\text{-Fan})_2$ widok wzdłuż osi *c*. Linią przerywaną zaznaczono wiązania typu C-H…F-C.



Rys. 2. Ułożenie łańcucha wielościanów koordynacyjnych kadmu w związku $CdBr_2(4\text{-Fan})_2$ widok wzdłuż osi *a*.

Parametry sieciowe i grupy przestrzenne uzyskanych połączeń:

A - $CdBr_2(3\text{-Fan})_2$: a=7.5429(3), b=15.0598(5), c=6.8169(4),
α= 97.670(6), β= 106.391(5), γ= 83.824(4), *P*-1

B – $CdBr_2(4\text{-Fan})_2$: a=13.3392(10),b=15.7899(11),c=6.9656(5), *Pcca*

Literatura

[1] R. D. Bailey, L. L. Hook, A. K. Powers, T. W. Hanks, W. T. Pennington, *Cryst. Eng.*,**1** (1998), 51.
[2] W. Wang, J. Qiao, L. Wang, L. Duan, D. Zhang, W. Yang, Y. Qiu, *Inorg. Chem.*, **46** (2007), 10252.
[3] J.-H. Yu, J. Lu, X. Zhang, L. Ye, Q. Hou, J.-Q. Xu, *Inorg. Chem. Comm.*, **9** (2006), 415.
[4] O. Baldovino-Pantaleón, D. Morales-Morales, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, and J. Valdés-Martínez, *Cryst. Growth Des.*, **7** (2007), 117.
[5] G. Althoff, J. Ruiz, V. Rodrıguez, G. Lopez, J. Perez and C. Janiak, *Cryst. Eng. Comm.*, 8 (2006), 662.

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

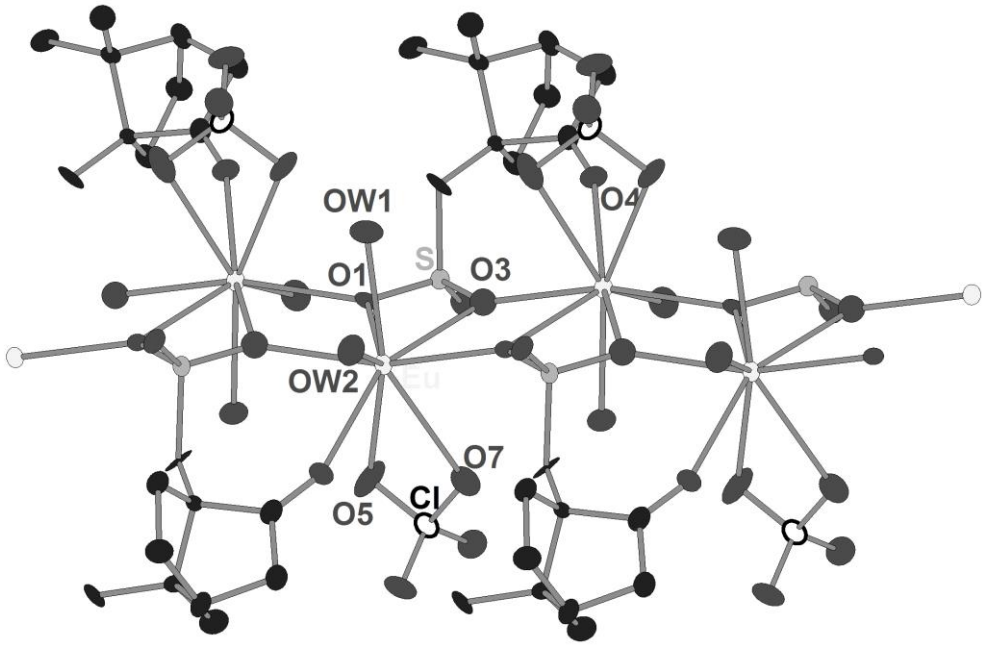
B-58

DWA ZWIĄZKI Eu(II) Z KWASEM (+)-KAMFOROSULFONOWYM

Przemysław Starynowicz

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

Drogą redukcji elektrolitycznej otrzymano dwa połączenia europu dwuwartościowego z kwasem (+)-kamforosulfonowym: nadchloran kamforosulfonian Eu(II) i bis(kamforosulfonian) Eu(II). Oba związki są polimerami, w których jony europu połączone są mostkami sulfonowymi. Aniony kamforosulfonowe łączą się z kationami Eu^{2+} zarówno poprzez grupy sulfonowe jak i karbonylowe. Oba związki wykazują słabą luminescencję w temperaturze 77 K.



Rys. 1. Fragment łańcucha polimerycznego w nadchloranie kamforosulfonianie Eu(II).

B-59

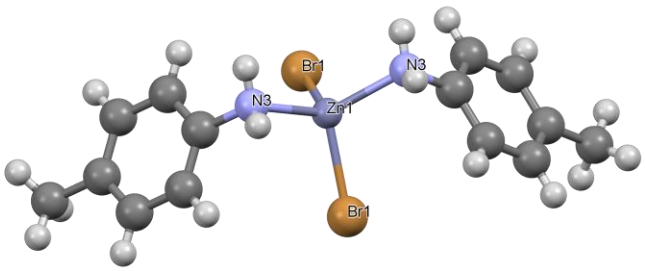
BADANIA STRUKTURALNE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH TYPU ZnX_2 $(AMINA)_2$

Marcin Oszajca[1], Piotr Dulian[2], Marcin Kozieł[1], Wiesław Łasocha[1,3]

1 - Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060, Kraków
2 – Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska, ul. Warszawska 24, 31-155, Kraków
3 – Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchnii PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239, Kraków

Struktury krystaliczne związków kompleksowych zawierających w swojej strukturze metaliczne centrum cynkowe z ligandami fluorowcowymi oraz aminami stanowią bardzo różnorodną grupę związków o zróżnicowanych strukturach, często o liczbie koordynacyjnej równej 4 lub 6. W zależności od typu aminy koordynującej do atomu metalu centralnego, uzyskuje się sieci koordynacyjne o różnej wymiarowości (zazwyczaj 0, 1 i 2 wymiarowe).

W ramach badań prowadzonych w naszej grupie przeprowadzono szereg syntez nowych substancji krystalicznych o zakładanym składzie zgodnym z ogólnym wzorem ZnX_2 $(amina)_2$, zawierających aminy będące pochodnymi aniliny takie jak 4-fluoroanilina czy 4-metyloanilina. Związki otrzymano poprzez dodanie amin do roztworów odpowiednich soli cynku. Dla otrzymanych kryształów przeprowadzono eksperymenty proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert PRO MPD firmy PANalytical. Dla zarejestrowanych dyfraktogramów podjęto kroki prowadzące do uzyskania modeli struktur dla otrzymanych związków.



Rysunek 1. Otoczenie centrum cynkowego dla bromku cynku w połączeniu z 4-metyloaniliną (p-toluidyną) – $ZnBr_2$ $(C_7H_9N)_2$

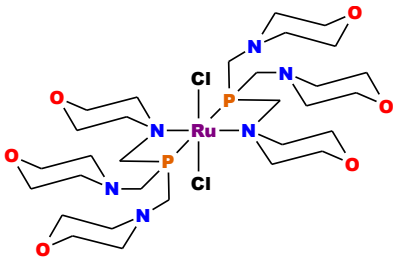
B-60

NOWE KOMPLEKSY RUTENU(II) Z LIGANDAMI FOSFINOWYMI

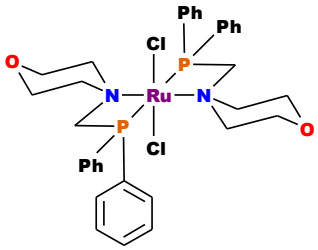
Agnieszka Skórska-Stania[1],Michał Płotek[1,2], Radosław Starosta[3], Urszula K. Komarnicka[3], Grażyna Stochel[1] i Agnieszka Kyzioł[1]

[1] Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków
[2] Wydział Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki, Akademia Sztuk Pięknych im. Jana Matejki, Lea 27-29, 30-052 Kraków
[3] Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
**skorska@chemia.uj.edu.pl*

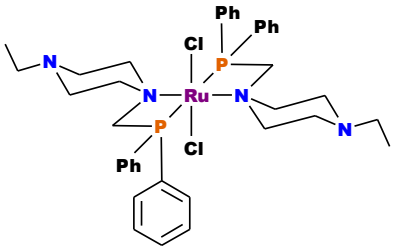
Aminometylofosfiny są popularnymi ligandami w syntezie związków koordynacyjnych. Po raz pierwszy otrzymali je Coates i Hoye [1]. Wykazano, że aminometylofosfiny będące pochodnymi morfoliny i piperazyny mogą w istotny sposób wpływać na właściwość fizykochemiczne oraz biologiczne związków koordynacyjnych miedzi(I) [2] oraz platyny(II) [3]. W tej pracy wykorzystaliśmy dyskutowane aminometylofosfiny do syntezy związków rutenu(II) typu $RuCl_2$(aminometylofosfina)$_2$.



$RuPM_3$

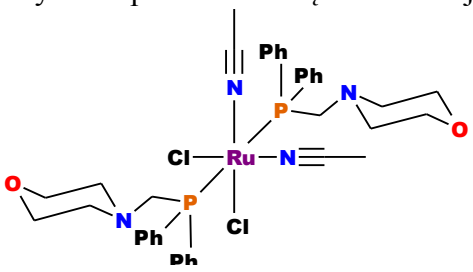


$RuPM_1$

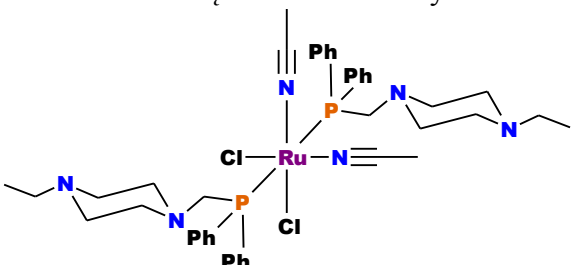


$RuPP_1$

Procedura syntetyczna wymaga zastosowania chlorku rutenu(III) w obecności nadmiaru odpowiedniej fosfiny. Fosfina spełnia dwie funkcje: chelatującą atom rutenu poprzez atom azotu i fosforu oraz redukującą jon Ru(III) do Ru(II). Duże stłoczenie steryczne wokół jonu centralnego powoduje powolną dekoordynację fosfinowych atomów azotu oraz otwarcie dodatkowych pozycji koordynacyjnych, na co wskazują uzyskane przez nas związki zawierające dwie dodatkowe cząsteczki acetonitrylu.



$RuPM_1A$



$RuPP_1A$

Literatura

[1] H. Coates, P. A. T. Hoye, *Br. Pat.*, (1960) 842593; H. Coates and P. A. T. Hoye, *US Pat.*, 19633035053.
[2] R. Starosta, A. Bykowska, A. Kyzioł, M. Płotek, M. Florek, J. Król, M. Jeżowska-Bojczuk, *Chem. Biol. Drug Des.*, **82** (2013) 579.
[3] R. Starosta, A. Bykowska, M. Barys, A. K. Wieliczko, Z. Staroniewicz, M. Jeżowska-Bojczuk, Polyhedron 30 (2011) 2914.

B-61

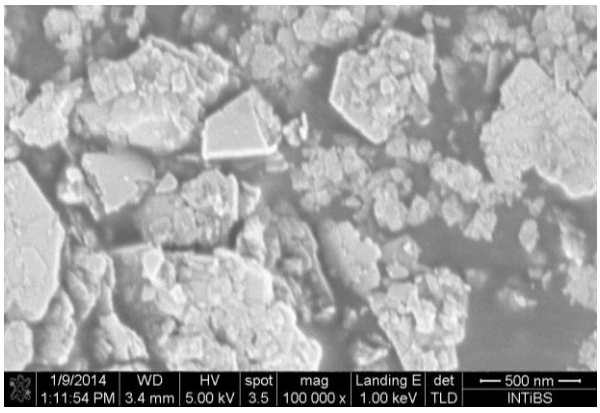
HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF M-TYPE HEXAFERRITIES, STRUCTURAL CHARACTERISATION, MAGNETIC AND DIELECTRIC PROPERTIES STUDY

Katarzyna Kowalska[1], Andrzej Hilczer[2], Bartłomiej Andrzejewski[2], Ewa Markiewicz[2], Vasyl Kinzhybalo[1], Adam Pietraszko[1]

[1]Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Wrocław, Poland
[2]Institute of Molecular Physics, PAS, Poznań, Poland

Hexaferrites are known as the remarkable magnetic materials that make them suitable for wide variety of applications such as permanent magnets in microwave devices, data storage and recording and magnetooptical devices [1,2]. Among hexaferrities family, M-type hexaferrites ($SrFe_{12}O_{19}$, denoted as SrM), with a magnetoplumbite structure type have been extensively studied for several decades because of high coercive force, large magnetocrystalline anisotropy, high saturation magnetization (64 emu·g^{-1}), as well as excellent chemical stability and high Curie temperature (743 K) [3].

The main goal of our research was synthesis procedure optimalization of SrM for multiferroic applications. The strontium hexaferrite has been obtained by hydrothermal method (OH^-/NO_3^- = 2, Fe^{3+}/Sr^{2+} = 4, T_s = 220°C, 0.5 h and 240°C, 5 h). The X-ray diffraction (with CuK_α radiation) was used for phase identification and determination of the crystallites size by applying the Scherrer formula. The morphology of the samples was analyzed using Scanning Electron Microscopy (Fei Nova NanoSEM 230). Magnetic properties (PPMS fitted with VSM probe) and dielectric response (pellets, Alpha-A Novocontrol with Quatro Cryosystem) were measured in wide temperature range for as prepared samples and samples annealed at 433 K during 16 h.



SEM micrograph of $SrFe_{12}O_{19}$ phase. Small crystallites agglomerated and stack on larger crystallites.

Thin hexagonally shaped SrM crystals with mean size of few hundreds of nm are also apparent. The larger platelet crystals are a result of Ostwald ripening process.

References

[1] Q. Fang, H. Cheng, K. Huang, J. Wang, R. Li, Y. Jiao, *J. Magn. Magn. Mater.,* **294** (2005) 281–286.
[2] M. N. Ashiq, M. J. Iqbal, I. H. Gul, *J. Alloys Compd*., **487** (2009) 341–345.
[3] R.C. Pullar, *Progress Mater. Sci*. **57** (2012) 1191.

B-62

WISKERY WOLFRAMOWE W STOPACH QUASIKRYSTALICZNYCH $Al_{65}Cu_{20}Fe_{14}W$

Wojciech Gurdziel, Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz, Grzegorz Dercz

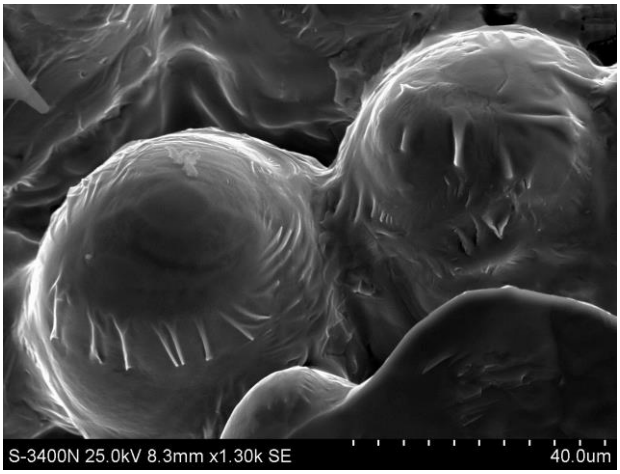
Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Nauki o Materiałach, Zakład Krystalografii, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów

Struktury quasikrystaliczne występują tylko w pewnej ograniczonej grupie stopów. Do tej grupy należą stopy Al-Cu-Fe o różnych kompozycjach składników. Bazą dla tego typu roztworów jest Al i Cu. Zmieniając zawartość żelaza możemy domieszkować roztwory innymi pierwiastkami, szczególnie metalicznymi, dążąc do zmiany właściwości otrzymywanego materiału.

Proces otrzymywania roztworu $Al_{65}Cu_{20}Fe_{14}W$ przebiegał dwuetapowo. Pierwszy etap miał na celu wstępną homogenizację roztworu w wysokotemperaturowym piecu indukcyjnym. Roztwór po roztopieniu był mieszany z wykorzystaniem mieszadła mechanicznego. W drugim etapie roztwór umieszczono w stożkowym tyglu i wykorzystując stanowisko wzrostowe do techniki Bridgmana o geometrii pionowej przeprowadzono proces krystalizacji. Procesy wysokotemperaturowe były prowadzone w atmosferze ochronnej helu 5N i pod niewielkim nadciśnieniem.

Otrzymany materiał in-situ po przygotowaniu metalograficznym poddano badaniom rentgenowskim, analizie składu fazowego, oraz przeprowadzono obserwację mikroskopową z wykorzystaniem mikroskopów optycznych i elektronowych mikroskopów skaningowych.

Przeprowadzone analizy potwierdziły występowanie dwudziestościennej fazy quasikrystalicznej. Użyta domieszka wolframu nie wpłynęła w sposób zauważalny na występowanie fazy β a także faz quasikrystalicznych. Zaobserwowano występowanie wiskerów wolframowych które tworzyły zgrupowania, kępy oraz owalne struktury zbudowane na szkielecie wolframowym (Rys. 1) gdzie budulcem i wypełnieniem przestrzeni pomiędzy wiskerami wolframu była faza β. Obserwowane włókna wolframowe charakteryzowały się średnicami od 10 do 100 nm, natomiast ich długość oscylowała, co najmniej w okolicy kilkudziesięciokrotności średnicy.



Rys. 1. Przykładowy obraz form owalnych zbudowanych na szkielecie wolframowym pokrytym fazą β.

B-63

STUKTURALNE I MAGNETYCZNE PRZEJŚCIA FAZOWE W $NiMn_{0.89}Cr_{0.11}Ge$ w BADANIACH MAGNETOMETRYCZNYCH I METODĄ DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ

Teresa Jaworska-Gołąb[1,*], Stanisław Baran[1], Ryszard Duraj[2], Vladymir Dyakonov[3], Yuriy Tyvanchuk[4] i Andrzej Szytuła[1]

[1]Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Reymonta 4, 30-059 Kraków
[2]Instytut Fizyki, Politechnika Krakowska, Podchorążych 1, 30-084 Kraków
[3]Instytut Fizyki PAN, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa
[4]Wydział Chemii, Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franko, 79-005 Lwów
[*]teresa.jaworska-golab@uj.edu.pl

Związek międzymetaliczny $NiMn_{0.89}Cr_{0.11}Ge$ występuje w fazie wysokotemperaturowej (struktura heksagonalna, grupa przestrzenna P 63/*mmc)* oraz niskotemperaturowej (struktura rombowa, grupa przestrzenna P *nma)*. Przedstawione zostaną wyniki badań przejść fazowych (strukturalnych i magnetycznych) metodą dyfrakcji rentgenowskiej (w zakresie temperatur od $80 - 400\ K$) oraz podatności magnetycznej (w zakresie temperatur od $1.9 - 400\ K$).

Pomiary dyfraktometryczne zostały wykonane na dyfraktometrze Empyrean 2 z przystawką temperaturową Cryostream, zakupionych w ramach projektu POIS 13.01.00-00-062/08, „*Rozbudowa i modernizacja infrastruktury dydaktycznej na kierunkach przyrodniczych i ścisłych UJ*". Badania magnetometryczne zostały zrealizowane z wykorzystaniem platformy eksperymentalnej PPMS zakupionej ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08).

B-64

INVESTIGATION OF THE COMPONENTS INTERACTION IN THE SYSTEM $La(Cu_{1-x}Ni_x)_5In$

A. Kharkhalis[1], O. Bednarchuk[2], T. Lukianova[2], V. Kinzhybalo[2], V. Zaremba[1]

[1] *Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine*
[2] *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław, Poland*

In this contribution we report on the investigation of the interaction between the components in the system $La(Cu_{1-x}Ni_x)_5In$ (x = 0–1) at 870 K, studied by X-ray single crystal and powder diffraction methods.

Polycrystalline samples were prepared by arc-melting of the stoichiometric amounts of the high-purity elements under argon atmosphere with their further annealing at temperature of 870 K for 1 month.

Based on the results of the X-ray phase analysis (diffractometer PANalytical X`Pert Pro, CuKα-radiation) a limited solubility of Ni in $LaCu_5In$ compound ($CeCu_{4.38}In_{1.62}$ type) [1], as well as of Cu in $LaNi_5In$ compound ($CeNi_5Sn$ type) [2] has been found. The length of the $LaCu_{5.0-3.5}Ni_{0.0-1.5}In$ solid solution is up to 21 atm.% Ni, whereas the range of existence of $LaNi_{5.0-2.0}Cu_{0.0-3.0}In$ solid solution is up to 43 atm.% Cu (Fig.1).

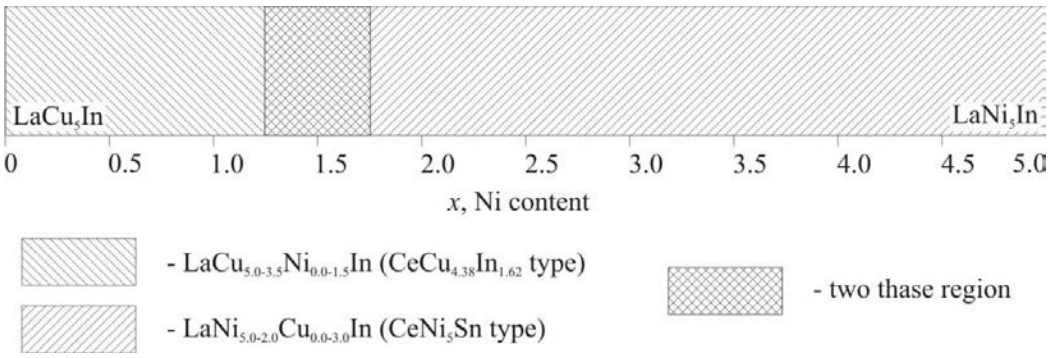


Fig. 1. Phase diagram of the $La(Cu_{1-x}Ni_x)_5In$, x = 0 - 1 at 870K.

When replacing copper to nickel in both solid solutions a gradual reduction of periods and the volume of the unit cell is observed, which is consistent with the atomic radii of the elements.

Single crystals, which were obtained by the thermal treatment of $LaCu_{2.5}Ni_{2.5}In$ using special temperature regime, also confirm the presence of such Cu-Ni replacement. The $LaCu_{2.5}Ni_{2.5}In$ single-crystal X-ray diffraction experiment was performed on Oxford Diffraction Xcalibur diffractometer (MoKα-radiation). Crystal structure of $LaCu_{2.5}Ni_{2.5}In$ was refined by 712 *hkl* reflections in $CeNi_5Sn$ structure type model to the lowest $R1$ = 0.0378, using the SHELX software package [3] (Table 1)

Table 1. Atomic coordinates and isotropic displacement parameters (Å $\cdot 10^3$) for $LaCu_{2.5}Ni_{2.5}In$

Atom	*Wyckoff site*	*x*	*y*	*z*	U_{eq}
La1	*2c*	1/3	2/3	1/4	1.09(1)
La2	*2a*	0	0	0	1.17(1)
M1	*12k*	0.8343(1)	0.6688(2)	0.1471(4)	1.02(1)
M2	*4f*	1/3	2/3	0.5466(7)	1.54(3)
M3	*2d*	1/3	2/3	3/4	1.12(3)
M4	*2b*	0	0	1/4	1.18(3)
In1	*4f*	1/3	2/3	0.0851(4)	1.09(1)

Composition of the mixture M = $Cu_{0.5}Ni_{0.5}$ was fixed to one obtained by the EDX analysis

The abovementioned results for $LaCu_{2.5}Ni_{2.5}In$ are corroborated by the results of the phase analysis and quantitative composition EDX analysis.

The structural transition of the $CeCu_{4.38}In_{1.62}$-type structure (SG *Pnnm*) to the $CeNi_5Sn$-type (SG *P6₃/mmc*) can be explained by their affinity. Both structures are built from the identical fragments which are however differently stacked, as pictured below in Fig.2.

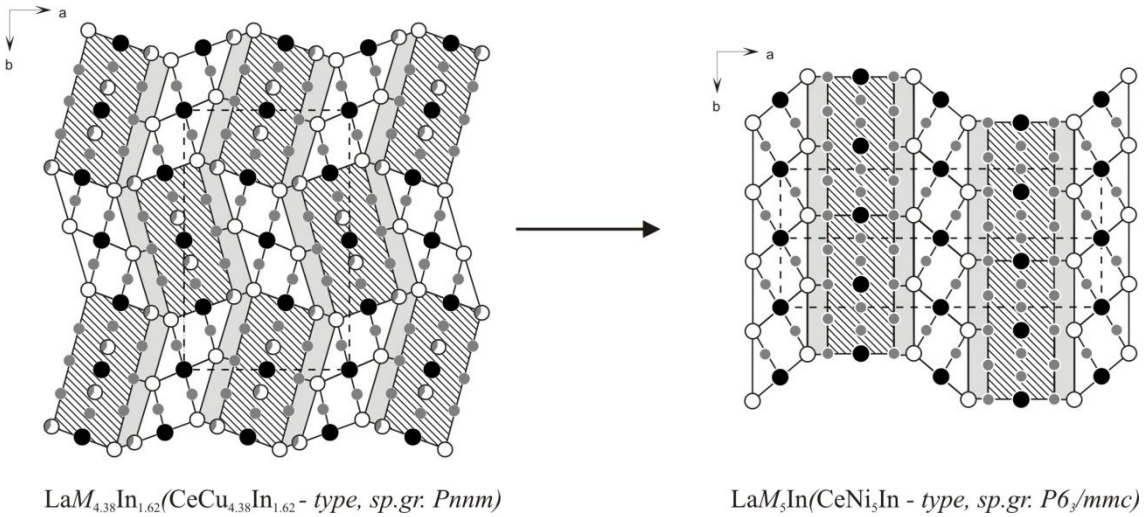


Fig.2. The mosaic stacking of the fragments in the $CeCu_{4.38}In_{1.62}$ and $CeNi_5Sn$ structure types.

References

[1] Ya. Kalychak, V. Baranyak, V Belsky, O. Dmytrakh, *Reports of the USSR Academy of Sciences*, series B, 9(1988) 39−42.

[2] V.M. Baranyak, Ya.M. Kalychak, L.V. Sysa, O.V. Dmytrakh, *Crystallography*, 37(1992), 4, 1022-1023.

[3] G.M. Sheldrick. SHELX-97. *Program for Crystal Structures Refinement*, University of Göttingen, Germany, 1997.

B-65

SYMETRIA PRAWIE-ZREDUKOWANYCH SIECI

Kazimierz Stróż

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

Każdą sieć można przedstawić na nieskończoną liczbę sposobów, stąd jej klasyfikacja i standardowy opis (komórka Bravais'go) nie należą do trywialnych zagadnień. Klasyczne metody dedukcji symetrii z danych metrycznych opierają się na procedurach redukcji, czyli poszukiwań najkrótszych wektorów sieciowych (Minkowski 1905, Niggli 1928, Delaunay 1933, Buerger 1957) i na predefiniowanych transformacjach do komórek Bravais'go. Obecność wielu najkrótszych wektorów sieciowych (np. 12 w sieci *cF*) w przypadku deformacji sieci czy niepewności pomiarowych prowadzi do niestabilności obliczeniowych, a z drugiej strony jest podstawą klasyfikacji sieci. Pomimo dużego wysiłku zarówno teoretyków jak i praktyków, jeszcze dziś, w stulecie pierwszych badań dyfrakcyjnych, automatyczna analiza danych proszkowych może wymagać ręcznych korekt lub opierać się na wyrafinowanych procedurach (np. Oishi-Tomiyasu, 2012). Istnieją procedury pozbawione wpomnianej niestabilności (Mighell, 1970, Le Page 1982), jednak mniej popularne z uwagi na geometryczną interpretację macierzy symetrii.

Należy zauważyć, że określenie symetrii sieci już na poziomie dowolnej komórki prymitywnej ułatwia nie tylko jej klasyfikację ale także analizę zmian symetrii deformowanych sieci. W tym celu wprowadzono pojęcie *prawie-zredukowanych* sieci. Sieci prawie-zredukowane, po małej deformacji są nadal prawie-zredukowane, co nie wymaga skokowych zmian parametrów komórki elementarnej. W opisie symetrii takich sieci pojawiają się macierze o wyznaczniku ±1, których dowolne potęgi zbudowane są z elementów {-1,0,1}. Są to wszystkie macierze o zadanych cechach, stąd ich zbiór (zbiór $\mathbb{V}$, 960 macierzy) można wyznaczyć kombinatorycznie. Łatwo określić symetrię sieci przez zwykłe filtrowanie $\mathbb{V}$. Każda macierz pojawia się przynajmniej raz w holohedriach arytmetycznych wysokosymetrycznych sieci o metrykach ze zbioru $\mathbb{M}$ (39 kombinatorycznie otrzymanych metryk *hP*, *cP*, *cF* i ich odwrotności). Oznacza to, że macierzom ze zbioru $\mathbb{V}$ przypisujemy kontekst sieciowy; metrykę, która gwarantuje im izometryczność przekształcenia. Ponadto każdej macierzy symetrii przypisuje się nowy *dualny symbol* geometryczny $n^{+(\text{lub }-)}[uvw](hkl)$ (Stróż, 2011). W odróżnieniu od dotychczasowych symboli o charakterze opisowym (Fischer & Koch), niesie on więcej informacji i umożliwia przeprowadzanie szeregu obliczeń krystalograficznych. Geometryczna interpretacja filtrowanych macierzy (holohedria arytmetyczna) definiuje centrowanie lub jego brak w symetrycznym kierunku, a także transformację do komórki Brawais'ego, czy łamanie symetrii sieci spowodowane zmianą odległości międzypłaszczyznowej. Wszystkie opisy prawie-zredukowanych sieci symetrycznych (o symetrii przynajmniej trójskośnej) i konkretnej holohedrii mogą być modelowane jako sieci pochodne $\mathbb{M}$ z 4 parametrami.

Przykłady
1) Dysponując dualnymi symbolami macierzy w holoedrich, kąty pomiędzy elementami

symetrii liczone mogą być na podstawie wyłącznie wskaźników, np. $[u_1v_1w_1](h_1k_1l_1)$ i $[u_2v_2w_2](h_2k_2l_2)$:

$$\cos^2\varphi = \frac{\{[u_1v_1w_1]\cdot(h_2k_2l_2)\}\{[u_2v_2w_2]\cdot(h_1k_1l_1)\}}{\{[u_1v_1w_1]\cdot(h_1k_1l_1)\}\{[u_2v_2w_2]\cdot(h_2k_2l_2)\}}$$

W ten sposób holoedrie arytmetycznych i geometryczne mają identyczną interpretację geomeryczną: przestrzenny rozkład elementów symetrii.

2) Szybkie określenie typu Bravais'go

Prawie-zredukowana komórka ma parametry: a = 4.000Å, b = 4.472Å, c = 4.583Å, α = 79.030°, β = 64.130°, γ = 64.150° (Le Page, 1982). Procedura filtrowania macierzy $\mathbb{V}$ przy założonych tolerancjach na długości wektotów bazowych i na kąty między nimi ($tol1$ = 3%, $tol2$ = 3°) zwraca osiem macierzy opisanych w tabeli tylko geometrycznie.

No	Δa[%]	Δα[^{0}]	δ[^{0}]	Symbol dualny
1	0.000	0.000	0.000	1 [] ()
2	0.006	0.007	0.005	2 [$\bar{1}$ 02] (001)
3	0.998	1.145	0.714	2 [$\bar{1}$ 20] (010)
4	0.998	1.145	0.714	2 [100] (211)
5	2,482	1.125	0.714	4^+ [100] (211)
6	2,488	0.027	0.714	4^- [100] (211)
7	2,482	0,020	1.480	2 [01 $\bar{1}$] (01 $\bar{1}$)
8	2,488	1.125	1.482	2 [$\bar{1}$ 11] (011)

Holoedria arytmetyczna odpowiada cieci tI (centrowanie wynika z symboli dualnych. Gdy parameter wyznaczane są z wyższą precyzją ($tol1$ = 1, $tol2$ = 1,5), tylko górne cztery rzędy opisują izometrie w danej sieci. Typem sieci jest oF. Natomiast gdy wiemy, że metryka sieci wyznaczona jest na podstawie bardzo precyzyjnych pomiarów, ($tol1$ = $tol2$ = 0.01), symetria nie może być wyższa niż mC.

3) Modelowanie komórki fazy S (rozszerzony austenit)

Ulepszanie właściwości stali austenitycznej przez azotowanie plazmowe prowadzi do przesyconaj warstwy (faza S). Eksperymenty XRD pokazują pozornie sprzeczne efekty: linie dyfrakcyjne przesuwają się w sposób niejednorodny (łamanie symetrii), lecz brak jest ich typowych rozszczepień. Modelowanie pokazuje, że zachowanie takie możemy wyjaśnić równomiernym „puchnięciem" komórki i uprzywilejowaną deformacją romboedryczną (w każdym ziarnie jeden kierunek [111] najbardziej zbliżony do normalnej).

Koncepcja przestrzeni prawie-zredukowanych sieci przesuwa punkt ciężkości z analiz metryk sieci na, analizę jej symetrii, z rozważań o izometrii na poszukiwania ortogonalności pomiędzy kierunkiem [uvw] a wskaźnikami (hkl), co jest bliższe klasyfikacji Bravais'go. Kompletność przestrzeni eliminuje niestabilności pojawiające się w zredukowanuch sieciach i umożliwia korzystanie z relacji kombinatorycznych.

Literatura

[1] Oishi-Tomiyasu R. (2012). *Acta Cryst*. A**68**, 525-535.
[2] Le Page Y. (1982). *J. Appl. Cryst.* **15**, 255-259.
[3] Stróż K. (2011) *Space of symmetry matrices with elements 0,±1 and complete geometric description; its properties and application*, Acta Cryst. A67: 421-429.

B-66

RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA KOMPOZYTÓW POLIMER/NANORURKA WĘGLOWA

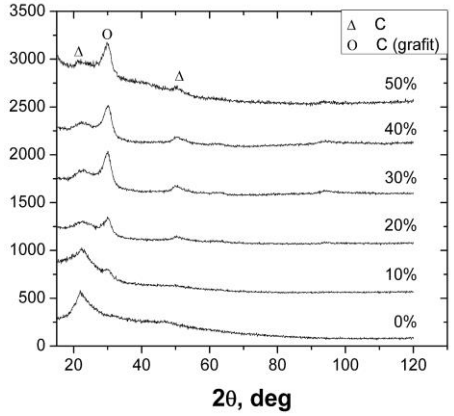
Patrycja Zygoń[1], Monika Gwoździk[1], Jerzy Peszke[2], Zygmunt Nitkiewicz[1]

[1]Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej19, 42-201 Częstochowa
[2]Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Zakład Fizyki Ciała Stałego, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Nanorurki węglowe (CNT) ze względu na wysokie własności wytrzymałościowe są potencjalnie atrakcyjnym materiałem wzmacniającym do polimerów, materiałów ceramicznych i metali. Posiadają dużą wytrzymałość na rozciąganie do 500 GPa, moduł sprężystości – 7-8 TPa oraz dużą odporność na wysoką temperaturę (>3000 °C w próżni). Znakomicie przewodzą prąd elektryczny nawet do wartości gęstość prądu rzędu 1 GA/cm^2, co w połączeniu z ich niewielkimi średnicami sprawia, że stanowią doskonały materiał do tworzenia ścieżek w układach elektronicznych.

W pracy zostały przedstawione wyniki badań rentgenograficznych kompozytów polimerowo-węglowych. Kompozyty charakteryzowały się różną zawartością nanorurek węglowych: 10%, 20%, 30%, 40% i 50%. Nanorurki użyte do zbrojenia kompozytów to wielościenne nanorurki węglowe, które zostały otrzymane metodą CVD. Osnowę kompozytów stanowił alkohol poliwinylowy (PVA).

Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFFERT 3003T/T za pomocą lampy kobaltowej o długości fali λ=0,17902 nm. Wykonano badania rentgenowskie obejmujące pomiary w symetrycznej geometrii Bragga-Brentano (XRD) w zakresie kątów 15 – 120° z krokiem kątowym 0,1° i czasem ekspozycji 3 sekundy. W identyfikacji faz wykorzystano program komputerowy i bazę danych krystalograficznych DHN PDS.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenograficzne osnowy i poszczególnych kompozytów.

Na dyfraktogramach rentgenograficznych (rys. 1) widoczne są charakterystyczne piki pochodzące od węgla i od grafitu. Pik charakterystyczny dla osnowy pochodzi od węgla z łańcucha węglowodorowego, który jest typowy dla polimerów. Hybrydyzacja jaka występuje pomiędzy takimi atomami węgla to sp^3. Natomiast piki charakterystyczne dla zbrojenia pochodzą od grafitu (nanorurki węglowe). Dla takich

połączeń między atomami węgla charakterystyczna jest hybrydyzacja sp^2. Na dyfraktogramach można zauważyć, że wraz ze wzrostem zawartości nanorurek węglowych zwiększa się intensywność piku.

Literatura

[1] A. Huczko, Nanorurki węglowe. Czarne diamenty XXI wieku. Warszawa (2004)
[2] P. Zygoń, M. Gwoździk, J. Peszke, Z. Nitkiewicz, C. Kolan, *Hutnik-Wiadomości Hutnicze,* Nr **5** (2013) s. 366-368
[3] M. Bystrzejewski, T. Pichler, M. Ruemmeli, *Wiadomości Chemiczne*. Z. **60** (2006) 9-10, s. 569-607
[4] P. Zygoń, M. Gwoździk, J. Peszke, Z. Nitkiewicz, J. Jędryka. *Kompozyty*. Nr **3** (2013) s. 179-184
[5] C.F. Deng, D.Z. Wang, X.X. Zhang, A.B. Li. *Materials Science and Engineering.* A **444** (2007) s. 138–145

B-67

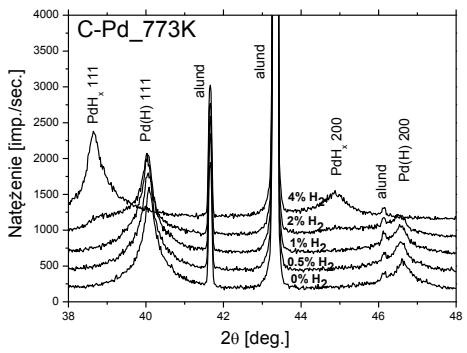
BADANIA ZMIAN STRUKTURY KRYSTALICZNEJ NANOZIAREN Pd W MATRYCY WĘGLOWEJ POD WPŁYWEM WODORU

Ryszard Diduszko[1,2]

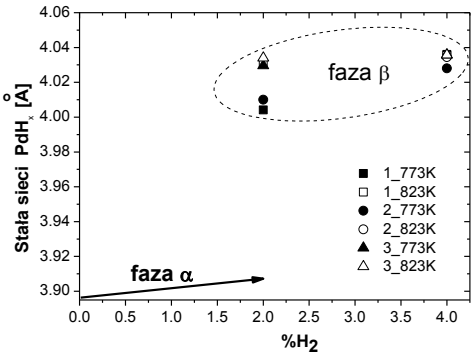
[1]*Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa*
[2]*Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-916 Warszawa*

Warstwy C-Pd na podłożu szkła kwarcowego i polikrystalicznego alundu, były wytworzone w ITR metodą PVD z zastosowaniem jako źródeł octanu palladu i fulerenu C_{60}. Następnie warstwy były poddawane procesowi CVD w temperaturze 500°-750° C i w przepływie mieszaniny argonu i ksylenu. Grubość warstwy po procesach wynosiła 300-500 nm [1].

Pomiary dyfrakcyjne wykonywano na synchrotronie DESY w laboratorium Hasylab na linii pomiarowej W1. Zastosowano monochromatyzowaną długość fali promieniowania odpowiadającą linii miedzianej lampy rentgenowskiej $K_{\alpha 1}Cu$. Ze względu na małą grubość warstwy i małą zawartość palladu, zastosowano geometrię pomiarową typu GIXD – dyfrakcję przy ślizgowym padaniu wiązki pierwotnej. Kąt padania był stały i wynosił 2°.



Rys. 1. Dyfraktogramy wygrzanej warstwy Pd-C na alundzie wykonane metodą GIXD dla różnych zawartości wodoru w atmosferze mieszaniny gazów H_2/N_2.



Rys. 2. Zmiana stałej sieci dwóch faz wodorku palladu w funkcji zawartości wodoru w atmosferze mieszaniny gazów H_2/N_2 (większe ziarna)

Proces tworzenia wodorku palladu, bez zmiany przestrzennego układu atomów Pd (*fcc*) jest w pełni odwracalny – świadczą też o tym pomiary rezystancji warstw. W warstwach występuje szeroki rozkład wielkości ziaren palladu: od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Zaobserwowano różne, zależne od średnicy, zachowanie się tych ziaren pod wpływem obecności wodoru. Większe ziarna wolniej absorbuja wodór i skokowo zmieniają fazę wodorku z *α* na *β,* natomiast mniejsze, kilkunanometrowe reagują na wodór zdecydowanie szybciej i zmieniają stałą sieci w sposób niemal ciągły.

Literatura

[1] E.Kowalska, E.Czerwosz, A.Kamińska, M.Kozłowski, J.Therm.Anal.Calorim.(2012), **108**, 1017-1023

B-68

CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA POPIOŁÓW LOTNYCH POCHODZĄCYCH Z RÓŻNYCH ŹRÓDEŁ EMISJI

Ilona Lisiecka, Anna Zawada, Józef Iwaszko, Zbigniew Bałaga

Instytut Inżynierii Materiałowej,
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów,
Politechnika Częstochowska,
Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Zróżnicowane właściwości fizyczne, chemiczne i mineralogiczne oraz masowość powstawania popiołów lotnych pozwalają na ich szerokie wykorzystanie jako surowców w wielu dziedzinach gospodarki m.in. w przemyśle materiałów budowlanych np. w produkcji betonu, cementu, klinkieru cementowego, kruszyw lekkich, ceramiki budowlanej, a także w górnictwie, drogownictwie i rolnictwie [1, 2]. Zastosowanie popiołów lotnych w technologiach produkcyjnych, poza zyskami ekologicznymi i ekonomicznymi, przynosi również korzyści techniczne nadając szereg pożądanych cech produktom wytwarzanym z ich udziałem [3].

Skład chemiczny popiołów lotnych w dużym stopniu zależy od rodzaju spalanego paliwa oraz rodzaju instalacji, w której odbywa się spalanie. Podstawowymi składnikami popiołów lotnych są: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 oraz CaO. Ponadto w popiołach lotnych występują składniki uboczne, do których należą: MgO, K_2O, Na_2O, SO_3, P_2O_5, TiO_2. Dodatkowo w składzie mineralogicznym stwierdza się obecność śladowych ilości takich pierwiastków jak: Ba, Cu, Sr, Ni, Cr, Zn, Cd, Mo, V, Se, Pb, As i innych. W popiołach lotnych występować może również niespalony węgiel (tzw. straty prażenia), którego zawartość zależy od: składu frakcyjnego spalanego pyłu węglowego (im drobniej zmielony jest węgiel, tym mniejsza zawartość niespalonego węgla), temperatury i czasu spalania (im wyższa temperatura i dłuższy czas spalania tym mniejsze są straty prażenia) oraz konstrukcji paleniska (większe pozostałości węgla występują na ogół w popiołach uzyskanych z kotłów fluidalnych) [4, 5]. W tabeli 1 przedstawiono przykładowe składy chemiczne głównych typów popiołu lotnego.

Tabela 1. Skład chemiczny krajowych popiołów lotnych, % mas. [6]

Rodzaj składnika	**Charakterystyczny typ popiołu lotnego**			
	popiół krzemionkowy	popiół wapienny	popiół z suchego odsiarczania	popiół z fluidalnego spalania
SiO_2	52,0	42,8	41,9	339
Al_2O_3	23,0	17,5	21,5	17,9
Fe_2O_3	13,0	4,4	7,6	6,7
CaO	6,0	23,4	19,3	18,7
w tym CaO wolne	1,0	4,1	6,8	4,8
MgO	2,5	0,9	1,4	3,1
SO_3	1,0	4,3	2,4	9,0
Na_2O+K_2O	2,9	0,3	3,2	2,8

Popioły lotne krzemionkowe otrzymywane głównie ze spalania węgli kamiennych, powstają w wysokich temperaturach spalania (1450-1600°C) i zawierają

dużą ilość szkliwa krzemianowo-glinianowego zasobnego w tlenki kwaśne SiO_2 i Al_2O_3. Wśród faz krystalicznych w popiołach krzemionkowych występuje: mullit ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), niskotemperaturowa odmiana kwarcu (ß- SiO_2), magnetyt (Fe_2O_4) oraz hematyt (α-Fe_2O_3). Składniki niepożądane to: niespalony węgiel, wolne CaO, niekorzystna jest ponadto wysoka zawartość SO_3. Cechą charakterystyczną popiołów lotnych krzemionkowych jest kulisty kształt większości ziaren popiołu. Z uwagi na swoje właściwości fizyczne i chemiczne popiół lotny, pochodzący ze spalania węgla kamiennego, jest pełnowartościowym surowcem stosowanym dotychczas głównie w przemyśle materiałów budowlanych [7].

Popioły lotne wapniowe powstają w wyniku spalania węgla brunatnego. Ten rodzaj popiołu charakteryzuje się aktywnością pucolanowo-hydrauliczną. W swoim składzie popioły te zawierają duże ilości Al_2O_3 i SiO_2, kilka procent Fe_2O_3, a także znaczne ilości niezwiązanego CaO i MgO. Krzemianowo-glinianowa faza szklista wzbogacona jest w wapń oraz magnez, zaś podstawowymi składnikami krystalicznymi tych popiołów są: kwarc, anhydryt, wolne CaO, gelenit oraz anortyt. Ich cechą charakterystyczną jest duża zmienność składu chemicznego i fazowego [8].

Popioły ze współspalania biomasy mają bardziej zróżnicowany skład chemiczny od składu popiołów ze spalania węgla. Biomasa cechuje się niższą niż węgiel kalorycznością i wyższą wilgotnością, ponadto wykazuje wyższą zawartość części lotnych, zmieniającą warunki zapłonu i spalania, a także niższą zawartość azotu i siarki. Analiza składu fazowego popiołów ze współspalania biomasy, wykazuje zdecydowanie mniejszą ilość fazy szklistej aniżeli składników krystalicznych. W popiele z biomasy występuje na ogół znacznie większa zawartość takich składników jak CaO, MgO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, natomiast mniejsza zawartość SiO_2, Al_2O_3, TiO_2 w porównaniu do popiołu ze spalania węgla [8].

W pracy dokonano charakterystyki strukturalnej popiołów lotnych nowej generacji, pochodzących ze spalania 100% biomasy, których właściwości nie są do końca poznane. Przy obecnym stanie wiedzy, trudno jest wykorzystać je w sposób analogiczny do konwencjonalnych popiołów lotnych, bez przeprowadzenia szczegółowych badań w tym zakresie. Dzięki szerszemu poznaniu właściwości popiołów lotnych nowej generacji, będzie możliwe opracowanie odpowiednich technologii ich przetwarzania w funkcjonalne wyroby użytkowe.

Literatura

[1] Czarnecki L., Więcławski R.: Możliwości zastosowania popiołów lotnych w budownictwie, Materiały Budowlane, nr 9, 2005, s.83

[2] Kępys W. : Próba odzysku popiołów lotnych i żużli z instalacji termicznego przekształcania odpadów jako kruszywa sztucznego, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 24, zeszyt 3/3, 2008, s.149-156

[3] Ferreira C., Ribeiro A., Ottosen L.: Possible applications for municipal solid waste fly ash, Journal of Hazardous Materials, B96, 2003, s.201-216

[4] Kasprzyk K., Pietrykowski P.: Wykorzystanie popiołów lotnych w gospodarce [online]. Zakład Spalania i Detonacji, Politechnika Wrocławska,

[5] http://www.spalanie.pwr.wroc.pl/badania/witryfikacja/popioly.htm/ [2014−06−02]

[6] Szponder D.K., Trybalski K.: Określanie właściwości popiołów lotnych przy użyciu różnych metod i urządzeń badawczych, Górnictwo i Geoinżynieria, 33(2), 2009, s.287-298

[7] Gonet A., Stryczek S., Wojciechowski R.: Wytrzymałość na ściskanie zaczynów cementowo-iłowych z dodatkiem popiołu fluidalnego „Żerań", Wiertnictwo, Nafta, Gaz, 22(2), 2005, s.551-558

[8] Galos K., Ulias-Bocheńczyk A.: Źródła i użytkowanie popiołów lotnych ze spalania węgli w Polsce, Gospodarka Surowcami mineralnymi, tom 21, zeszyt 1, 2005, s.23-42

[9] Kosior-Kazberuk M.: Nowe dodatki mineralne do betonu, Budownictwo i Inżynieria Środowiska, nr 2, 2011, s.47-55

B-69

PHASE TRANSITIONS IN COMPLEX OXIDE SYSTEMS

Ludwik Górski

National Centre for Nuclear Research, 05-400 Otwock-Świerk, Poland.

Several composites based mainly on aluminum and zirconium oxides are studied. These composites are applying in nuclear medicine and engineering.

Some of studied materials are listed below:

$$Al_2O_3 + \begin{matrix} NiO \\ SiO_2 \\ TiO_2 \\ ZrO_2 \end{matrix} \qquad\qquad ZrO_2 + \begin{matrix} CeO_2 \\ SrO \\ WO_3 \\ Y_2O_3 \end{matrix}$$

Thermally induced phase transitions are caused both by long time annealing and rapid processes of the thermal shock type. Polycrystalline composites in the form of powders and layers deposited on metallic substrate are studied by X-ray diffraction methods.

Both Al_2O_3 and ZrO_2 show complex polymorphism and additive of second oxide may decrease the extent or modify phase transitions occurred. Studied composite properties are dependent on existing crystal form and therefore all data about thermal stability and appearing phase transitions are important from the application point of view.

The revealed transitions differ each other from that occurring in thermodynamic equilibrium conditions. In some composites the appearing of common ternary phase such as zirconates, spinel, mullite or tielite are observed whereas others form solid solutions as ZrO_2 with CeO_2 ,Y_2O_3 and rare earth oxides or remain as separate oxides. Stabilization of cubic and tetragonal ZrO_2 protecting against transformation to monoclinic crystal form by above oxides forming stable solid solution is already known but its stabilization by Al_2O_3 and WO_3 existing as separate oxides has been observed recently.

Further works on the conditions and extent of the above effects are still in progress.

B-70

WPŁYW ZAWARTOŚCI DOMIESZKI ORAZ METODY SYNTEZY NA STRUKTURĘ I MORFOLOGIĘ NANOKRYSTALICZNEGO $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y}$

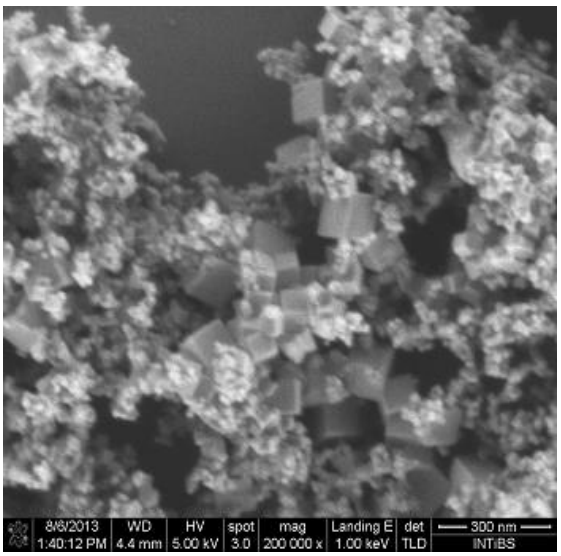
O. Mendiuk, L. Kepiński

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław, Polska

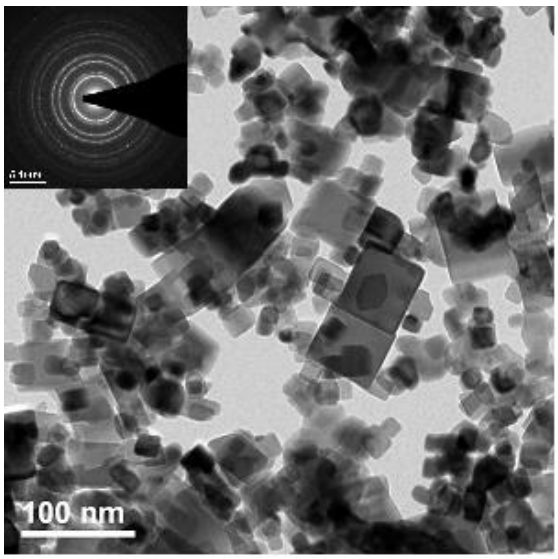
Nanokrystaliczny czysty albo domieszkowany tlenek ceru jest ważnym materiałem, często używanym w różnych dziedzinach m.in. w optyce, mikroelektronice i katalizie. Domieszkowanie tlenku ceru jonami innych lantanowców Ln^{3+} wprowadza defekty struktury (luki tlenowe), co poprawia aktywność katalityczną i stabilność termiczną tlenku. Wiadomo, że katalityczna aktywność nanocząstek tlenku ceru zależy od ich morfologii. Cząstki CeO_2 o kształcie kostek sześciennych bądź pręcików, mające płaszczyzny {100} na powierzchni, wydajnie katalizują reakcje utleniania CO oraz spalania sadzy [1,2]. Bardzo nieliczne są natomiast informacje na temat aktywności nanocząstek domieszkowanego CeO_2 o podobnej morfologii.

W prezentowanej pracy mieszane tlenki typu $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y}$ (Ln=Gd, Er) zostały otrzymane metodą hydrotermalną, klasyczną oraz z zastosowaniem mikrofal [3,4]. W badaniach zastosowano komplementarne metody: SEM-EDS, EBSD, TEM, XRD i spektroskopię Ramanowską.

Za pomocą klasycznej metody hydrotermalnej, przy niskiej zawartości jonów domieszkujących $x \leq 0.2$, otrzymano mieszany tlenek $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-y}$ o strukturze fluorytu w postaci nanocząstek o sześciennym kształcie z bimodalnym rozkładem wielkości ziaren (małe 5-20 nm oraz większe 50-80 nm) (Rys.1). Przy większych stężeniach jonów domieszki ($x > 0.3$) dodatkowo powstają nanocząstki $Ln(OH)_3$ o kształcie pręcików.



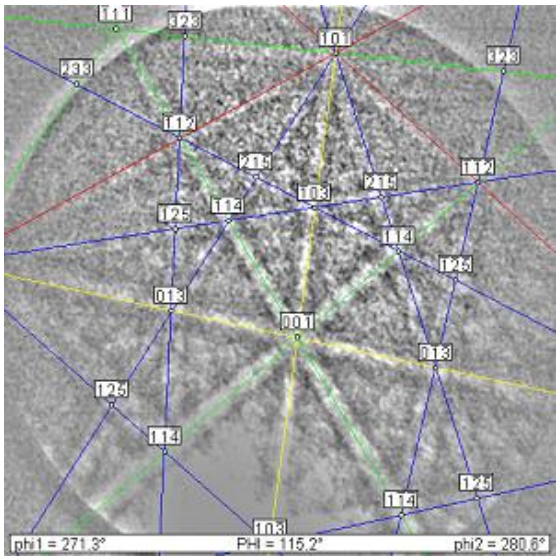
Rys.1. Obraz SEM $Ce_{0.95}Er_{0.05}O_{2-y}$ (klasyczna metoda hydrotermalna)



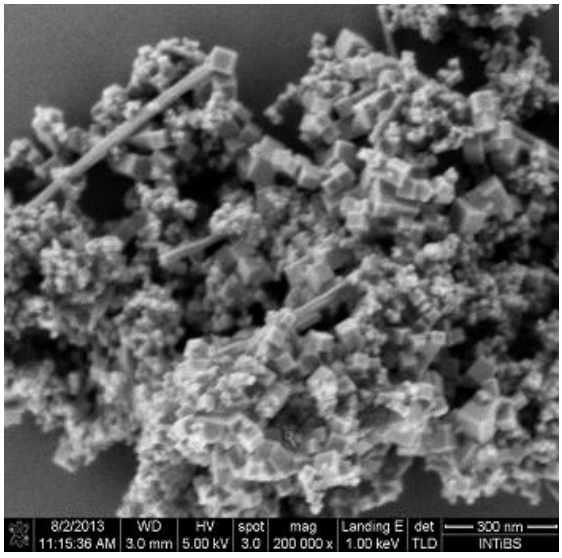
Rys.2. Obraz TEM i widmo SAED $Ce_{0.95}Er_{0.05}O_{2-y}$ (klasyczna metoda hydrotermalna)

B-70

Obraz TEM pokazuje, że także mniejsze cząstki mają głównie kształt regularnych kostek, choć wśród nich część posiada zaokrąglane naroża (Rys.3). Obraz SAED zawiera wyraźne pierścienie identyfikujące strukturę typu fluorytu. Rozkład wielkości cząstek jest bardzo szeroki i bimodalny. Metoda EBSD wraz z EDS została użyta do analizy struktury i składu pojedynczej i dużej kostki tlenku (50-80 nm) występującej w próbce (Rys. 3). Analiza potwierdziła, że sześcienna nanocząstka mieszanego tlenku ma strukturę tlenku ceru typu fluorytu i jest pojedynczym kryształem, a nie aglomeratom mniejszych krystalitów.



Rys. 3. Zindeksowany obraz dyfrakcyjny EBSD pojedynczej kostki $Ce_{0.95}Er_{0.05}O_{2-y}$



Rys. 4. Obraz SEM $Ce_{0.95}Er_{0.05}O_{2-y}$ (metoda hydrotermalna z użyciem mikrofal)

Zastosowanie metody hydrotermalnej z użyciem mikrofal znacznie skraca czas syntezy oraz wpływa na morfologię materiału. W całym zakresie stosowanych stężeń jonów domieszki ($0.05 < x < 0.5$) próbka jest jednak dwufazowa i pojawiają się cząstki o kształcie pręcików i kostek (Rys. 4).

Literatura

[1] X.W. Liu, et.al., J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 3140–3141;
[2] K.B. Zhou, X. Wang, X.M. Sun, Q. Peng, Y.D. Li, J. Catal. 229 (2005) 206–212;
[3] H.X. Mai, L.D. Sun, Y.W. Zhang, R. Si, W. Feng, H.P. Zhang, H.C. Liu, C.H. Yan, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24380–24385.;
[4] Z. Wang, Q. Wang, Y. Liao, G. Shen, X. Gong, N. Han, H. Liu, Y. Chen, ChemPhysChem., 12 (2011) 2763–2770

B-71

DOSKONAŁOŚĆ STRUKTURALNA WENTYLOWANYCH ŁOPATEK TURBIN Z NADSTOPU NIKLU CMSX-4

Jacek Krawczyk[1], Włodzimierz Bogdanowicz[1], Jan Sieniawski[2], Krzysztof Kubiak[2]

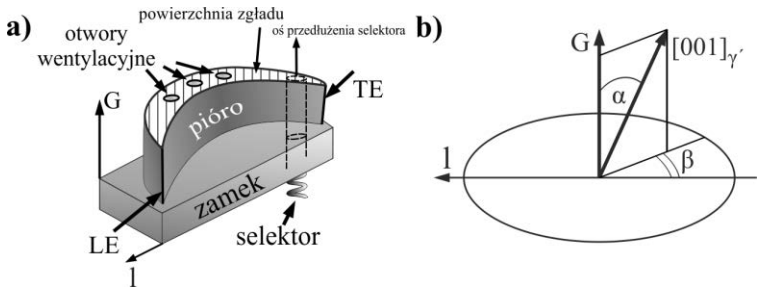
[1]Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach
ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów
[2]Katedra Materiałoznawstwa, Politechnika Rzeszowska, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów
jacek.krawczyk@us.edu.pl

Monokrystaliczne materiały konstrukcyjne są aktualnie często stosowanymi materiałami w wielu wysoko zaawansowanych technologicznie gałęziach przemysłu. Znajdują się wśród nich nadstopy niklu, z których wytwarzane są łopatki turbin silników lotniczych. Warunki w jakich pracują łopatki wymagają od nich specyficznych właściwości wytrzymałościowych, które spełniają nadstopy niklu CMSX-4. Są one odporne na długotrwałe działanie wysokich temperatur i mało podatne na pełzanie, również w podwyższonych temperaturach, pomimo dużych obciążeń o skomplikowanym charakterze, jakim poddawane są łopatki podczas pracy [1].

Wpływ na parametry wytrzymałościowe łopatek mają między innymi ich orientacja krystalograficzna oraz doskonałość strukturalna związana ze strukturą dendrytyczną, co bezpośrednio związane jest z parametrami technologicznymi procesu kierunkowej krystalizacji metodą Bridgmana. Dodatkowym elementem, który wpływa na wytrzymałość monokrystalicznych łopatek ze stopów CMSX-4 jest ich skomplikowana geometria (Rys. 1a), wpływająca na odstępstwa od wymaganego typu mikrostruktury [2].

Z powyższych powodów celem badań była analiza doskonałości strukturalnej wentylowanych łopatek turbin z komór spalania silników odrzutowych, prowadząca do sformułowania sugestii zmian parametrów procesu otrzymywania łopatek turbin, co z kolei może pośrednio przełożyć się m.in. na wydłużenie czasu eksploatacji.

Do oceny doskonałości strukturalnej łopatek posłużyły metody rentgenowskiej analizy strukturalnej, w tym rentgenowska topografia dyfrakcyjna i metoda Lauego oraz mapowanie orientacji krystalicznej, stosowana z użyciem dyfraktometru firmy EFG-Berlin [3]. Geometryczna interpretacja parametrów, uzyskanych w badaniach powyższą metodą, przedstawiona jest schematycznie na Rys. 1b. Odchylenie kątowe oraz obrót osiowy względem założonego kierunku krystalograficznego i orientacji zaznaczono odpowiednio jako α i β.



Rys. 1. a) Model geometrii fragmentu wentylowanej łopatki silnika lotniczego oraz b) schemat sposobu interpretacji parametrów orientacji krystalograficznej przy zastosowaniu dyfraktometru EFG-Berlin.

B-71

Analizie poddano przekroje poprzeczne łopatek, rozmieszczone wzdłuż osi łopatki w odległościach około 10 mm. Największe obniżenie doskonałości strukturalnej (zwiększenie kąta α, czyli odchylenia od założonego kierunku krystalograficznego, zgodnego z kierunkiem krystalizacji) zaobserwowano w obszarze przejścia pomiędzy zamkiem i piórem łopatek. Doskonałość strukturalna pióra łopatek jest większa w obszarze osi przedłużenia selektora (wzdłuż osi łopatki) – Rys. 1. Zakres wartości kąta α dla wszystkich przekrojów wszystkich łopatek wahał się w zakresie od około 1,5° do około 12°. Wartości odchylenia kątowego α w obszarze osi selektora oraz obszarach największej odległości pomiędzy ściankami łopatek są stosunkowo niewielkie, zmieniają się natomiast w obszarach cienkościennych. Potwierdzeniem takiego charakteru zmian są wyniki badań metodą dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej. Zmniejszenie jednorodności i zwiększenie kontrastu na topogramach występuje w większej odległości od obszaru osi przedłużenia selektora. Ponadto, wzrost tej odległości skutkuje tworzeniem granic niskokątowych.

Występowanie otworów wentylacyjnych w łopatkach powoduje dodatkowe ograniczenia podczas wzrostu ramion dendrytów drugiego i wyższych rzędów, co w efekcie powoduje zaburzenie mikrostruktury dendrytycznej, a nawet tworzenie granic bloków. Doskonałość strukturalną zmniejsza również obrót rdzeni, a wraz z nimi ramion dendrytów, wokół własnej osi, co określa kąt β. Zmierzona wartość kąta β dla analizowanych łopatek jest zależna od odległości od osi przedłużenia selektora w łopatce. Zwiększanie tej odległości powoduje zwiększanie kąta obrotu rdzeni dendrytów.

Parametry α i β oraz charakter ich zmian ma duże znaczenie w określeniu doskonałości strukturalnej łopatek z nadstopów niklu CMSX-4. Duże fluktuacje wartości powyższych parametrów spowodowane są występowaniem granic niskokątowych i innych defektów strukturalnych, powstałych podczas krystalizacji, a mogących obniżyć wytrzymałość mechaniczną łopatek. Zmiany w mikrostrukturze dendrytycznej zamków łopatek, które to zamki krystalizują najwcześniej, powodują „dziedziczenie" powstałych tam zaburzeń do mikrostruktury obszaru pióra. Podobne zjawisko „dziedziczenia" następuje w procesie rozrostu ramion dendrytów, które napotykając przeszkodę w postaci otworu wentylacyjnego lub ścianki tygla, powodują zaburzenia struktury podczas dalszego rozrostu. Prawdopodobnie możliwy jest dobór takich optymalnych parametrów procesu krystalizacji i rozkładu geometrycznego otworów wentylacyjnych w objętości łopatki, dla których liczba procesów początku „dziedziczenia" zaburzeń struktury będzie najmniejsza. W tym przypadku musi być określony precyzyjny rozkład i wielkość otworów wentylacyjnych, a także rozmiary oraz geometria pióra łopatek.

Literatura

[1] R.C. Reed, *The Superalloys, Fundamentals and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, 2006.

[2] A. Onyszko, W. Bogdanowicz, J. Sieniawski, *Solid State Phenom.*, **186** (2012) 151.

[3] A. Onyszko, W. Bogdanowicz, K. Kubiak, J. Sieniawski, *Crys. Res. Technol*. **45** (2010) 1326.

B-72

RENTGENOWSKA ANALIZA TYTANU GRADE 2 PO OBRÓBCE LASEREM CO_2

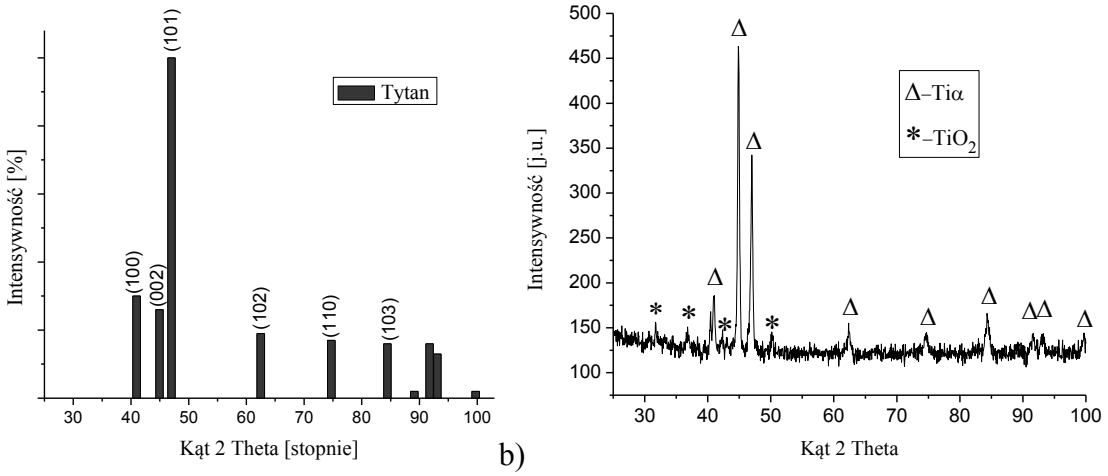
Karolina Fila, Józef Iwaszko

Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów,
Instytut Inżynierii Materiałowej,
Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

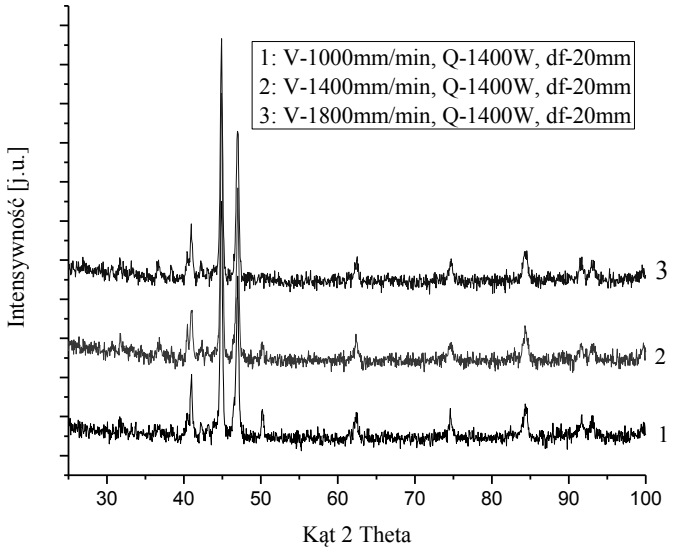
Tytan należy do najbardziej perspektywicznych i innowacyjnych materiałów metalicznych nowej generacji. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości (mała gęstość, wysoka wytrzymałość względna i odporność korozyjna oraz biokompatybilność) tytan i jego stopy znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. To co obniża potencjał aplikacyjny tytanu to relatywnie niska twardość i odporność na ścieranie. Jednym z rozwiązań umożliwiających podwyższenie właściwości warstwy wierzchniej tytanu jest obróbka powierzchniowa realizowana za pomocą skoncentrowanych źródeł ciepła [1-3]. Wiązka laserowa, strumień plazmy czy wiązka elektronów pozwalają uzyskać bardzo znaczny gradient temperatury w materiale, co sprawia, że struktura materiału kształtowana jest w warunkach skrajnie nierównowagowych. Towarzyszyć temu mogą znaczące zmiany w składzie fazowym, w tym powstanie faz i struktur nierównowagowych, a nawet zablokowanie dyfuzyjnych procesów zarodkowania i wzrostu zarodków, skutkujące powstaniem struktury amorficznej. Głównym celem badań realizowanych w ramach niniejszej pracy było określenie wpływu obróbki powierzchniowej realizowanej za pomocą lasera CO_2 na skład fazowy tytanu (Grade 2), a także analiza zmienności tego składu w funkcji zastosowanych parametrów obróbki. Materiał do badań stanowiły prostopadłościenne próbki o wymiarach 60x30x10 mm. Obróbkę powierzchniową wykonano za pomocą lasera CO_2 o ciągłej charakterystyce pracy. Zmiennymi parametrami pracy były: moc lasera Q (900-1600 W), prędkość skanowania V (1000-2000 mm/min) i odległość powierzchni próbki od ogniska lasera df (20-30 mm).

Analizę składu fazowego wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Seifert 3003 T-T, wykorzystując filtrowane promieniowanie lampy kobaltowej o długości fali $\lambda_{Co} = 0{,}17902$ nm. Badanie wykonano w zakresie kąta dyfrakcji 25-100°, z krokiem pomiarowym 0,05° i czasem zliczania impulsów 5s. W oparciu o wzorce JCPDS przeprowadzono identyfikację faz. Otrzymane dyfraktogramy przedstawiono na rysunkach 1 i 2. W analizowanych próbkach stwierdzono obecność refleksów od Ti-α oraz TiO_2. Obecność TiO_2 świadczy, że pomimo zastosowania ochronnej osłony argonowej, nie udało się skutecznie zabezpieczyć krzepnącego materiału przed oddziaływaniem tlenu z atmosfery. W toku badań stwierdzono ponadto nadprzeciętny wzrost intensywności refleksu od płaszczyzny (002) tytanu, w stosunku do wzorca JCPDS. Fakt ten świadczyć może o powstaniu tekstury w materiale. Należy sądzić, że powstanie uprzywilejowanej orientacji mogło być spowodowane kierunkowością odpływu ciepła z krzepnącego jeziorka metalu podczas obróbki laserem. Kolejny wątek pracy dotyczył oceny wpływu parametrów obróbki na skład fazowy materiału badawczego. Analiza składu fazowego materiału badawczego w funkcji parametrów

obróbki powierzchniowej nie wykazała wyraźnych zmian w składach analizowanych próbek, które można by było ująć w prawidłowość.



Rys.1. Wzorzec JCPDS tytanu (a); Dyfraktogram materiału po obróbce laserem CO_2 (parametry obróbki: V=1400mm/min, Q=1400W, df=20mm) (b).



Rys.2. Skład fazowy w funkcji parametrów obróbki laserem CO_2.

Literatura

[1] Liu, J.; Watanabe, I.; Yoshida, K.; Atsuta, M., *„Joint strength of laser-welded titanium", Dental Materials* Volume: 18, Issue: 2, March, 2002, pp. 143-148.

[2] Ohtsu, Naofumi; Yamane, Misao; Kodama, Kenji; Wagatsuma, Kazuaki, *„Surface hardening of titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation at 1064- and 532-nm wavelengths in nitrogen atmosphere", Applied Surface Science Volume: 257, Issue: 3, November 15, 2010, pp. 691-695.*

[3] Trtica, Milan; Gakovic, Biljana; Batani, Dimitri; Desai, Tara; Panjan, Peter; Radak, Bojan, *„Surface modifications of a titanium implant by a picosecond Nd:YAG laser operating at 1064 and 532nm", Applied Surface Science Volume: 253, Issue: 5, December 30, 2006, pp. 2551-2556.*

B-73

WPŁYW DODATKU CERAMIKI NA STRUKTURĘ KOMPOZYTU TYTAN – HYDOKSYAPATYT

Magdalena Klimas, Agata Dudek

Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów
Instytut Inżynierii Materiałowej
al. Armii Krajowej 19, 42 – 200 Częstochowa
magdaklimas@wip.pcz.pl

Wieloletnie obserwacje kliniczne materiałów metalicznych, zdecydowały o umieszczeniu w grupie tworzyw o perspektywicznym znaczeniu dla medycyny stopów tytanu. Według wielu autorów modernizacja i uściślanie składu chemicznego i fazowego materiałów metalicznych, doprowadziły do osiągnięcia granicznego pułapu biotolerancji tych materiałów [1].

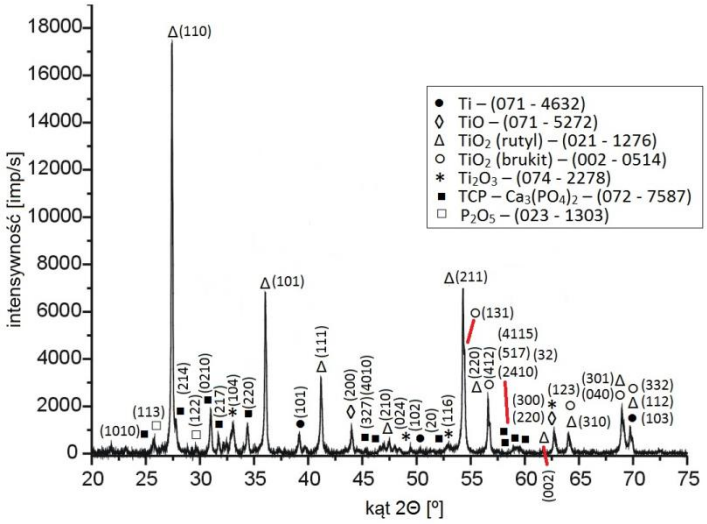
Propozycjami poprawy niskich własności fizykochemicznych tworzyw metalowych stosowanych w organizmie ludzkim jest wytwarzanie na ich powierzchni powłok ceramicznych lub wykonywanie z dodatkiem materiałów bioceramicznych kompozytów. Bioceramika ma porównywalne z kością: gęstość i współczynnik tarcia. Materiały te są jednak tworzywami kruchymi, o małej wytrzymałości na zginanie. Są również nieodporne na obciążenia dynamiczne. Nie mniej jednak tworzywa ceramiczne w porównaniu z materiałami metalowymi posiadają lepszą biozgodność, co oznacza, że są nieszkodliwe dla organizmu człowieka, nie reagują z jego płynami ustrojowymi, nie podlegają pod ich wpływem korozji i degradacji. Dodatkowo ceramiczne implanty są łatwo przyswajalne i obrastają tkankami naturalnymi, co pozwala wytworzyć dobre połączenie między implantami, a żywą tkanką kostną. Należy również na plus ceramiki w zastosowaniach biomedycznych wymienić jej niski ciężar i sztywność zbliżone do ciężaru i sztywności kości [2].

W grupie biomateriałów ceramicznych wykorzystywanych w implantologii, dominujące znaczenie ma należąca do grupy ortofosforanów wapnia ceramika hydroksyapatytowa (HAp). Jest to alternatywny, syntetyczny substytut kostny, o wzorze chemicznym $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. HAp jest materiałem biologicznie aktywnym i posiada największą biotolerancję ze wszystkich rodzajów bioceramik. Wynika to z dużego podobieństwa jego składu chemicznego i fazowego do faz nieorganicznych występujących w kościach i zębach [2, 3].

Materiał do badań stanowiły próbki kompozytów metaliczno - ceramicznych wykonane metodą metalurgii proszków. Wytworzono kompozyty na osnowie tytanu z dodatkiem 20, 30 i 40% wag. hydroksyapatytu (HAp $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Odpowiednie mieszaniny proszków ujednorodniono bez medium rozdrabniającego, umieszczono w matrycy o średnicy 20 mm i prasowano jednostronnie pod ciśnieniem prasowania 270 MPa, a następnie suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 70 ºC. Wypraski poddano procesowi spiekania w atmosferze ochronnej argonu w temperaturze 1000 ºC przez czas 1 godziny.

W celu określenia jakościowego składu fazowego otrzymanych kompozytów wykonano rentgenowską analizę fazową przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego D8 DISCOVER Bruker oraz następujących parametrach: napięcie zasilające 30kV,

natężenie prądu - 40 mA, krok pomiarowy 0,01º, z określonym czasem zliczania kanału 2s, długość fali promieniowania charakterystycznego dla lampy miedzianej, skoordynowanej z filtrem niklowym wynosi 1,542 Å. Otrzymany przykładowy dyfraktogram wraz z pikami pochodzącymi od ujawnionych faz przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Dyfraktogram kompozytu 80% Ti + 20% HAp.

Analiza otrzymanych dyfraktogramów pozwala stwierdzić, że w badanych materiałach ujawniono refleksy pochodzące od faz: Ti α krystalizującego w sieci heksagonalnej o parametrach $a = b = 2{,}95$ Å, $c = 4{,}68$ Å i grupie przestrzennej P63/mmc, tlenków tytanu (tabela 1), fazy powstałej w wyniku dekompozycji hydroksyapatytu - TCP ($Ca_3(PO_4)_2$) krystalizującej w sieci trygonalnej o parametrach $a = b = 10{,}44$ Å, $c = 37{,}40$ Å i grupie przestrzennej R-3c oraz tlenku P_2O_5 również krystalizującego w sieci trygonalnej o parametrach $a = b = 10{,}25$ Å, $c = 13{,}55$ Å i grupie przestrzennej *R*-3*c*.

Tabela. 1. Refleksy od tlenków tytanu ujawnione podczas analizy rentgenowskiej

rodzaj fazy	TiO	TiO_2 rutyl	TiO_2 brukit	Ti_2O_3
układ krystalograficzny	regularna ściennie centrowana	tetragonalny	rombowy	trygonalny
parametry komórki	a = b = c = 4,20 Å	a = b = 4,59 Å, c = 2,96 Å	a = 9,17 Å, b = 5,44 Å, c = 5,14 Å	a = b = 5,15 Å, c = 13,64 Å
grupa przestrzenna	Fm-3m	P42/mnm	Pbca	R-3c

Literatura

[1] Dudek A., Klimas M.: The microstructure and selected properties of Ti - HAp composites obtained by SPS method, Composites Theory and Practice, 13: 3 (2013) 208-213
[2] Dudek A., Klimas M.: Microstructure and mechanical properties of porous Ti-6Al-4V composites with bioceramics fabricated by SPS, Composites Theory and Practice, 14: 1 (2014) 23-28
[3] Ning C.Q., Zhou Y., In vitro bioactivity of composite fabricated from HA and Ti powders by powder metallurgy method, Biomaterial 2002, 23, 2909-2915

B-74

THE INFLUENCE OF METHOD OF SYNTHESIS ON STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF $CaTiO_3:Pr^{3+},Zn^{2+}$

Ł. Marciniak[1,*], D. Hreniak[1,2], W. Stręk[1,2], P. Głuchowski[1], J. Cichos[3], M. Karbowiak[3], M. Pedroni[4], F. Piccinelli[4], M. Bettinelli[4], A. Speghini[4]

[1] Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, ul.Okólna 2, PL-50-422 Wrocław, Poland
[2] Nanovectors Sp. z o.o. ul. Marii Curie-Skłodowskiej 55/61, PL-50-369, Wrocław, Poland
[3] Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, PL-50-383 Wrocław, Poland
[4] Dipartimento di Biotecnologie, Università di Verona and INSTM, UdR Verona, Strada Le Grazie 15, I-37134 Verona, Italy
** Corresponding author: l.marciniak@int.pan.wroc.pl*

In order to prepare sub-micron sized $CaTiO_3$ powders doped with Pr^{3+} ions three different synthesis method were used:sol-gel, solid state reaction and co-precipitation method. The structure of obtained materials was investigated using X-ray powder diffraction data (XRD). The morphology of synthesized powders was analysed using scanning microscopy images (SEM) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDAX). It was found that the type of synthesis method has strong impact on the average grain size on sub-micro sized phosphors. For samples prepared by sol-gel and solid-state method additives peaks in XRD patterns was found. The origin of additional peaks was assigned to $Zn_2Ti_3O_8$ phase. Moreover from EDAX data it was found that Zn^{2+} distribution was inhomogeneous. The highest phase purity and the best homogeneity of Zn^{2+} distribution was obtained for powders prepared by co-precipitation method.

Acknowledgement
This work is co-financed by the European Union as part of the European Social Fund.

B-75

EWOLUCJA TEKSTURY POWŁOK Al-Si POD WPŁYWEM OBCIĄŻEŃ ZMIENNYCH

Michał Krzywiecki

Instytut Inżynierii Materiałowej, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Materiały metaliczne posiadają określone steksturowanie, czyli preferowaną orientację płaszczyzn krystalograficznych polikryształów tworzących dany materiał. Obecność lub brak tekstury w materiale wpływa na jego własności wytrzymałościowe. Szczególnie silne zjawisko steksturowania materiału występuje w produktach i wyrobach poddanych procesowi przeróbki plastycznej z zadawaniem silnych zgniotów. Sposobem nanoszenia powłok oraz łączenia materiałów jest platerowanie. Pozwala ono trwale połączyć materiały uzyskując cechy, które trudno byłoby uzyskać innymi metodami łączenia lub nanoszenia. Platery są szeroko stosowane w przemyśle motoryzacyjnym, chemicznym, czy mechanicznym. Typowe zalety platerów to dobra adhezja powłoki z podłożem oraz brak fazy międzymetalicznej co ma duże znaczenie w procesie technologicznym.

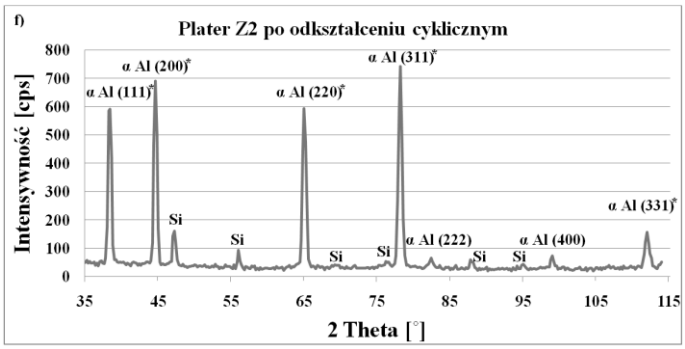
Celem pracy było zbadanie wpływu technologii platerowania na teksturę powłoki siluminowej naniesionej na podłoże z duraluminium. Dodatkowo wykonano badania wpływu deformacji plateru na jego teksturę.

Materiałem badawczym były blachy platerowane, w których podłoże stanowił duralumin AlMn1Cu: Al 98,4 % wag., Mn 1 % wag., Cu oraz Fe do 0,5 % wag.. Powłokę stanowił silumin: Al 93 % wag., Si 8,3 % wag., Fe 0,4 %wag.. Badane platery zostały wykonane w procesie walcowania na gorąco i na zimno. Platery zostały oznakowane: G1 - walcowane na gorąco, grubość powłoki wynosiła 378μm, Z1 - walcowane na zimno (odkształcenie ok. 35%), grubość powłoki 93μm, Z2 - walcowane na zimno (odkształcenie ok. 70%), grubość powłoki 72μm.

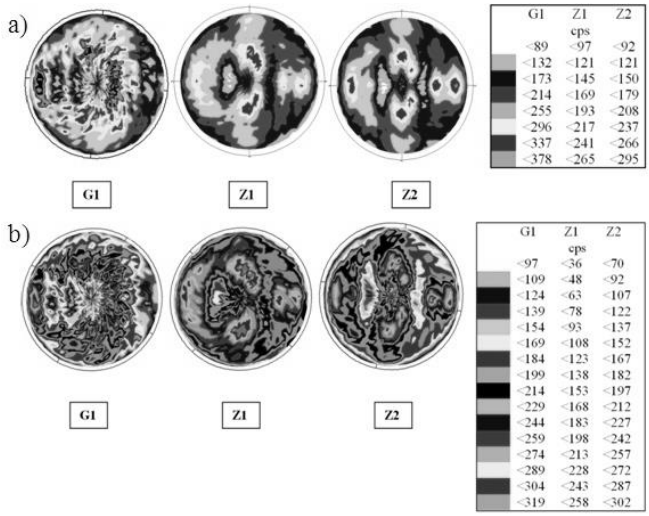
Cel zrealizowano w trzech etapach: etap I - pomiar tekstury plateru po procesie produkcji, etap II - deformacja plateru, etap III - pomiar tekstury powłok po deformacji plateru. Pomiar tekstury wykonano z użyciem promieniowania $K_{\alpha}Cu$. Dla każdego plateru został wykonany dyfraktogram ogólny oraz pięć figur biegunowych dla wybranych refleksów od roztworu stałego α_{Si}. Odkształcenie platerów polegało na ich obciążeniu naprężeniem 30MPa, po którym nastąpiło odciążenie do wartości 0MPa. Wyniki pomiarów natężenia promieniowania ugiętego zostały przedstawione w formie figur biegunowych. Dla każdego plateru wykonano po dwa zestawy figur biegunowych. Jeden zestaw był wykonany dla platerów wyjściowych a drugi dla platerów po odkształceniu cyklicznym. Każdy zestaw zawierał po pięć figur biegunowych dla płaszczyzn: (111), (220), (200), (311) oraz (331). Aby ocenić wpływ technologii platerowania na teksturę powłoki siluminowej porównano i przeanalizowano intensywność poszczególnych refleksów od fazy α_{Al} w platerowanych powłokach z odniesieniem do refleksów dla wzorca aluminium.

Dyfraktogramy wskazywały na taki sam skład fazowy wszystkich platerowanych powłok. Z ich analizy wynika, iż powłoka siluminowa zbudowana jest z faz odpowiadających układowi równowagi Al-Si. Przykład zarejestrowanych dyfraktogramów przedstawiono na rysunku 1.

Wnioski wynikające z analizy intensywności refleksów na dyfraktogramach znajdują swoje potwierdzenie w obrazie zarejestrowanych figur biegunowych. Obrazy figur biegunowych platerów gorąco walcowanych G1 są odmienne od obrazów figur biegunowych platerów zimnowalcowanych Z1 i Z2, zarówno dla platerów wyjściowych jak i tych po odkształceniu cyklicznym. Przykład zarejestrowanych figur biegunowych zaprezentowano na rysunku 2.



Rys.1. Przykładowy dyfraktogram powierzchni powłok platerów Z1 po odkształceniu cyklicznym. Gwiazdkami (*) zaznaczono refleksy, które zostały użyte do pomiaru tekstury.



Rys. 2. Wybrane figury biegunowe (311) platerów, (a) wyjściowych, (b) po odkształceniu cyklicznym.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że technologia wykonywania platerów ze stopów Al-Si oraz po części eksploatacja wyrobów z nich wykonanych wpływa na intensywność tekstury. Najsilniejsze steksturowanie wykazują platery wykonane w procesie walcowania na zimno, natomiast platery wykonane w procesie walcowania na gorąco mają teksturę słabszą. W platerach walcowanych na gorąco dominuje tekstura płaszczyzn (111), natomiast w platerach walcowanych na zimno dominuje tekstura płaszczyzn (311), (220) i (200). Jeden cykl obciążenia platerów naprężeniem 30MPaz odprężeniem do wartości 0MPa powoduje statystyczne zmniejszenie ilości płaszczyzn usytuowanych preferencyjnie wokół wyróżnionych kierunków. Mniejsza ilość płaszczyzn w kierunkach opisanych równaniem Bragga, skutkuje mniejszą intensywnością zarejestrowanych refleksów dyfrakcyjnych co świadczy o osłabieniu tekstury plateru.

B-76

RENTGENOWSKIE BADANIA POWŁOK PVD ZE STALI CHROMOWO-NIKLOWEJ

Mariola Spalik[1], Barbara Kucharska[1], Katarzyna Włodarczyk-Kowalska[2]

[1]*Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa*
[2]*Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 1/15, 90-924 Łódź*

Austenityczne stale chromowo-niklowe znajdują zastosowanie w warunkach agresywnych środowisk korozyjnych oraz wysokich temperatur. Dobra odporność tych stali wynika z zawartości w nich dodatków stopowych niklu oraz chromu. W warunkach podwyższonych temperatur na skutek selektywnej dyfuzji chromu do powierzchni stali tworzą się na niej zwarte warstewki tlenków chromu Cr_2O_3. W podobny sposób na właściwości żaroodporne wpływa dodatek aluminium oraz krzemu. Oba dodatki są określane mianem *alumina-formers* i *silica-formers*. Poprawie odporności stali sprzyja również zmniejszenie krystalitów w ich mikrostrukturze. W tym zakresie użyteczną jest metoda PVD magnetronowego rozpylania, która pozwala na wytwarzanie powłok o silnie rozdrobnionej mikrostrukturze, nieosiągalnej metodami konwencjonalnymi. Metoda magnetronowego rozpylania jest jedną z najbardziej efektywnych metod pozwalających na rozpylanie materiałów wieloskładnikowych i niemal nieograniczone komponowanie składu chemicznego powłok. Mikro- i nanokrystaliczna struktura powłok sprzyja selektywnej dyfuzji chromu oraz innych dodatków tworzących zwarte warstwy tlenkowe [1-6].

W pracy przedstawiono badania powłok PVD wykonanych w procesie magnetronowego rozpylania stali chromowo-niklowej gatunku X8CrNi25-21 z dodatkami Al i Si w ilościach 1-5%Al oraz 1-2,5%Si. Przedstawiono wyniki analizy składu fazowego oraz badania tekstury metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Dodatkowo przedstawiono morfologię powłok metodą AFM. Skład fazowy badanych powłok oceniono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego 3003 TT, promieniowaniu $K_\alpha Co$. Wykazano, że powłoki są zbudowane z fazy typu ferrytu (α_{110}) oraz mniejszej ilości fazy typu austenitu(γ_{110}). Powłokę dominuje tekstura płaszczyzn $(110)_\alpha$. Powłoki posiadają globularny typ morfologii. Dodatek Al sprzyja formowaniu się ferrytu a, dodatek Si sprzyja formowaniu się austenitu.

Literatura

[1] B. Kucharska, Powłoki PVD ze stali chromowo-niklowej modyfikowane dodatkami Al, Ir, Re i Ru, *Monografie 21*, Czestochowa (2011).
[2] B. Wendler, Functional coatings by PVD and CVD methods, Publishing House of the Institute for Sustainable Technologies - National Research Institute, Radom (2011).
[3] W. M. Posadowski, A. Wiatrowski, Rozwój techniki i technologii magnetronowego rozpylania, *Elektronika 1*, 50 (2009) 35-38.
[4] B. Kucharska, Measurement of Fe-Cr-Ni Coatings Density in XRD Analysis, *Inżynieria Materiałowa* 28, 3–4, (2007) 419–421.
[5] 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.
[6] M. Spalik, M. Makówka, B. Kucharska, M. Krzywiecki, Powierzchnia i skład fazowy powłok ze stali X8CrNi25-21 z dodatkami Al i Si, Katowice (2012) 42-44.

B-77

ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO OSADÓW POWSTAŁYCH NA STALI 11CrMo9-10 W WYNIKU WSPÓŁSPALANIA PELETU SŁONECZNIKA Z WĘGLEM

Michał Opydo, Agata Dudek

Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów,
Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Pomimo ciągłego podejmowania wysiłku w kierunku poszerzenia stanu wiedzy dotyczącej czynników determinujących zmiany klimatyczne, nadal pojawiają się niepewności związane ze sposobami zaspokajania potrzeb energetycznych. Problemy te nie dotyczą tylko Polski czy Europy, lecz mają charakter globalny; co więcej, są one potęgowane występowaniem katastrof o charakterze nie tylko ekologicznym, ale także ekonomicznym, a przede wszystkim społecznym. Najbardziej klarownym przykładem z ostatnich lat jest tragedia w Fukushimie (Japonia), której skutki są i będą nadal odczuwalne [1].

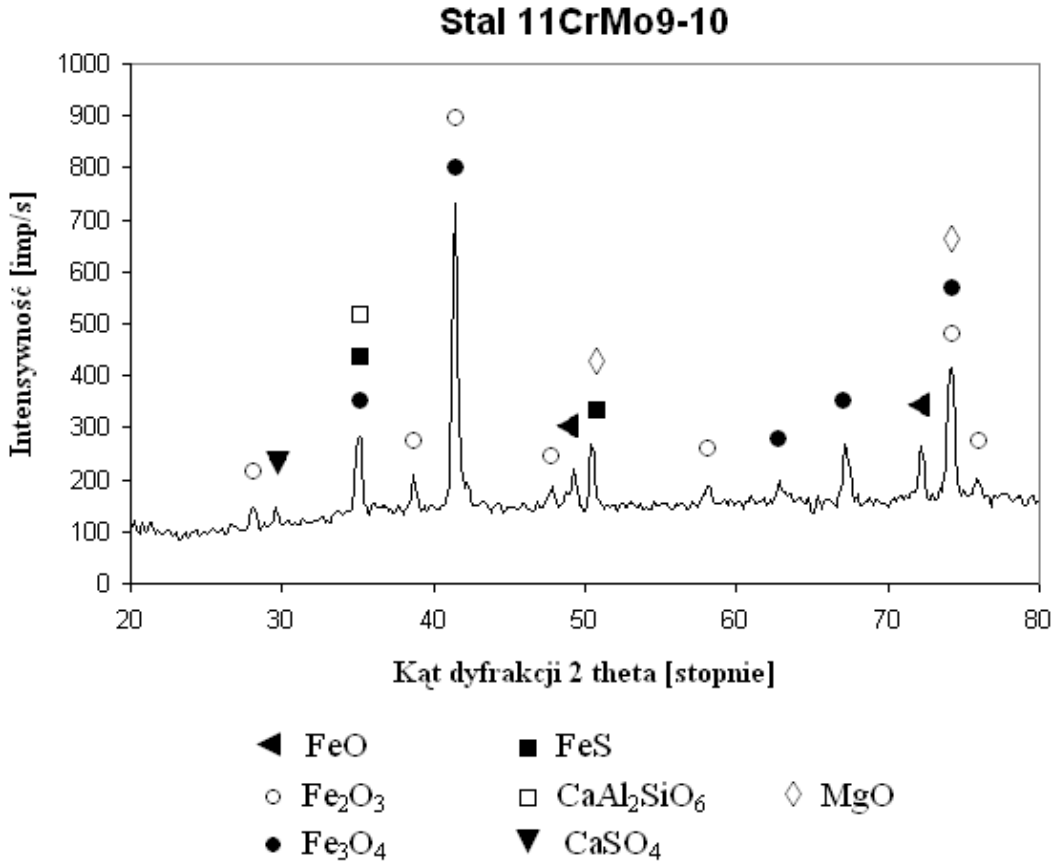
Podstawowym celem unijnej polityki energetycznej jest ciągłe minimalizowanie emisji gazów cieplarnianych, w tym głównie dwutlenku węgla. Jednym ze sposobów ograniczania emisji jest optymalizacja paliwa zasilającego jednostki energetyczne, co w polskiej energetyce objawia się dzięki szerokiemu zastosowaniu biomasy współspalanej z węglem. Należy zaznaczyć, iż zgodnie z danymi podanymi przez Urząd Regulacji Energetyki w 2012 roku ilość wydanych świadectw pochodzenia dla biomasy stanowiła 49,17% ogółu świadectw [2, 3].

Zastosowanie biomasy wiąże się jednak z różnorakimi problemami, takimi jak kwestia lokalizacji elektrowni w odniesieniu do miejsca pozyskania biomasy czy właściwości samego paliwa. Biomasa charakteryzuje się odmiennym – w stosunku do węgla – składem chemicznym oraz znacząco większą zawartością wilgoci. Wykorzystanie jako paliwa mieszaniny węgla i biomasy powoduje zmiany jakościowe paliwa, a w konsekwencji odmienne warunki (niezgodne z projektowymi) eksploatacji kotła energetycznego, co często prowadzi do przedwczesnych awarii [4].

Przedmiotem prowadzonych badań była analiza składu fazowego osadów powstałych na powierzchni stali 11CrMo9-10 (10H2M). Próbki zostały poddane ekspozycji w kotle współspalającym węgiel (80%) z peletem słonecznika (20%). Czas ekspozycji wyniósł 12 godzin, natomiast temperatura 850ºC.

W celu określenia składu fazowego osadów, próbki poddano rentgenowskiej analizie jakościowej. Badanie przeprowadzono przy pomocy dyfraktometru Seifert 3003 T-T, wykorzystującego lampę kobaltową. Prąd żarzenia miał wartość 40 mA, a napięcie 30 kV. Badanie zostało przeprowadzone w zakresie kątów dyfrakcji od 20 do 80 stopni (rys. 1).

Przeprowadzona analiza jakościowa pozwoliła na ujawnienie w warstwie osadu następujących związków: tlenków żelaza (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4), związków wapnia ($CaSO_4$, $CaAl_2SiO_6$), siarczku żelaza FeS oraz tlenku magnezu MgO.



Badania wykazały, iż podczas współspalania biomasy wydzielają się spaliny, prowadzące do powstania na przegrzewaczu pary pierwotnej osadu, zawierającego agresywne związki niekorzystnie wpływające na eksploatację jednostki energetycznej.

Literatura

[1] T. Chmielniak, *Szanse i bariery w rozwoju technologii energetycznych paliw kopalnych*, Polityka Energetyczna, t. 14, z. 2 (2011) 2.
[2] T. Skoczkowski, Ł. Baran, *Model zrównoważonej produkcji energii z biomasy*, Energetyka, 3 (2014) 137.
[3] M. Karpińska, Ł. Dul, *Kierunki polityki energetycznej Polski oraz Unii Europejskiej w latach 2007-2030*, Energetyka, 3 (2014) 149.
[4] J. Kępa, G. Golański, K. Wojsyk, M. Opydo, *Analiza przyczyn zniszczenia rury ekranu bocznego*, XXXVII Międzynarodowa Studencka Konferencja Naukowa, Wyd.WIPMiFS PCzęst., Częstochowa (2013) 287-291.

B-78

ANALIZA SKŁADU FAZOWEGO OSADÓW POWSTAŁYCH NA STALI 11CrMo9-10 W WYNIKU WSPÓŁSPALANIA ZRĘBKÓW LEŚNYCH Z WĘGLEM

Michał Opydo, Agata Dudek, Joanna Jasak

Politechnika Częstochowska,
Wydział Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów,
Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

W dobie obecnego konsumpcjonizmu będącego następstwem chronicznego rozwoju gospodarczego, mamy do czynienia z ciągłym wzrostem zapotrzebowania na surowce energetyczne. Mimo coraz nowocześniejszych i wydajniejszych technologii postępujące uprzemysłowienie – szczególnie dynamiczne wśród gospodarek rozwijających się – prowadzi do nadmiernego zużycia energetycznych paliw kopalnych, co w sposób oczywisty zwiększa ilości emitowanych do atmosfery gazów cieplarnianych [1, 2]. Ich akumulacja zaburza radiacyjny bilans Ziemi odpowiadając w dużej mierze za możliwość wystąpienia zmian klimatycznych.

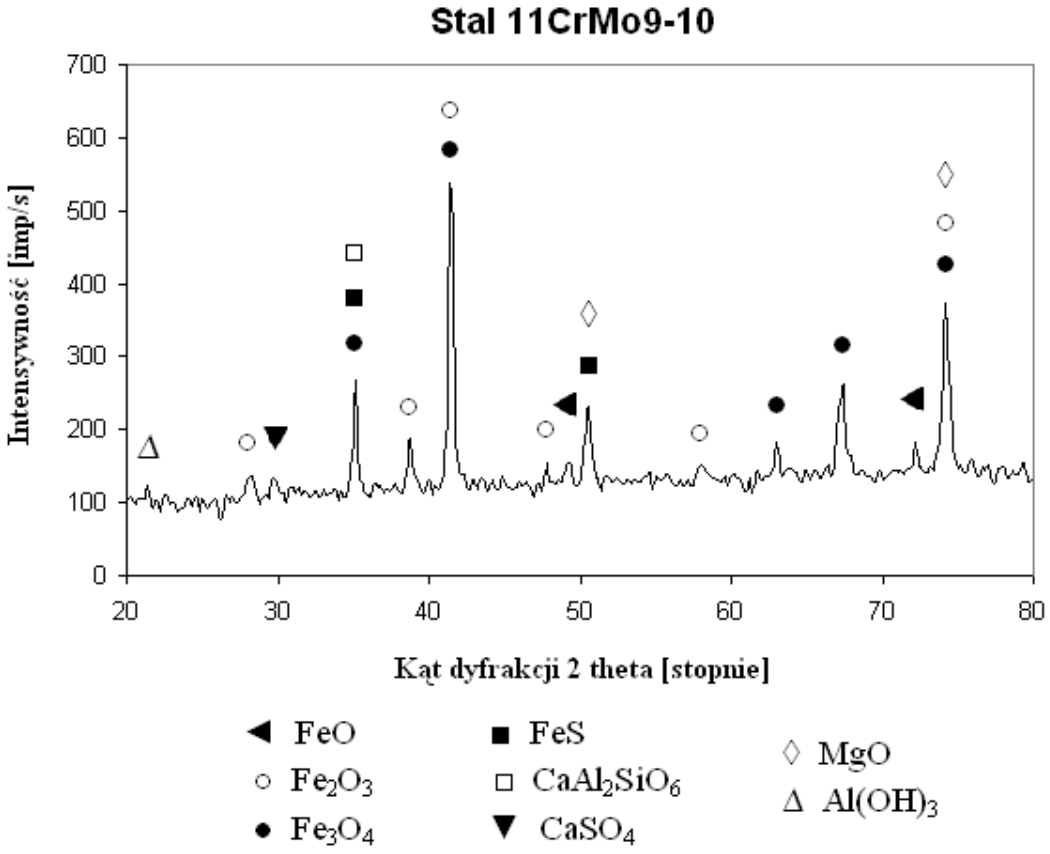
Przeciwdziałanie niekorzystnym dla środowiska i ludności tendencjom od lat jest tematem licznych debat oraz podejmowanych inicjatyw, których konkluzje zawarte są w aktualizowanych na bieżąco dyrektywach unijnych [2 – 5]. Należy jednak zwrócić uwagę, że branża energetyczna i rozwijający się przemysł nie są jedynymi „katalizatorami" niekorzystnych zmian, których odwrócenie jest możliwe dzięki zmianom we wszystkich obszarach działalności człowieka (świadome użytkowanie energii, rolnictwo, transport i inne). Co więcej, zmiany te muszą znaleźć odzwierciedlenie w wymiarze globalnym, gdyż sama Unia Europejska odpowiada za nieco ponad 10% emisji dwutlenku węgla na świecie; bez głębszych zmian w polityce energetycznej państw takich jak Stany Zjednoczone, Chiny czy Indie wysiłki Unii Europejskiej nie będą miały istotnego znaczenia.

Ograniczenie emisji CO_2 możliwe jest m. in. poprzez zwiększenie sprawności przetwarzania energii oraz optymalny dobór paliwa zasilającego jednostkę energetyczną. W Polsce ze względu na łatwość dostępu szeroko stosowana jest biomasa, której dodatek do węgla powoduje spadek emisyjności. Niestety wykorzystanie takiej mieszaniny paliwa powoduje szereg niekorzystnych zjawisk, które finalnie znacząco skracają bezawaryjną żywotność instalacji energetycznych. Z tego też powodu podejmowane są badania mające na celu dokładne zanalizowanie zachodzących procesów, mających na celu wydłużenie bezawaryjnej eksploatacji kotła energetycznego [6, 7].

Celem badań była analiza składu fazowego osadów, powstałych na próbce ze stali 11CrMo9-10 (10H2M) podczas współspalania biomasy. Paliwo stanowiła mieszanina ok. 80% węgla oraz ok. 20% zrębków leśnych. Czas i temperatura ekspozycji wynosiły odpowiednio 12 godzin i 850ºC.

Badania składu fazowego przeprowadzono przy pomocy rentgenowskiej analizy jakościowej przy pomocy dyfraktometru Seifert 3003 T-T. Badanie przeprowadzono przy następujących parametrach: prąd żarzenia 40 mA, napięcie 30 kV, zakres kątów dyfrakcji – od 20 do 80 stopni. Wyniki badań przedstawiono na rysunku 1.

B-78



Przeprowadzenie analizy jakościowej umożliwiło ujawnienie w warstwie osadu następujących związków: tlenków żelaza (FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4), związków wapnia ($CaSO_4$, $CaAl_2SiO_6$), siarczku żelaza FeS, tlenku magnezu MgO oraz związku $Al(OH)_3$.

Przeprowadzenie badań próbki ze stali 16Mo3 dowiodło, iż dodanie do paliw kopalnych biomasy podczas współspalania, prowadzi do wydzielania się osadów zawierających agresywne związki. Ich obecność w warstwie osadu nie tylko powoduje znaczące pogorszenie właściwości radiacyjnych, ale również przyspiesza procesy korozyjne zachodzące na powierzchni stalowych elementów konstrukcyjnych kotła.

Literatura

[1] P. Olszowiec, *Ograniczanie emisji dwutlenku węgla w elektrowniach*, Energetyka, 1 (2006) 60.
[2] T. Chmielniak, *Węglowe technologie energetyczne 2020+*, Polityka Energetyczna, t. 13, z. 2 (2010) 77.
[3] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego 2009/28/WE z dnia 23 kwietnia 2009 r. w sprawie promowania stosowania energii ze źródeł odnawialnych.
[4] Dyrektywa 2012/27/UE w sprawie efektywności energetycznej.
[5] J. Malko, Energetyka europejska 2020 i dalej, Energetyka, 5 (2010) 263.
[6] M. Opydo, A, Dudek, *Procesy korozyjne elementów wykonanych ze stali 16Mo3 eksploatowanych w kotłach fluidalnych*, Hutnik – Wiadomości Hutnicze, 5 (2014) 334.
[7] A. Zieliński, J. Dobrzański, *Ocena trwałości elementów części ciśnieniowej kotłów energetycznych w procesie dopuszczania do eksploatacji poza obliczeniowy czas pracy*, Prace IMŻ, 1 (2010) 42.

B-79

STATYSTYKA KRYSTALITÓW W DYFRAKCJI PROMIENIOWANIA X

Piotr Ramza

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Podstawową metodą badania struktury krystalicznych próbek proszkowych jest metoda dyfrakcji promieniowania *X*. Pomiar intensywności pików braggowskich uzyskanych w wyniku dyfrakcji nie jest niestety pomiarem precyzyjnym. Wynik tego doświadczenia jest bowiem obarczony niepewnością pomiaru. Przyczyną losowej części tej niepewności są przede wszystkim dwie składowe, efekt *statystyki zliczeń* oraz *statystyki krystalitów*. Pierwszy z nich to niepewność pochodząca od losowej liczby kwantów rejestrowanych w określonym czasie przez detektor, a drugi wynika z faktu, że w dyfrakcji bierze udział skończona liczba ziaren krystalicznych (krystalitów). Obydwa efekty składają się na całkowite odchylenie standardowe intensywności refleksu geometrycznie:

$$s = \sqrt{s_{kr} + s_{zl}}\,, \tag{1}$$

gdzie s_{zl} jest odchyleniem standardowym wynikającym ze statystyki zliczeń, a s_{kr} ze statystyki krystalitów.

Efekt statystyki zliczeń jest zjawiskiem znanym i dobrze opisanym w literaturze. Liczba kwantów wiązki ugiętej N rejestrowanych przez detektor w danym przedziale czasu jest liczbą losową scharakteryzowaną przez funkcję gęstości prawdopodobieństwa rozkładu Poissona. Stąd wynika, że

$$s_{zl} = \sqrt{N}\,. \tag{2}$$

W analogii do zjawiska statystyki zliczeń odchylenie standardowe pochodzące od samej statystyki ziaren jest zależne od liczby krystalitów biorących udział w dyfrakcji N_{diff} i może być szacowane jako

$$s_{kr} \cong \sqrt{N_{diff}}\,. \tag{3}$$

Wyrażenie (3) jest jedynie formułą przybliżoną, ponieważ rozmiar ziaren w badanej próbce obarczony jest niejednokrotnie znacznym rozrzutem, a także, w raz ze wrostem głębokości próbki, kolejne krystality są coraz słabiej oświetlane przez promienie *X* ze względu na absorpcję promieniowania w wyższych warstwach.

Badania nad efektem statystyki krystalitów zapoczątkowali w połowie XX w. Aleksander *et al*. [1] oraz De Wolff [2], [3]. Opis teoretyczny przedstawiany w tych pracach zakłada identyczny rozmiar ziaren w całej objętości próbki (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*. W drugiej kolejności oblicza się, efektywną liczbę dyfraktujących krystalitów N_{diff}, będącą liczbą zależną np. od geometrii szczelin dyfraktometru. Z niej, przy wykorzystaniu wzoru (3), uzyskujemy wzór De Wolffa na względne odchylenie standardowe intensywności ugiętej wiązki σ_r,

$$\sigma_r = 2R\sqrt{\frac{\pi\mu}{3ShW_{eff}m_{hkl}}}\,d^{3/2}, \qquad (4)$$

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 początkowych badań, tematyka zagadanienia nie została wyczerpana. W ostatnich latach pojawiły się co prawda nowe badania dotyczące statystki krystalitów przeprowadzane głównie na potrzeby zastosowania promieniowania synchrotronowego, jednakże efekt statystyki krystalitów nie został dokładnie zbadany dla przypadku pomiarów prowadzonych na konwencjonalnym dyfraktometrze rentgenowskim i z wykorzystaniem dostępnej dla takiego urządzenia aparatury.

Obecna praca jest kontynuacją prac prezentowanych na poprzednich Konwersatoriach i podobnie jak one ma charakter metodologiczny. Badane będą różne aspekty zjawiska statystyki krystalitów dla wielu próbek oraz pojedynczej próbki i przy wykorzystaniu jednego dyfraktometru.

Dla odpowiedniego odniesienia wyników, w pomiarach dyfrakcyjnych wykorzystano również standardowe próbki proszkowe dostępne na rynku i często prezentowane w literaturze (krzemową, LaB_6, oraz Al_2O_3).

Na szczególną uwagę zasługuje fakt, że do analizy wartości pomiarowych w pracy stosowany jest formalizm statystyki danych, które są skorelowane, a w szczególności estymator odchylenia standardowego pojedynczej obserwacji $s_a(x)$ dla danych samoskorelowanych [4], [5], [6]. Konieczność wykorzystania takiego aparatu matematycznego wynika z faktu występowania dodatnich korelacji pomiędzy rejestrowanymi w kolejnym krokach kątowych wartościami intensywności piku. Wartości te obserwowane są w trakcie standardowych dla badania statystyki krystalitów pomiarów dyfrakcyjnych przeprowadzanych w płaszczyznie pionowej próbki (skan ω), jak i poziomej (skan φ).

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. Tayor, W. Parish, Experimental Study of Effect of Crystallite Size Statistics on X-Ray Diffractometer Intensities, *J. of Appl Phys*, Vol 30, p. 63-69 (1959).

[3] P.M. De Wolff, Particle Statistics in X-Ray Diffractometry, *Appl. Sci. Res.,* Section B, Vol 7. p. 102-112 (1958).

[4] A. Zięba, Effective number of observations and unbiased estimators of variance for autocorrelated data – an overview*, Metrol. Meas. Syst.*, **17**, p. 3-16 (2010)

[5] A. Zięba, 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)

[6] A. Zięba, Analiza danych w naukach ścisłych i technice, PWN, p.238 (2013)

B-80

ZASTOSOWANIE TECHNIKI PŁYTEK CIENKICH DO IDENTYFIKACJI MINERAŁÓW W NOWYM CHONDRYCIE ZNALEZIONYM W PÓŁNOCNEJ AFRYCE

Marian Szurgot* i Marcin Krystek**

**Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl*
***Muzeum Geologiczne Wydziału Nauk Geograficznych Uniwersytetu Łódzkiego, Kopcińskiego 31, 90 142 Łódź, muzgeol@geo.uni.lodz.pl*

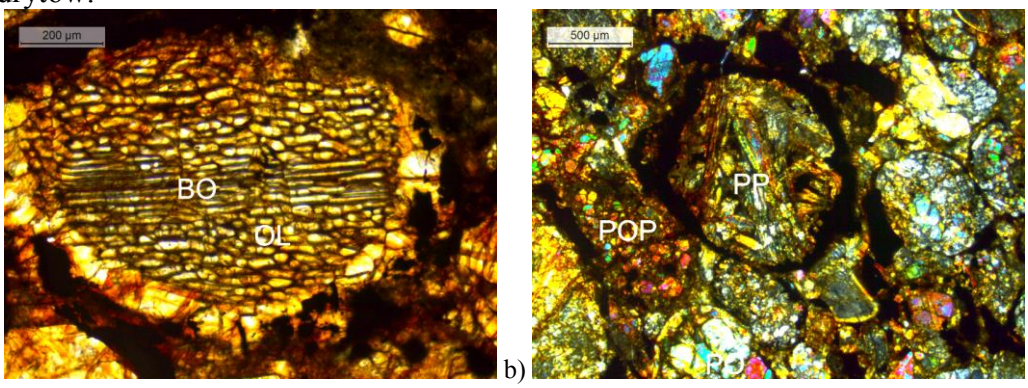
Obszary pustyń gorących i pustyń zimnych to rejony bogate w skały pozaziemskie, gdzie prowadzi się poszukiwania nowych fragmentów skał z kosmosu. Antarktyda i pustynie afrykańskie należą do takich wybranych rejonów Ziemi, ale miejsca spadków i znalezisk meteorytów są rozsiane po całej planecie. Przedmiotem naszych zainteresowań, oprócz meteorytów z obszaru Polski i Europy, są meteoryty odkrywane w północnej Afryce, także przez polskich poszukiwaczy i kolekcjonerów meteorytów. Jednym z takich nowszych meteorytów, dotąd nie sklasyfikowanych i nie badanych jest okaz skały, znaleziony w ostatnich latach w północno-zachodniej Afryce, który został przez nas tymczasowo określony jako NWA 2. Rozpoczęliśmy kompleksowe badania składu pierwiastkowego, składu mineralnego i tekstury tego meteorytu za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej, mikroskopii optycznej i spektroskopii Ramana. Obecność chondr w tym okazie skały to niezbity dowód, że jest to materiał pozaziemski. Celem niniejszej pracy jest identyfikacja głównych minerałów krystalicznych tego meteorytu i prezentacja jego chondr. Badania prowadzono wykorzystując mikroskopię optyczną i technikę płytek cienkich.

Technika płytek cienkich jest klasyczną, ale niezwykle ważną metodą analizy petrograficzno-mineralogicznej skał i minerałów ziemskich i pozaziemskich. W specjalnie przygotowanych płytkach cienkich skał o znormalizowanych grubościach szlifów 0.03 mm wiele minerałów tworzących skały jest przezroczystych dla światła widzialnego. Fizyczne charakterystyki minerałów, takie jak barwa interferencyjna, dwójłomność, typ wygaszenia optycznego, morfologia kryształów, zbliźniaczenia i płaszczyzny łupliwości umożliwiają identyfikację zarówno poszczególnych składników skał, jak i samych skał pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle spolaryzowanym, przechodzącym i odbitym.

Rysunki 1 i 2 prezentują obrazy mikrostruktury skały widzianej pod mikroskopem optycznym w świetle przechodzącym, spolaryzowanym i niespolaryzowanym. Obrazy pokazują chondry i otaczający je drobnokrystaliczny matriks. Obrazy ujawniają dominację minerałów krzemianowych: oliwinów, klinopiroksenów i ortopiroksenów. Fazy metaliczne kamacyt, taenit oraz troilit są przy skrzyżowanych polaroidach czarne na tych obrazach, podobnie jak szkliwo.

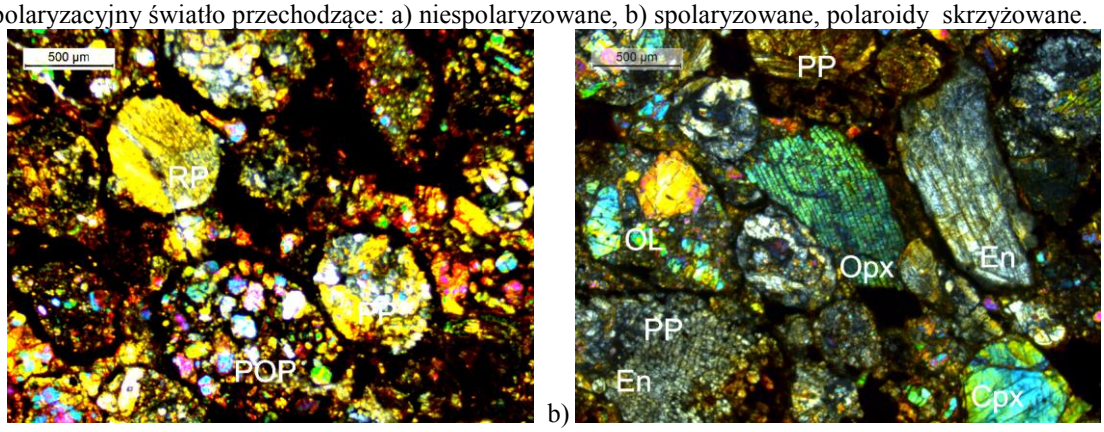
Obserwacje w świetle spolaryzowanym pod dużym powiększeniem ujawniły w meteorycie NWA 2 występowanie różnych teksturalnych typów chondr: chondr oliwinowych belkowych (BO, Rys. 1a), oliwinowych porfirowych (PO, Rys. 1b), porfirowych piroksenowych (PP, Rys. 1b, 2a,b), piroksenowych radialnych (RP, Rys.

2a), oraz porfirowych oliwinowo-piroksenowych (POP, Rys. 1b, 2a). Zidentyfikowano kryształy oliwinu (OL), kryształy ortopiroksenu (Opx): enstatytu (En) i hiperstenu oraz kryształy piroksenu jednoskośnego (Cpx). Minerały te są głównymi składnikami chondrytów.



a) b)

Rys. 1. a) Chondra oliwinowa belkowa (BO), b) chondry: porfirowa oliwinowa (PO), porfirowa piroksenowa PP i porfirowa oliwinowo-piroksenowa POP z otaczającym matriksem. Mikroskop polaryzacyjny światło przechodzące: a) niespolaryzowane, b) spolaryzowane, polaroidy skrzyżowane.



a) b)

Rys. 2. Chondry: porfirowa piroksenowa (PP), piroksenowa radialna (RP) oraz porfirowa oliwinowo-piroksenowa (POP). Mikroskop polaryzacyjny, polaroidy skrzyżowane. OL-oliwin, En-enstatyt, Opx-ortopiroksen hipersten, Cpx-klinopiroksen augit lub pigeonit.

Prezentowane obrazy ujawniają obecność i rozkład przestrzenny głównych minerałów tego chondrytu: piroksenów jednoskośnych, piroksenów rombowych oraz oliwinów. Analiza rozmiarów chondr wyrażonych przez ich średnicę wskazuje, że chondry mieszczą się w przedziale 0,20 – 2,65 mm, a histogram rozkładu rozmiarów ma dwa maksima: jedno dla chondr o średnicy 0.55 mm, a drugie dla średnicy 0,85 mm. Rozmiary chondr wskazują, że meteoryt NWA 2 to chondryt zwyczajny należący do grupy L lub LL, albo że jest to chondryt enstatytowy EL. Dane literaturowe wskazują, że objętość chondr dla chondrytu EL stanowi 20-40 % objętości meteorytu, a dla chondrytów zwyczajnych L i LL zajmuje 65-75 % meteorytu. Ponieważ chondry w NWA 2 stanowią około 70 % objętości meteorytu, meteoryt ten jest chondrytem zwyczajnym L lub chondrytem zwyczajnym LL. Wstępne pomiary średniego składu pierwiastkowego techniką XRF pozwalają określić stosunek atomowy Fe/Si = 0,46, który jest bliższy chondrytom LL (0.49-0.53), niż chondrytom L (0.57). Duża wyrazistość chondr oraz dominacja klinopiroksenów dowodzą, że typ petrologiczny tego chondrytu to 3 lub 4. Nasze dotychczasowe dane wskazują, że meteoryt NWA 2 można sklasyfikować jako chondryt zwyczajny LL 3 lub LL 4.

Dla ostatecznego rozstrzygnięcia klasyfikacji NWA 2 koniecznym jest poznanie jego składu pierwiastkowego, składu mineralnego i zawartości faz metalicznych.

B-81

BUDOWA I WŁAŚCIWOŚCI STOPÓW PRZEZNACZONYCH NA ZABEZPIECZENIA ANTYKRADZIEŻOWE

Kamila Zdrodowska

Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, kzdrodowska@wip.pcz.pl

Zabezpieczenia magnetyczne antykradzieżowe to jeden ze sposobów ochrony towarów w sklepach przed kradzieżą. Przedsiębiorcy chętnie wybierają taki rodzaj ochrony produktów, ponieważ jest on mało widoczne, a jednocześnie chroni przed wyniesieniem towaru ze sklepu. Taśmy magnetyczne znalazły także zastosowanie w bibliotekach, gdzie najcenniejsze zbiory można takimi taśmami metkować. Jest to bardzo pożyteczna i nieniszcząca metoda [1].

Zastosowanie taśm magnetycznych jest możliwe dzięki ich unikalnej budowie, która związana jest z metodą wytwarzania. Najczęściej stosowana jest metoda melt-spining, która polega na odlewaniu stopu na wirującym miedzianym walcu. Otrzymany stop ma budowę amorficzną, nanokrystaliczną lub krystaliczną, ale nie w całej objętości. Jest to związane z doborem poszczególnych składników stopu jak również z parametrami procesu. Najczęściej stosowane są stopy na bazie żelaza i niklu z zawartością innych pierwiastków, zdolnych do tworzenia struktury amorficznej [2–3].

Literatura

[1] K. Zdrodowska „ charakterystyka zabezpieczeń magnetycznych na przykładzie wybranego stopu amorficznego" Wybrane zagadnienia z budowy i eksploatacji maszyn" Monografie Politechnika Lubelska s. 49-60, 2013

[2] K. Zdrodowska, P. Kwarciak, M. Szota, M. Nabiałek „ Properties of $Fe_{73}Ni_5Y_3B_{19}$ amorphous ribbon produced by melt-spinning" Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Vol.61 Iss.2, s 381-387, 2013

[3] K. Zdrodowska, P. Kwarciak, M. Szota, M. Nabiałek „Properties ribbon amorphous $Fe_{73}Ti_5Y_3B_{19}$ and $Fe_{73}Co_5Y_3B_{19}$ produced by melt-spinning" Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Vol.61 Iss2, s. 20-28, 2013

SESJA NAUKOWA
POLSKIEGO TOWARZYSTWA
KRYSTALOGRAFICZNEGO

PCS SCIENTIFIC SESSION

S-1

WPROWADZENIE – KRYSTALOGRAFIA XX WIEKU

Janusz Lipkowski

Uniwersytet Kardynała S. Wyszyńskiego, Warszawa
Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

S-2

POCZĄTKI PIŚMIENNICTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO W POLSCE

Stanisław Hodorowicz

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Piśmiennictwo krystalograficzne, podobnie jak w przypadku innych dziedzin, można podzielić na popularyzatorsko-podręcznikowe i ściśle naukowe. Początki elementarnych wiadomości z krystalografii znajdujemy w niektórych opracowaniach z okresu średniowiecznego. Pierwsze natomiast prace, które mają charakter podręczników dziedziny, pojawiły się w wieku XIX. Ich autorami są profesorowie Uniwersytetu Jagielońskiego: Ludwik Zejszner i Alojzy Alth. W niniejszym wystąpieniu obu autorom i ich dokonaniom poświęcone zostanie więcej uwagi.

S-3

MAŁO ZNANE POCZĄTKI KRYSTALOGRAFII BIAŁEK W POLSCE

Jakub Barciszewski[1], Mariusz Jaskólski[1,2]

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

Krystalizację białek rozpoczął w Polsce Tadeusz Baranowski jeszcze przed II wojną światową, pracując w słynnej szkole Jakuba Parnasa na Uniwersytecie Jana Kazimierza we Lwowie. Baranowski krystalizował enzymy cyklu glikolitycznego otrzymywane z mięśni królika. Mimo licznych prób, nie udało się ustalić, z jakich konkretnie białek wyrastały przepiękne kryształy miogenu A. Tym bardziej nie jest znana struktura „kryształów Baranowskiego". Po wojnie Tadeusz Baranowski pracował we Wrocławiu.

S-4

PROF. JÓZEF CHOJNACKI: PIERWSZY KIEROWNIK ZAKŁADU KRYSTALOCHEMII I KRYSTALOFIZYKI UJ

Barbara Oleksyn

Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków

S-8

SUCCESS STORIES: POLISH MACROMOLECULAR CRYSTALLOGRAPHERS IN THE WORLD

Mariusz Jaskólski[1,2]

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

For some reason, the Polish crystallographic community scattered throughout the Word boasts a number of renowned, first class experts and influential figures. This is especially true of macromolecular crystallographers, with particularly high rate of success among synchrotron-radiation specialists. The Polish macromolecular diaspora nourishes very close ties with scientists in the Old Land and has a strong sense of togetherness, visible for example in their support of the new cadres of macromolecular crystallographers. This talk will recollect, in a light mood, the most influential Polish macromolecular crystallographers in the West, with focus on America, and especially on experts working with synchrotron radiation. Of course, the term “Polish Mafia” used sometimes with reference to Polish macromolecular crystallographers by others, is completely ungrounded and can only be quoted in a jocular sense

S-5

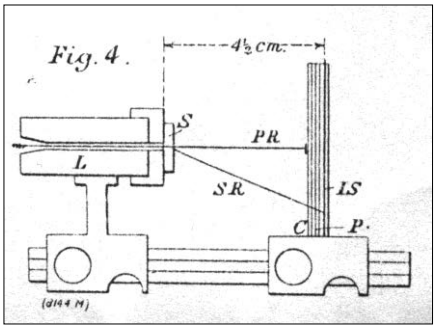
JAN CZOCHRALSKI - KRYSTALOGRAF

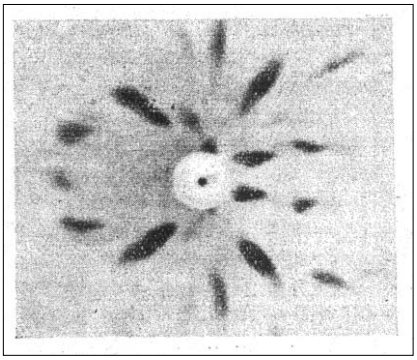
Paweł E. Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Profesor Jan Czochralski (1885-1953), bohater Roku 2013, znany jest przede wszystkim jako twórca „metody Czochralskiego" stosowanej do otrzymywania monokryształów z fazy ciekłej. Nie było to jednak jego jedyne odkrycie. Okazuje się, że choć formalnie był metaloznawcą, to głównym obszarem zainteresowań naukowych była... krystalografia! Już w swojej pierwszej publikacji [1] nakreślił zadania jakie ma krystalografia w badaniach metali i te zadania realizował pracując w Berlinie, Frankfurcie nad Menem i w Warszawie. Nie tylko otrzymywanie monokryształów (np. przez rekrystalizację), ale badania strukturalne uważał za podstawę dalszych badań metaloznawczych. Wprowadził więc do metaloznawstwa metody rentgenowskie i to już kilka lat po odkryciach Braggów i Lauego. Warto zaznaczyć, że polskie tłumaczenie jego pracy [2] jest uważane za najstarszą polską pracę z rentgenografii! Czochralski nie tylko badał strukturę kryształów metali metodą Lauego; do ciekawszych prac należy doświadczalne wyjaśnienie powstawania obrazu dyfrakcyjnego proszkowego poprzez złożenie obrazów z wielu monokryształów.

Ostatnio nieoczekiwanym odkryciem okazała się aptekarska inspiracja przy odkryciu metody Czochralskiego - test „trychitowy" jakości wazeliny pozwolił Czochralskiemu „zobaczyć" kryształy w przypadkowo wyciągniętej nitce cyny [3].





Literatura

[1] W. von Moellendorff i J. Czochralski - Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure **57**, 931, 1014 (1913)

[2] *Badania odkształceń zapomocą promieni Roentgena* - Przegląd Techniczny **62**, 375, 385 (1924) [praca bez podania nazwiska autora!]

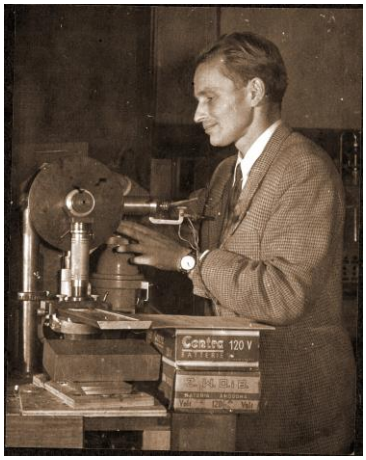
[3] M. Sznitowska, M. Krauze-Baranowska, R. Kaliszan i J. Limon - Farmacja Polska **70**, 192 (2014)

S-6

PROFESOR JULIAN AULEYTNER I WARSZAWSKI OŚRODEK BADAŃ DEFEKTÓW SIECI KRYSTALICZNEJ

Wojciech Paszkowicz, Krystyna Ławniczak-Jabłońska

Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa



W grudniu 2013 r. minęła 10 rocznica śmierci profesora Juliana Auleytnera (1922-2003) [1, 2].

Julian Auleytner, wybitny uczony z dziedziny fizyki promieni rentgenowskich i ich zastosowań, znacząco przyczynił się do rozwoju rentgenowskich metod badań strukturalnych i charakteryzacji materiałów w Polsce. Pracował początkowo pod kierunkiem prof. Pieńkowskiego na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (1952-1961), a później w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie (1962-2003). Na Uniwersytecie uzyskał stopień magistra (1952 r.) i doktora nauk fizycznych (1959 r.), a w trzy lata później w Instytucie Fizyki PAN habilitację (1962), następnie tytuł naukowy profesora nadzwyczajnego (1968) i zwyczajnego (1974). W Instytucie Fizyki PAN (w którym pełnił obowiązki dyrektora w latach 1968-1970) stworzył (1973) Środowiskowe Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych.

W dorobku Profesora jest ponad 240 artykułów naukowych w czasopismach o zasięgu międzynarodowym, był współorganizatorem ponad czterdziestu konferencji międzynarodowych, w tym głównym organizatorem Międzynarodowego Kongresu Krystalografii w Warszawie (1978).

Był w kraju pionierem badań defektów w kryształach, i w cienkich warstwach [3]. Wśród osiągnięć Profesora należy wymienić zaprojektowanie i zbudowanie urządzeń pomocnych w badaniu defektów struktury krystalicznej monokryształów: rentgenowskiego źródła z mikroogniskiem [4] i rentgenowskich kamer z oscylującym filmem i oscylującą szczeliną, oraz opracowanie metod wykorzystujących te urządzenia. Wspomniane kamery do dziś są wykorzystywane w niektórych ośrodkach krajowych. Był wśród członków założycieli Polskiego Towarzystwa Promieniowania

Synchrotronowego (1991), w którym później aktywnie działał na rzecz popularyzacji wykorzystania nowych źródeł promieniowania w krajowych ośrodkach badawczych.

Literatura

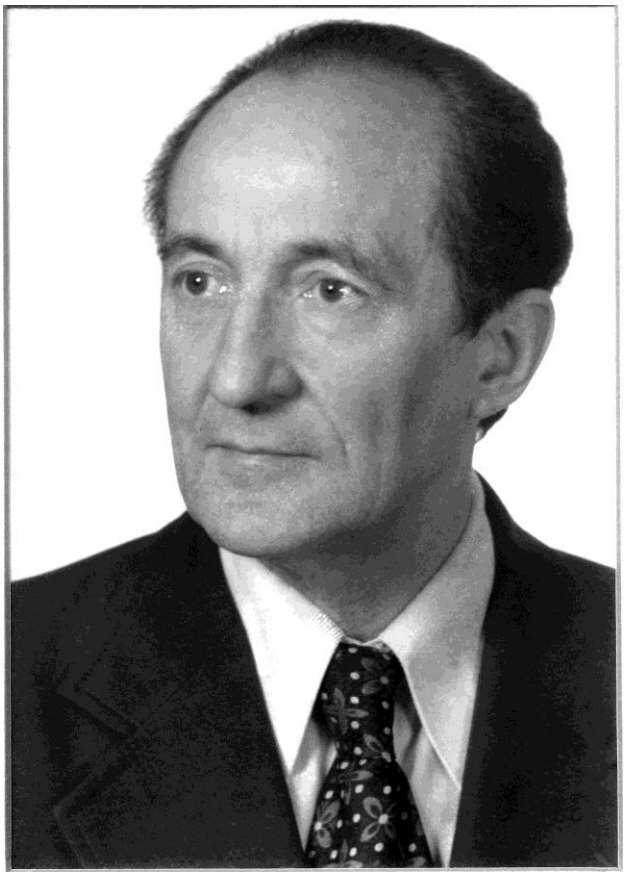
1. D. Żymierska, In memoriam Professor Julian Auleytner (1922 – 2003), *Synchrotron Radiaton in Natural Science,* 3, 2004, 129.
2. T. Figielski, Julian Jan Auleytner (1922–2003), *Postępy Fizyki* 55, 4, 2004, 1-2.
3. J. Auleytner, K. Godwod, J. Litwin, Z. Wołoszyn, Application of X-Ray Methods to the Study of the Real Structure of Monocrystalline Epitaxial Layers, physica status solidi (b) 20, Issue 2, K77–K79, 1967.
4. J. Auleytner, Point sources for X-rays, Acta Phys. Polon. 16, 1957, 35-46.

S-7

PROFESOR ZDZISŁAW GAŁDECKI „SZEF” – TWÓRCA OŚRODKA KRYSTALOGRAFICZNEGO W POLITECHNICE ŁÓDZKIEJ

Marek L. Główka

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



WARSZTATY
POLSKIEGO TOWARZYSTWA
KRYSTALOGRAFICZNEGO

PCS WORKSHOP

W-1

WARSZTATY PTK
„ROZWIĄZYWANIE STRUKTURY KRYSTALOGRAFICZNEJ Z DYFRAKTOGRAMÓW PROSZKOWYCH"

Wiesław Łasocha
z zespołem z Wydziału Chemii UJ
i Instytutu Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN z Krakowa

W badaniach strukturalnych polikryształów odnotowano ostatnio znaczące sukcesy; pomimo to brak tu nadal utartych schematów i niezawodnych ścieżek postępowania. Paradoksalnie, bogactwo metod i obfitość różnorodnego oprogramowania nie ułatwia startu w samodzielną działalność badawczą w tym zakresie.

W naszej opinii kluczowymi elementami powodzenia w badaniach polikryształów są: preparat o wysokiej czystości, dobrej jakości dane dyfrakcyjne i wiedza chemiczna na temat badanego układu, tak by w miarę szybko dostrzec prawidłowe rozwiązanie lub wyeliminować fałszywe tropy. W toku rozwiązywania struktur podstawą jest poprawne wyznaczenie parametrów sieciowych, a następnie grupy przestrzennej.

Tak przygotowani możemy podejmować każdy problem o złożoności odpowiadającej możliwościom metod proszkowych. Dobór techniki rozwiązania problemu fazowego zależy od badanego układu, jego złożoności i preferencji badacza. Udokładnianie i weryfikacja struktury, przy użyciu tradycyjnej metody Rietvelda, mogą być bardzo trudne i żmudne, pomimo, iż technika ta jest znana od niemal 50 lat.

W trakcie warsztatów PTK zamierzamy w głównej mierze oprzeć się na ogólnie dostępnych programach EXPO, WINPLOTR i JANA.

Spis uczestników i autorów prac
List of participants and authors

Czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na konferencji.

Karim	***Abdulkarim***	*Kraków*	*A-1*
Robert	***Albrecht***	*Katowice*	*A-80*
Monika	***Aletańska-Kozak***	*Lublin*	*B-30*
Vladimir	***Amirkhanov***	*Kijów*	*A-57*
Bartłomiej	***Andrzejewski***	*Poznań*	*B-61*
Michał	**Andrzejewski**	Poznań	A-33, A-35, A-36
Michalina	**Anioła**	Poznań	A-45
G.	***Appleby***	*Hamburg*	*B-57*
Agata	**Arendt**	Wrocław	A-27, A-28
Carsten	***Baehtz***	*Dresden*	*A-77*
Zbigniew	***Bałaga***	*Częstochowa*	*B-68*
Stanisław	***Baran***	*Kraków*	*B-63*
Janina	***Baraniak***	*Łódź*	*A-4*
Katarzyna	***Baranowska***	*Gdańsk*	*A-10*
Jakub	***Barciszewski***	*Kraków*	*S-3*
Maciej	***Barys***	*Wrocław*	*B-21*
Julia	**Bąkowicz**	Wrocław	B-2, B-41, B-42
Barbara	***Becker***	*Gdańsk*	*R-19, A-58*
Alexander	***Bednarchuk***	*Wrocław*	*B-64*
Andre	***Beerling***	*Geesthacht*	*R-15*
Magdalena	**Bejger**	Poznań	R-5
Wioletta	**Bendzińska-Berus**	Poznań	A-37
Marco	***Bettinelli***	*Verona*	*B-74*
Michał J.	***Białek***	*Wrocław*	*A-40*
Agata	***Białońska***	*Wrocław*	*B-23, A-62*
Monika	**Biernacka**	Wrocław	B-14
Rahman	***Bikas***	*Wrocław*	*A-63*
Ewelina	***Błocka***	*Toruń*	*B-33*
Włodzimierz	***Bogdanowicz***	*Chorzów*	*B-71, A-80, B-62*
Joanna	**Bojarska**	Łódź	B-35, B-36, B-37, B-38
Piotr	***Bonarek***	*Kraków*	*A-3*
Robert	**Bronisz**	Wrocław	B-53, B-23
Elżbieta	***Budzisz***	*Łódź*	*A-13*

Irenueusz	**Bugański**	Kraków	A-70
Anna	***Bujacz***	*Łódź*	*R-6, A-6, A-7, A-8*
Grzegorz	***Bujacz***	*Łódź*	*R-7, A-5, A-9*
Benoit	***Champagne***	*Namur*	*B-50*
Elżbieta	***Chełmecka***	*Sosnowiec*	*B-6, B-7*
Yu-Sheng	***Chen***	*Argonne*	*B-51*
Lilianna	***Chęcińska***	*Łódź*	*A-12*
Jakub	***Chmielarz***	*Katowice*	*A-80*
Sylwia	**Chmielewska**	Poznań	B-16, B-15
Maciej	**Chodyń**	Kraków	A-68
Jarosław	***Chojnacki***	*Gdańsk*	*R-19, B-25*
Arkadiusz	***Chruściel***	*Kędzierzyn-Koźle*	*R-2*
Janusz	***Chruściel***	*Siedlce*	*A-43*
Jakub	***Cichos***	*Wrocław*	*B-74*
Maria	***Cieślak-Golonka***	*Wrocław*	*B-56*
Miłosz	***Ciszek***	*Wrocław*	*B-23*
Zbigniew	***Ciunik***	*Wrocław*	*B-21, B-22*
Damien	***Clavel***	*Poznań*	*R-5*
S.	***Correll***	*Darmstadt*	*A-72*
Agnieszka	**Czapik**	Poznań	A-32
Mateusz	**Czarnota**	Wrocław	B-12
J.	***Czub***	*Kraków*	*R-22*
Joanna	**Czyżo**	Wrocław	B-23
Oksana	**Danylyuk**	Warszawa	B-32
Marek	**Daszkiewicz**	Wrocław	A-30, B-54, B-56
Zdzisław	***Daszkiewicz***	*Opole*	*B-13*
Patrick	***Daugherty***	*Santa Barbara USA*	*A-1*
Agnieszka	**Dąbrowska**	Gdańsk	B-25
Jan	***Dec***	*Chorzów*	*A-71*
Iraida	***Demchenko***	*Warszawa*	*R-2*
Aleksandra	**Deptuch**	Kraków	A-43
Grzegorz	***Dercz***	*Chorzów*	*B-62*
Ryszard	**Diduszko**	Warszawa	B-67
Rafał	**Dolot**	Łódź	A-4, A-5
Anna	***Dołęga***	*Gdańsk*	*A-55, A-10*
Małgorzata	**Domagała**	Łódź	A-17
Andrzej A.	***Domański***	*Opole*	*B-13*
Paulina M.	***Dominiak***	*Warszawa*	*B-48, R-11*
Justyna	**Dominikowska**	Łódź	A-51
Krzysztof	***Drabent***	*Wrocław*	*A-62*
Anna	***Drąg-Jarząbek***	*Wrocław*	*A-53*
I.	***Drobosz-Gomez***	*Caldas*	*B-38*
Grzegorz	**Dubin**	Kraków	A-1
Agata	***Dudek***	*Częstochowa*	*B-43, B-44,B-73, B-77, B-78*
Piotr	***Dulian***	*Kraków*	*B-59*

Mateusz	***Dulski***	*Katowice*	*B-6, B-7*
Ryszard	***Duraj***	*Kraków*	*B-63*
Vladymir	***Dyakonov***	*Lwów*	*B-63*
Agnieszka	**Dylong**	Wrocław	A-26
Elżbieta	***Dynowska***	*Warszawa*	*R-2*
Błażej	**Dziuk**	Opole	A-46
Alison J.	***Edwards***	*Warszawa*	*R-11*
Krzysztof	**Ejsmont**	Opole	R-18, A-46, B-13
Hanna	**Fałtynowicz**	Wrocław	B-56
Vladimir	***Fedin***	*Novosibirsk Russian Federation*	*B-32*
Karolina	**Fila**	Częstochowa	B-72
L.	***Fink***	*Franfurt*	*A-72*
Jakub	***Flasza***	*Katowice*	*A-80*
A.	***Fruziński***	*Łódź*	*B-35, B-36*
Katarzyna	**Gajda**	Opole	B-13
Tomasz	**Galica**	Wrocław	B-42
J.	***Garbarczyk***	*Gniezno*	*B-16*
Józef	**Garbarczyk**	Poznań	B-15
Paula	***Gawryszewska***	*Wrocław*	*A-57*
Anna	**Gągor**	Wrocław	B-8
Maria	**Gdaniec**	Poznań	R-10, A-32
Aleksandra	**Gerus**	Wrocław	B-55
Mirosław	***Gilski***	*Poznań*	*R-5*
Tadeusz	**Glenc**	Pszów	R-14
Marek L.	***Główka***	*Łódź*	*A-15, A-16, A-20, S-7*
Paweł	***Głuchowski***	*Wrocław*	*B-74*
Marta	**Głuszek**	Częstochowa	B-43
Sylwia	**Godlewska**	Gdańsk	A-10
Waldemar	***Goldeman***	*Wrocław*	*B-20, A-26*
Bożena	***Gołębiowska***	*Kraków*	*A-67*
M.	***Gomez-Garcia***	*Caldas*	*B-38*
L.	***Gondek***	*Kraków*	*R-22*
Wiktoria	***Góra***	*Kraków*	*A-67*
Ludwik	**Górski**	Otwock-Świerk	B-69
Simon	***Grabowsky***	*Warszawa*	*R-11*
J.	***Graf***	*Geesthacht*	*R-15*
Elżbieta	***Grudzińska***	*Kraków*	*A-64*
Marta	**Grzesiak-Nowak**	Kraków	B-57, A-76
Lubomir	***Gulay***	*Lutsk Ukraine*	*B-54*
Nurbey	**Gulia**	Wrocław	A-27, A-28, A-60
Elżbieta	***Gumienna-Kontecka***	*Wrocław*	*B-29*
Piotr	**Guńka**	Warszawa	B-51
Wojciech	**Gurdziel**	Chorzów	B-62
Matthias	***Gutmann***	*Oxford*	*B-48*

Monika	***Gwoździk***	*Częstochowa*	*A-79, B-66*
Andrzej K.	***Gzella***	*Poznań*	*B-34*
Barbara	***Hachuła***	*Katowice*	*A-19*
T.	***Hartmann***	*Darmstadt*	*A-72*
Andrzej	***Hilczer***	*Poznań*	*B-61*
Bożena	***Hilczer***	*Poznań*	*A-34*
Stanisław	**Hodorowicz**	Kraków	S-2
Józef	***Hoffmann***	*Wrocław*	*B-28*
Marcin	***Hoffmann***	*Poznań*	*A-44*
Małgorzata	***Hołyńska***	*D- Marburg Germany*	*A-56*
Volodymyr	***Horishny***	*Lwów Ukraina*	*B-34*
Anna	***Hoser***	*Warszawa*	*B-48*
Dariusz	***Hreniak***	*Wrocław*	*B-74*
Daniel	**Hybiak**	Poznań	B-16
Maria M.	***Ilczyszyn***	*Wrocław*	*B-1*
Barbara	***Imiołczyk***	*Poznań*	*R-5*
Józef	***Iwaszko***	*Częstochowa*	*B-68, B-72*
Abeer	***Jabaiah***	*Santa Barbara USA*	*A-1*
Agnieszka	**Jabłońska**	Gdańsk	A-55
Mirosław	***Jabłoński***	*Toruń*	*B-3*
Jan	***Janczak***	*Wrocław*	*A-22, A-23, A-25, A-40, B-10, B-9, B-17, B-26, B-27, B-28*
Jarosław	***Janik***	*Kędzierzyn-Koźle*	*R-2*
Anna	***Jarząb***	*Wrocław*	*B-8, B-9*
Katarzyna	***Jarzembska***	*Warszawa*	*B-28*
Joanna	***Jasak***	*Częstochowa*	*B-78*
Mariusz	**Jaskólski**	Poznań	R-5, S-3, S-8
Teresa	**Jaworska-Gołąb**	Kraków	A-43, B-63
Dylan	***Jayatilaka***	*Warszawa*	*R-11*
Anna	**Jenczak**	Poznań	B-40
Izabela	**Jendrzejewska**	Katowice	R-21
Lucjan	**Jerzykiewicz**	Wrocław	A-57, A-53, B-14
M.	***Jędrzejczyk***	*Łódź*	*B-35*
Łukasz	***John***	*Wrocław*	*A-53*
Renata	***Kaczmarek***	*Łódź*	*A-4*
K.	***Kafarska***	*Łódź*	*B-35*
Przemysław	***Kalicki***	*Warszawa*	*B-30, B-31*
Magdalena	***Kalinska***	*Kraków*	*A-1*
Sylwia	**Kałużyńska**	Łódź	A-20
Mirosław	***Karbowiak***	*Wrocław*	*B-74*
Zbigniew	**Karczmarzyk**	Siedlce	B-30, B-31
Małgorzata	***Karolus***	*Chorzów*	*A-78*
Ewa	**Kasprzycka**	Wrocław	A-57
Zbigniew	**Kaszkur**	Warszawa	R-3

Andrzej	***Katrusiak***	*Poznań*	*A-24, A-33, A-35, A-36, A-45, A-4, A-48, A-49, A-50, B-40, B-45*
Michał	**Kaźmierczak**	Poznań	A-50
Leszek	***Kępiński***	*Wrocław*	*B-70*
Anton	**Kharkhalis**	Lviv	B-64
Agnieszka	**Kiliszek**	Poznań	R-8
Vasyl	**Kinzhybalo**	Wrocław	A-52, B-46, B-61, B-64
Paulina	**Klabisz**	Częstochowa	B-44
Magdalena	**Klimas**	Częstochowa	B-73
Michael	***Knapp***	*Karlsruhe*	*A-77*
Andrzej	**Kochel**	Wrocław	A-56
Urszula K.	***Komarnicka***	*Wrocław*	*B-60*
Dorota	**Komornicka**	Wrocław	R-20
Dominika	**Koniarek**	Poznań	B-11
Sebastian	**Koniarz**	Wrocław	A-62
Krzysztof	**Konieczny**	Wrocław	B-2
Magdalena	**Kosińska-Klaehn**	Wrocław	A-53
Katarzyna	**Kowalska**	Wrocław	B-61
Kornelia	**Kowalska**	Gdańsk	A-41, A-42
Marcin	**Kowiel**	Poznań	B-34, B-37
Anna	**Kozakiewicz**	Toruń	B-24
M.	***Kozanecki***	*Łódź*	*B-38*
Marcin	**Kozieł**	Kraków	B-59
Violetta	***Kozik***	*Katowice*	*A-19*
Anna E.	**Kozioł**	Lublin	A-54, B-5
T.	***Krachko***	*Kijów*	*A-57*
Agnieszka	***Krakowiak***	*Łódź*	*A-4*
Renata	***Kraska***	*Kraków*	*A-67*
Karol	***Kraszewski***	*Warszawa*	*B-51*
Anna	***Krawczuk***	*Kraków*	*B-50*
H.	***Krawczyk***	*Łódź*	*B-35*
Jacek	**Krawczyk**	Chorzów	A-80, B-62, B-71
Marta S.	**Krawczyk**	Wrocław	R-17, A-63
Monika K.	**Krawczyk**	Wrocław	R-17, A-63
Magdalena	**Kropidłowska**	Poznań	A-24
Rafał	***Kruszyński***	*Łódź*	*A-29*
Y.	***Krysiak***	*Franfurt*	*A-72*
Marcin	***Krystek***	*Łódź*	*B-80*
Michał	**Krzywiecki**	Częstochowa	B-75
Jerzy	***Kubacki***	*Katowice*	*B-6, B-7*
Krzysztof	***Kubiak***	*Rzeszów*	*A-80, B-71*
Maciej	**Kubicki**	Poznań	A-31, A-44, B-34
Barbara	***Kucharska***	*Częstochowa*	*B-76*
Paweł	***Kuczera***	*Kraków*	*R-4, A-68*
A.	***Kupczak***	*Kraków*	*R-22*
Joachim	**Kusz**	Katowice	A-18, A-19, A-71, B-53
Anna	**Kwiecień**	Wrocław	B-21, B-22

Agnieszka	***Kyzioł***	*Kraków*	*B-60*
Dominik	**Langer**	Poznań	B-11
Katrine	***Larsen***	*Maaloev Denmark*	*A-1*
Janusz	***Leciejewicz***	*Warszawa*	*A-21*
Katarzyna	***Leja***	*Kraków*	*A-2*
Józef	***Lelątko***	*Katowice*	*A-80*
Roman	***Lesyk***	*Lwów Ukraina*	*B-34*
Krzysztof	**Lewiński**	Kraków	A-2, A-3
Krzysztof	***Liberek***	*Gdańsk*	*A-9*
Olaf	***Lindert***	*Katowice*	*B-6, B-7*
Janusz	**Lipkowski**	Warszawa	R-1, S-1
Tadeusz	**Lis**	Wrocław	R-17, A-54, A-63, B-18, B-52
Ilona	**Lisiecka**	Częstochowa	B-68
Jerzy	***Lisowski***	*Wrocław*	*B-55*
Joanna	**Loch**	Kraków	A-2, A-3
Katarzyna	**Luberda-Durnaś**	Kraków	A-65, A-66, A-75
Agnieszka	**Ludwiczak**	Toruń	B-33
Marta	***Ludwiczak***	*Łódź*	*B-39*
Eryk	***Ludwin***	*Kraków*	*A-3*
Tamara	**Lukianova**	Wrocław	B-46, B-64
Aneta	***Łach***	*Kraków*	*A-3*
Wiesław	**Łasocha**	Kraków	A-64, A-65, A-66, A-75, A-76, B-57, B-59, W-1
Krystyna	**Ławniczak-Jablonska**	Warszawa	R-2, S-6
Paweł	**Ławniczak**	Poznań	A-34
Marlena	**Łukomska**	Łódź	R-18, B-3, B-4
Ewa	**Maciążek**	Katowice	A-78
M.	***Malinska***	*Warszawa*	*B-48*
Magdalena	**Małecka**	Łódź	A-12, A-13, A-14
Grzegorz	***Małecki***	*Katowice*	*A-19, B-6, B-7*
Marcin	**Małecki**	Wrocław	A-56
W.	***Maniukiewicz***	*Łódź*	*B-35, B-36, B-37*
Oleg	***Marchuk***	*Lutsk Ukraine*	*B-54*
Jędrzej	**Marciniak**	Poznań	A-33, A-35, A-36, A-48
Łukasz	**Marciniak**	Wrocław	B-74
Ewa	***Markiewicz***	*Poznań*	*B-61*
Frederic	***Marsolais***	*London On Canada*	*R-5*
Monika	***Marzec***	*Kraków*	*A-43*
Leszek	***Matachowski***	*Kraków*	*A-66*
Ewa	***Matczak-Jon***	*Wrocław*	*A-26, B-20*
Ilona	***Materek***	*Lublin*	*A-54*
Dariusz	***Matosiuk***	*Lublin*	*B-30*
Ida	**Mazerant**	Łódź	A-15, A-16
Oksana	**Mendiuk**	Wrocław	B-70

Adrian	**Mermer**	Wrocław	B-49
Mathias	**Meyer**	Wrocław	R-13
C.	***Michaelsen***	*Geesthacht*	*R-15*
Anna	***Michta***	*Katowice*	*B-6, B-7*
Constantinos J.	***Milios***	*Herakleion*	*B-52*
Natalia	**Miniajluk**	Wrocław	A-73
Roman	***Minikayev***	*Warszawa*	*A-77*
Elżbieta	***Modzelewska***	*Warszawa*	*A-75*
Swastik	***Mondal***	*Bayreuth Germany*	*A-14*
Dariusz	***Mucha***	*Kraków*	*A-66*
Teresa	**Musiał**	Wrocław	B-17
Barbara	***Nawrot***	*Łódź*	*A-4, A-5*
Eiji	***Nishibori***	*Warszawa*	*R-11*
Wojciech	***Nitek***	*Kraków*	*A-11*
Zygmunt	***Nitkiewicz***	*Częstochowa*	*B-66*
Anna	**Nowak**	Wrocław	A-22, A-23
Maria	**Nowak**	Katowice	A-18, A-19, B-53
Marcian	***Nyk***	*Wrocław*	*A-40*
Grażyna	***Oczko***	*Wrocław*	*A-59*
Andrzej	**Okuniewski**	Gdańsk	R-19, A-58
Andrzej	**Olczak**	Łódź	R-9, A-15, A-16, A-20, B-39
Barbara	**Oleksyn**	Kraków	S-4
Michał	**Opydo**	Częstochowa	B-77, B-78
Marta	**Orlikowska**	Łódź	A-9
Mirosława	***Ossowska-Chruściel***	*Siedlce*	*A-43*
Kinga	**Ostrowska**	Poznań	A-24, A-49
Marcin	**Oszajca**	Kraków	A-66, B-59
Marta	**Otręba**	Wrocław	B-18
Anita M.	***Owczarzak***	*Poznań*	*A-31, B-34*
Agnieszka	***Pajak***	*London On Canada*	*R-5*
Marcin	**Palusiak**	Łódź	R-18, A-12, A-13, A-17, A-51, B-3, B-4, B-47
Joanna	***Panek***	*Chorzów*	*A-78*
Yuliya	***Pashynska***	*Lutsk Ukraine*	*B-54*
Wojciech	**Paszkowicz**	Warszawa	A-77, S-6
Robert	**Paszkowski**	Chorzów	A-71
Ewa	**Patyk**	Poznań	A-48, B-45, B-40
Agnieszka	***Pawlak***	*Warszawa*	*A-75*
Natalia	**Pawlak**	Wrocław	A-59
Katarzyna	**Pawlus**	Wrocław	A-30
Aleksandra	**Pazio**	Warszawa	B-48
Marco	***Pedroni***	*Verona*	*B-74*
Jerzy	***Peszke***	*Katowice*	*B-66*
Rafał	***Petrus***	*Wrocław*	*A-53*

Fabio	***Piccinelli***	*Verona*	*B-74*
Adam	**Pietraszko**	Wrocław	R-20, A-34, B-46, B-61
Bartłomiej	**Pigulski**	Wrocław	A-27, A-60
Paweł	***Piszora***	*Poznań*	*A-77*
Monika	***Pitucha***	*Lublin*	*B-31*
Agnieszka	**Pladzyk**	Gdańsk	A-61
Michał	***Płotek***	*Kraków*	*B-60*
D.	***Podgórski***	*Franfurt*	*A-72*
Sławomir	***Podsiadło***	*Warszawa*	*A-77*
Dorota	**Pogoda**	Wrocław	A-25, B-26, B-27
Katarzyna	**Pogorzelec-Glaser**	Poznań	A-34
Anna	***Polasz***	*Katowice*	*A-19*
Agnieszka	***Polit***	*Krakow*	*A-3*
Łukasz	***Ponikiewski***	*Gdańsk*	*A-55, A-61*
Jan	***Potempa***	*Kraków*	*A-1*
Krystian	***Prusik***	*Katowice*	*R-16*
Anna	***Pyra***	*Wrocław*	*B-29*
Jadwiga	***Pyziak***	*Poznań*	*A-44*
Mikołaj	**Pyziak**	Poznań	A-44
Adam	***Rachocki***	*Poznań*	*A-34*
Alicja	**Rafalska-Łasocha**	Kraków	A-75, A-76
Kacper	**Rajewski**	Poznań	A-33, A-35, A-36
Piotr	**Ramza**	Kraków	B-79
Tomasz	**Rojek**	Wrocław	B-20
Damian	**Rosiak**	Gdańsk	A-58
Maria	**Rutkiewicz-Krotewicz**	Łódź	A-6
Agnieszka	**Rybarczyk-Pirek**	Łódź	R-18, A-12, B-3, B-4
Katarzyna	***Rybicka***	*Łódź*	*A-17*
Urszula	**Rychlewska**	Poznań	A-37
J.	***Rynkowski***	*Łódź*	*B-38*
Wojciech	**Rypniewski**	Poznań	R-8
Marek	***Samoć***	*Wrocław*	*A-40*
Steffen	***Sandner***	*Darmstadt*	*R-12*
Dominika	***Sarkowicz***	*Kraków*	*A-76*
Volodymyr	***Sashuk***	*Warszawa*	*B-32*
Aleksandra	**Sawczenko**	Lublin	B-5
M.U.	***Schmidt***	*Franfurt*	*A-72*
Tomasz	**Seidler**	Kraków	B-50
Bartosz	**Sekuła**	Łódź	A-8
Maksym	***Seredyuk***	*Kijów*	*A-18, B-29*
Karol	***Serwin***	*Kraków*	*A-1*
Miłosz	**Siczek**	Wrocław	R-17, A-63, B-18
Jan	***Sieniawski***	*Rzeszów*	*B-71, A-80*
Aneta	**Sieradzka**	Łódź	B-47

L.	***Sieroń***	*Łódź*	*B-36*
Wiesława	**Sikora**	Kraków	R-22
Artur	**Sikorski**	Gdańsk	A-38, A-39, A-41, A-42
Agnieszka	**Skórska-Stania**	Kraków	B-60
Szymon	**Sobczak**	Poznań	A-47
Stanisław	***Sobiak***	*Poznań*	*B-19*
Maria	**Sobocińska**	Wrocław	B-52
Piotr	***Sobota***	*Wrocław*	*A-53*
Agata	***Sokołowska***	*Gdańsk*	*A-61*
Michał	***Sowa***	*Wrocław*	*A-26, B-20*
Mark A.	***Spackman***	*Warszawa*	*R-11*
Mariola	**Spalik**	Częstochowa	B-76
Adolfo	***Speghini***	*Verona*	*B-74*
Katarzyna	***Stadnicka***	*Kraków*	*B-50*
Radosław	***Starosta***	*Wrocław*	*B-60*
Wojciech	**Starosta**	Warszawa	A-21
Przemysław	***Starynowicz***	*Wrocław*	*B-58*
Henning	***Stennicke***	*Maaloev Denmark*	*A-1*
Walter	***Steurer***	*Zurich*	*R-4*
Grażyna	***Stochel***	*Kraków*	*B-60*
Piotr	***Storoniak***	*Gdańsk*	*A-39, A-42*
Wiesław	***Strękk***	*Wrocław*	*B-74*
Danuta	***Stróż***	*Katowice*	*R-16*
Kazimierz	**Stróż**	Katowice	B-65
Marta	***Struga***	*Warszawa*	*A-54*
Radosław	**Strzałka**	Kraków	A-69
Paweł	**Strzelczyk**	Łódź	R-7
Kunihisa	***Sugimoto***	*Warszawa*	*R-11*
Sławomir	***Szafert***	*Wrocław*	*A-27, A-28, A-60*
Marzena	**Szczepkowska**	Katowice	A-80
Małgorzata	**Szczesio**	Łódź	A-15, A-16, A-20, B-39
Wojciech	***Szczołko***	*Poznań*	*B-11*
Amelia	***Szturo***	*Poznań*	*B-11*
Marta	***Szumilak***	*Łódź*	*B-39*
Marian	**Szurgot**	Łódź	B-80
Joanna	***Szydłowska***	*Kraków*	*A-76*
Anna	**Szymańska**	Kraków	A-64
Andrzej	**Szytuła**	Kraków	B-63
Katarzyna	**Ślepokura**	Wrocław	A-26, A-52, B-20, B-55
Wioleta	**Śmiszek-Lindert**	Katowice	B-6, B-7
Marcin	**Świątkowski**	Łódź	A-29
Julita	**Tałaj**	Łódź	A-7
Waldemar	***Tejchman***	*Kraków*	*A-11*
Małgorzata	***Telesiewicz***	*Łódź*	*A-13*
Jadwiga	**Tokar**	Wrocław	B-10
Paweł	**Tomaszewski**	Wrocław	A-73, A-74, S-5

Hanna	**Tomkowiak**	Poznań	A-48
Adam	**Truchlewski**	Łódź	B-39
Victor	***Trush***	*Kijów*	*A-57*
Damian	***Trzybiński***	*Gdańsk*	*A-38, A-39, A-42*
Marianna	***Turkiewicz***	*Łódź*	*A-6*
Ilona	**Turowska-Tyrk**	Wrocław	B-2, B-12, B-41, B-42
Magdalena	***Tworzydło***	*Krakow*	*A-3*
Ewa	***Tykarska***	*Poznań*	*B-11, B-19*
Aleksandra	***Tyl***	*Katowice*	*B-6, B-7*
Yuriy	***Tyvanchuk***	*Lwów*	*B-63*
Zofia	***Urbańczyk-Lipkowska***	*Warszawa*	*B-30, B-31*
Józef	***Utko***	*Wrocław*	*A-53, B-52*
Sander	***Van Smaalen***	*Bayreuth*	*A-14*
Veneta	**Videnova-Adrabińska**	Wrocław	A-22, A-23, A-25, B-17, B-26, B-27, B-28
Beata	**Warżajtis**	Poznań	A-37
Paulina	***Wełna***	*Kraków*	*A-67*
Marek	**Weselski**	Wrocław	B-14, B-23, B-53
Barbara	**Wicher**	Poznań	B-11, B-19, R-10
Marcin	***Wierzchowski***	*Poznań*	*B-19*
J.	***Wiesmann***	*Geesthacht*	*R-15*
Magdalena	**Wilk**	Wrocław	B-28
Marcus J.	***Winter***	*Wrocław*	*R-13*
Artur	***Włodarczyk***	*Łódź*	*A-4, A-5*
Katarzyna	***Włodarczyk-Kowalska***	*Łódź*	*B-76*
Magdalena	**Woińska**	Warszawa	R-11
Agnieszka	**Wojciechowska**	Wrocław	B-8, B-9, B-10
J.	***Wojciechowski***	*Łódź*	*B-35*
Andrzej	**Wojtczak**	Toruń	B-24, B-33
Agnieszka	**Wojtkiewicz**	Wrocław	B-8, B-9
Sławomir	***Wojtulewski***	*Białystok*	*B-4*
Krystyna	***Wokulska***	*Chorzów*	*A-71*
Janusz	**Wolny**	Kraków	R-4, A-68, A-69, A-70
Marek	**Wołcyrz**	Wrocław	R-20
Łukasz	**Wołoszyn**	Wrocław	B-1
Krzysztof	***Woźniak***	*Warszawa*	*R-11, B-48*
Robert	**Wróbel**	Wrocław	B-22
Joanna	***Wspaniała-Rak***	*Katowice*	*R-16*
Waldemar	***Wysocki***	*Lublin*	*B-30, B-31, B-30*
Janusz	***Zachara***	*Warszawa*	*B-51*
Vasyl	***Zaremba***	*Lviv*	*B-64*
Jan	**Zaręba**	Wrocław	A-40
Bartosz	***Zarychta***	*Opole*	*A-46, B-13*
Anna	***Zawada***	*Częstochowa*	*B-68*
Marcin	**Zawadka**	Wrocław	A-25
Kamila	**Zdrodowska**	Częstochowa	B-81

Michal	***Zdzalik***	*Kraków*	*A-1*
Sylwia	**Zelek**	Kraków	A-67
Marta	***Zielak***	*Łódź*	*A-29*
Kamil	**Zieliński**	Łódź	R-6, A-7
Jerzy	***Zoń***	*Wrocław*	*A-40*
Maciej	**Zubko**	Katowice	R-16, A-71
Patrycja	**Zygoń**	Częstochowa	B-66
Ewa	**Żesławska**	Kraków	A-11

APPLY SMART SENSITIVITY CONTROL

Confidence means a detector that automatically optimizes its sensitivity for every sample you investigate. Agilent's new Eos S2, Atlas S2, and Titan S2 CCD detectors employ groundbreaking Smart Sensitivity Control, which maximizes data quality by intelligently tuning detector sensitivity to match the strength of the data observed.

Combined with up to 2x faster readout times and instantly switching hardware binning, the S2 range redefines expectations for X-ray diffraction detector performance.

Learn how to apply Agilent S2 detectors and Smart Sensitivity Control to your research at **www.agilent.com/chem/S2CCD**.

The Measure of Confidence

ACADEMIC & INSTITUTIONAL RESEARCH

Agilent is a Proud Global Partner of the International Year of Crystallography

Agilent supports a variety of **IYCr2014** activities for advancing crystallography worldwide. Learn more at **www.agilent.com/chem/iycr2014**.

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Agilent Technologies

TESTCHEM

Od ponad 20 lat Testchem jest liderem innowacji technologicznych wspierających rozwój laboratoriów w całym kraju.

Dzięki bogatej ofercie i kompleksowej obsłudze, pomożemy wprowadzić Twój biznes w przyszłość.

Technologia dla **przyszłości**

Młynki i kruszarki laboratoryjne

Analizatory rtęci

NIC Nippon Instruments Corporation

Spektrometry i dyfraktometry

Rigaku

Systemy poboru próbek

Układy chłodzenia

Prasy laboratoryjne

www.testchem.pl

STOE
SINCE 1887

FREEDOM TO DESIGN
YOUR BEST SOLUTION

STOE is a customer-centered, fully independent company. Our sole focus is to achieve the best data quality for your specific XRD needs. We have no limits in implementing the best available components.

Whenever it comes to quality, we accept no compromises.

Visit us at www.stoe.com.

STADIVARI THE FASTEST AND MOST FLEXIBLE WAY TO EXPLORE RECIPROCAL SPACE.

SINGLE CRYSTAL DIFFRACTOMETRY

STADI P THE RAPID, COMPREHENSIVE MODULAR SYSTEM WITH UNSURPASSED RELIABILITY.

POWDER DIFFRACTOMETRY

YOUR PARTNER IN X-RAY DIFFRACTION

STOE & Cie GmbH | WWW.STOE.COM

DEVMATECH

DEVICES, MATERIALS, TECHNOLOGY

SYSTEMY DO NAKŁADANIA CIENKICH WARSTW

- Reaktory do nanoszenia warstw atomowych (Atomic Layer Deposition ALD).
- Reaktory do nanoszenia cienkich warstw metodami PVD oraz CVD.
- Reaktory hybrydowe do syntezy nanorurek węglowych (CNT), DLC oraz Pure Diamond.
- Reaktory do trawienia RIE, implantatory jonowe, ME-MOCVD.

SYSTEMY DO OBRÓBKI PODŁOŻY PÓŁPRZEWODNIKOWYCH

- Stoły procesowe / dygestoria dedykowane w produkcji półprzewodnikowej.
- Systemy typu: spin coater, hot plate, zautomatyzowane stacje robocze.
- Wyposażenie dedykowane w produkcji półprzewodnikowej.

SYSTEMY LITOGRAFICZNE

- Systemy do bezpośredniej litografii laserowej.
- Systemy do litografii elektronowej.
- Systemy do fotolitografii typu „Mask Aligner".

SYSTEMY ANALITYCZNE

- Mikroskopy sił atomowych AFM, NanoRaman.
- Wysokorozdzielcze mikro- i nano-tomografy.
- Wysokorozdzielcze elipsometry spektroskopowe.
- Dyfraktometry rentgenowskie.

www.devmatech.pl

Picosun · PLASMIONIQUE · SPS · arias · SCI · NIBL · MICROTECH s.r.l · AIST-NT · SCANCO MEDICAL · STOE

BRUKER

Bruker Polska Sp. z o.o.

APARATURA naukowa i badawcza

Aplikacje • Sprzedaż • Serwis

- Spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego **NMR**
- Spektrometria paramagnetycznego rezonansu elektronowego **EPR**
- Tomografia MR **MRI**
- Spektrometria mas **FT-ICR**, **MALDI-TOF(/TOF)**, **ESI-(Q)-TOF**, pułapki jonowe, **GC-MS**, **ICP-MS**
- Spektrometria i dyfraktometria rentgenowska **XRF**, ***μ*XRF**, **TXRF**, **XRD**, **SC-XRD**
- Spektrometria optyczna **OES**
- Chromatografia gazowa **GC**
- Analizatory **CS** i **ON/H**

think forward

www.bruker.pl

Diament Forbes 2012

notatki

notatki

ISBN 978-83-939559-0-9