

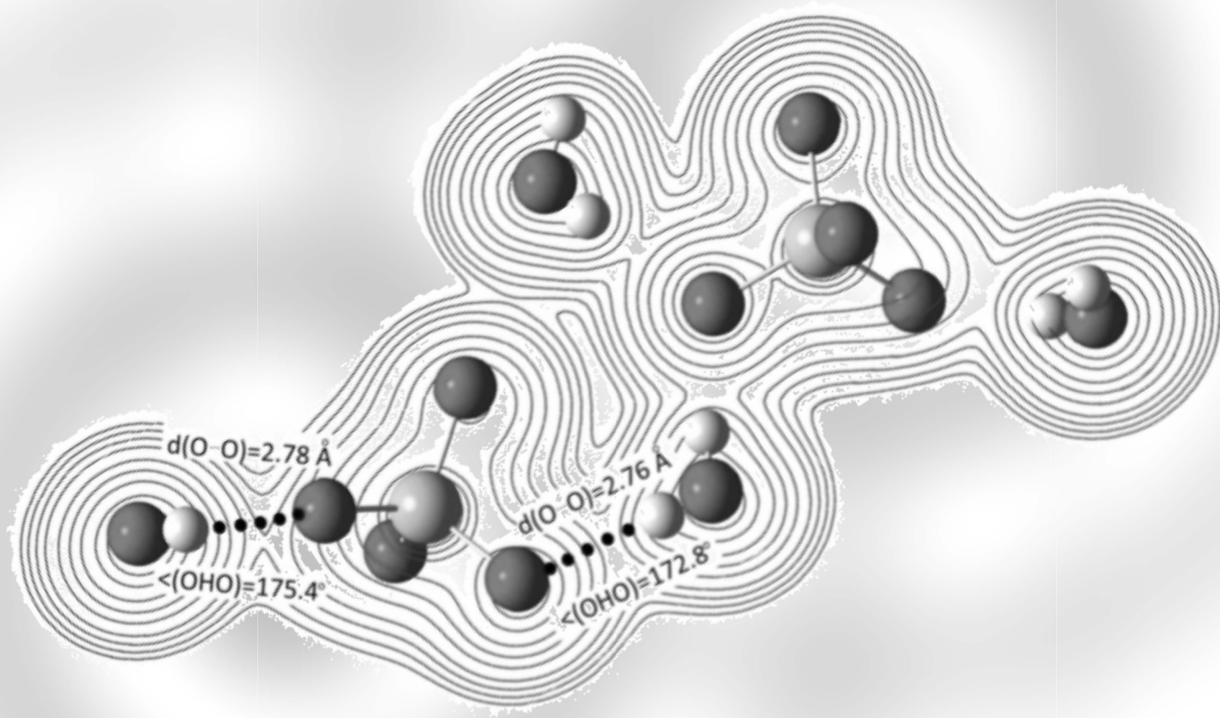
Komitet Krystalografii PAN
Polskie Towarzystwo Krystalograficzne
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN

58 Konwersatorium Krystalograficzne

Polish Crystallographic Meeting

Warsztaty Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego

Wrocław, 22 - 24 VI 2016



58 Konwersatorium Krystalograficzne

Warsztaty, wręczenie nagrody
i walne zebranie PTK

Wrocław, 22 – 24 VI 2016 r.

Program
Streszczenia komunikatów
Lista uczestników
i autorów prac

Organizatorzy:

Komitet Krystalografii PAN

Polskie Towarzystwo Krystalograficzne

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN



Główny sponsor:

Rigaku Oxford Diffraction



Rigaku

oxford diffraction

Komitet Organizacyjny Konwersatorium:

Marek Wołczyr - przewodniczący, Ewa Bukowska, Marek Daszkiewicz, Vasyl Kinzhybalo, Dorota Komornicka, Katarzyna Pasińska, Małgorzata Kucharska, Tamara Bednarchuk, Adam Pietraszko, Edyta Piskorska-Hommel

Organizacja Warsztatów PTK:

Zbigniew Kaszukur

Redakcja:

Marek Wołczyr, Marek Daszkiewicz, Małgorzata Kucharska

Wydawca:

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

ISBN 978-83-939559-8-5

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.

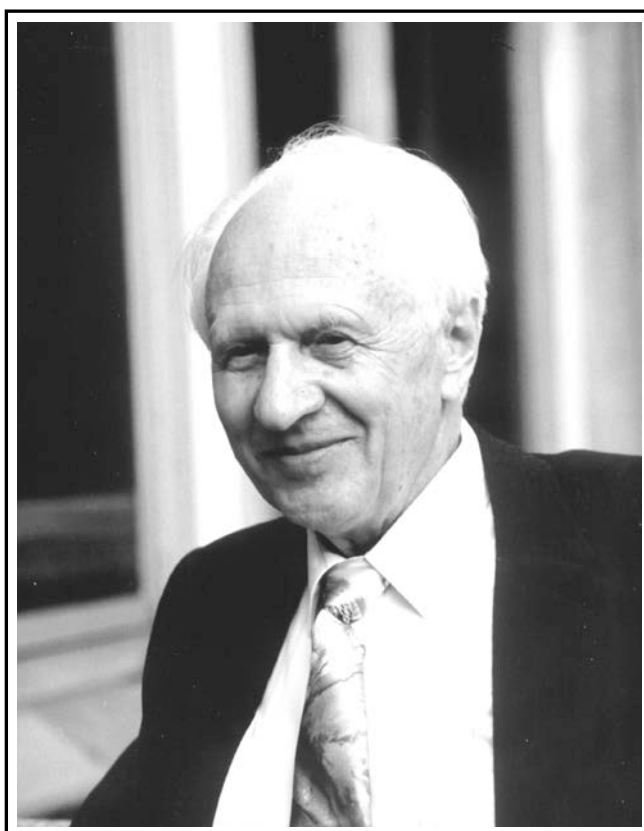
Komitety Organizacyjne 58 Konwersatorium Krystalograficznego oraz Warsztatów PTK dziękują wszystkim uczestnikom za udział w konferencji. Życzymy owocnych obrad i miłego pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Na okładce: Rozkład gęstości elektronowej obliczonej metodą DFT (B3LYP/6-31+G(d) dla układu cząsteczek uwodnionego selenianu imidazolowego połączonych wiązaniami wodorowymi. Z pracy: Andrzej Łapiński, Adam Mizera, Sylwia Zięba, Katarzyna Pogorzelec-Glaser „Badania strukturalne oraz spektroskopowe uwodnionego selenianu imidazolowego”, plakat B-13.

Tegoroczne Konwersatorium poświęcone jest pamięci

Profesora Kazimierza Łukaszewicza

twórcy sukcesu Konwersatoriów Krystalograficznych
i wieloletniego ich organizatora



Prof. dr hab. Kazimierz Łukaszewicz
26 III 1927 – 23 V 2016

Prof. dr hab. Kazimierz Łukaszewicz urodził się w 1927 r. w Duboi na Polesiu, a lata szkolne i okupację spędził w Wilnie. W 1946 r. rozpoczął studia biologiczne i chemiczne na Uniwersytecie Mikołaja Kopernika w Toruniu, które kontynuował na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Chemię ukończył w 1952 r., a jeszcze jako student został asystentem w Katedrze Krystalografii, kierowanej wówczas przez prof. Ludwika Chrobaka, a następnie w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Wrocławskiej, u prof. Włodzimierza Trzebiatowskiego. Rozpoczął też pracę w Zakładzie Badań Strukturalnych Instytutu Chemii Fizycznej PAN. W 1959 r. uzyskał doktorat nauk technicznych na Politechnice Wrocławskiej za pracę o strukturze krystalicznej tytanianów strontu i baru.

W latach 1963-64 Profesor przebywał na stażu naukowym w Laboratorium Cavendisha Uniwersytetu w Cambridge. Po powrocie do kraju, w 1968 r. habilitował się w dziedzinie nauk fizycznych w zakresie krystalografii w Instytucie Chemii Fizycznej PAN w Warszawie. W 1974 r. został profesorem nadzwyczajnym, a w 1981 r. profesorem zwyczajnym nauk fizycznych. W 1979 r. został wybrany członkiem korespondentem PAN. Całe swoje twórcze życie Profesor związał z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu, który w roku 2000 w uznaniu zasług i osiągnięć naukowych przyznał Mu tytuł Profesora Honorowego.

Głównym naukowym zainteresowaniem Profesora były badania struktury materiałów, przede wszystkim ferroelektryków, w tym badania przemian fazowych i powiązanych z nimi procesów związanych z porządkiem i nieporządkiem atomowym. Rozwinął, jako jeden z nielicznych w świecie, metodę bardzo precyzyjnych pomiarów parametrów sieci krystalicznej umożliwiającą monitorowanie niezmiennie subtelnych strukturalnych przemian fazowych. Jako jeden z pierwszych podjął badania struktur zmodulowanych, a ostatnie lata czynnej działalności naukowej poświęcił pracom nad kryształami ze skorelowanym nieporządkiem strukturalnym przejawiającym się rozpraszaniem dyfuzyjnym. Jest autorem około 130 prac naukowych i pierwszego polskiego podręcznika rentgenografii strukturalnej (wspólnie z prof. Włodzimierzem Trzebiatowskim). Ostatnia z prac Profesora ukazała się w 2005 r.

Profesor Kazimierz Łukaszewicz należy do pionierów polskiej krystalografii, którzy rozpoczynali pracę zdobywając samodzielnie zarówno doświadczenie, jak i podstawowe środki do prowadzenia badań. Przez wiele lat dążył wytrwale do unowocześnienia zaplecza metodycznego i aparaturowego oraz poszerzenia krystalograficznej tematyki badawczej. Dziełem Profesora były pierwsze polskie programy komputerowe do obliczeń krystalograficznych. Pierwszy w Polsce dyfraktometr do badania struktury monokryształów, choć jeszcze półautomatyczny, uruchomiony został w kierowanym przez Niego zakładzie w 1968 r. W kolejnych latach Profesor zaprojektował i wdrożył najpierw we własnej pracowni, a następnie rozpropagował w innych placówkach naukowych kraju, dyfraktometry Bonda służące do precyzyjnych pomiarów parametrów sieci monokryształów. Wspierał czynnie podjęte przez Jego uczniów nowatorskie prace nad polskim automatycznym dyfraktometrem monokrystalicznym. Niemala w tym zasługa Profesora, że Polska stała się wiodącym w świecie producentem tych złożonych urządzeń badawczych.

W 1972 r. prof. Kazimierz Łukaszewicz został przewodniczącym Komitetu Krystalografii PAN i kierował jego pracami do 2003 r., a w latach późniejszych pozostawał jego Honorowym Przewodniczącym. W latach 1972-76 był członkiem Komitetu Wykonawczego Międzynarodowej Unii Krystalografii, w latach 1981-83 wiceprzewodniczącym, a następnie, w kadencji 1983-86, przewodniczącym Europejskiego Zrzeszenia Krystalograficznego. Działalność organizacyjna zarówno w kraju, jak i za granicą, przyczyniła się znacznie do rozwoju badań krystalograficznych w Polsce i zyskała uznanie na arenie międzynarodowej, czego wyrazem było powierzenie Polsce organizacji w 1978 r. w Warszawie XI Międzynarodowego Kongresu Krystalograficznego, a następnie w 1986 r. i 2000 r. 10. i 19. Europejskiej Konferencji Krystalograficznej we Wrocławiu i w Krakowie.

W 1956 r. prof. Kazimierz Łukaszewicz (jeszcze jako magister) był jednym z organizatorów I Konwersatorium Krystalograficznego. Kolejne Konwersatoria organizowane tradycyjnie co roku (z niewielkimi przerwami) we Wrocławiu stały się miejscem spotkań, prezentacji wyników badań i wymiany poglądów wszystkich polskich krystalografów.

Profesor wypromował 15 doktorów, z których 5 uzyskało tytuł profesora.

PROGRAM KONWERSATORIUM I WARSZTATÓW PTK

Środa, 22 czerwca 2016 r.

10:00 – 16:30	WARSZTATY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZ- NEGO „KRYSTALOGRAFIA ELEKTRONOWA W PRAKTYCE” Prowadzą: prof. dr hab. Danuta Stróż, dr Krystian Prusik i dr Maciej Zubko z Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego oraz prof. dr hab. Leszek Kępiński i dr Małgorzata Małecka z INTiBS PAN	W
---------------	---	---

Czwartek, 23 czerwca 2016 r.

9:00 – 9:10	OTWARCIE KONWERSATORIUM	
9:10 – 9:30	UROCZYSTE WRĘCZENIE NAGRÓD LAUREATOM II OGÓLNOPOLSKIEJ OLIMPIADY KRYSTALOGRAFICZNEJ	
9:30 – 10:10	<u>John Helliwell</u> School of Chemistry, University of Manchester „Access to raw diffraction data: the revolution in the making”	R-1
10:10 – 10:25	<u>Bartosz Sekuła</u> , Anna Bujacz Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka „ Wiązanie i hydroliza antybiotyków β-laktamowych przez końską albuminę surowiczą ”	R-2
10:25 – 10:40	<u>Marta Orlikowska</u> , Grzegorz Bujacz Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka „ Dwie termostabilne lakazy z <i>pycnopus sanguineus</i> – struktura a właściwości ”	R-3
10:40 – 11:00	<u>Aleksandra Deptuch</u> , T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, J. Kusz, M. Książek, J. Chruściel, M. D. Ossowska-Chruściel Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków; Instytut Fizyki im. Augusta Chęłkowskiego, Uniwersytet Śląski, Katowice; Instytut Chemii Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach „ Struktura krystaliczna tioestru 7OS5 ”	R-4
11:00 – 11:30	PRZERWA	

Sesja poświęcona pamięci Profesora Kazimierza Łukaszewicza

11:30 – 11:50	<u>Adam Pietraszko</u> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław „Naukowa droga Profesora Kazimierza Łukaszewicza ”	R-5
11:50 – 12:05	<u>Małgorzata Widelicka</u> , Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Adam Pietraszko, Paweł Ławniczak, Andrzej Łapiński Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań; Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław „Szcawian pirazolowy - badania strukturalne, przewodnictwo elektryczne oraz właściwości spektralne”	R-6
12:05 – 12:20	<u>Robert Paszkowski</u> , Krystyna Wokulska Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, Zakład Krystalografii, Chorzów „Analiza zmian strukturalnych monokryształów niobianu strontowo - barowego w obszarze przejścia fazowego”	R-7
12:20 – 12:25	<u>Leszek M. Malec</u> , Katarzyna M. Stadnicka Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków „Własności ferroelektryczne siarczynu(VI) amonu w świetle ostatnich badań dyfrakcyjnych”	R-8
12:35 – 12:50	<u>Jędrzej Marciniak</u> Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; Politechnika Wrocławska; European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble; Uniwersytet Warszawski „Wysokociśnieniowe struktury toluenu”	R-9
12:50 – 13:05	<u>Tomasz Kozik</u> , Wojciech Łużny Katedra Fizyki Materii Skondensowanej, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie „Zastosowanie algorytmów stadnych do poszukiwania struktury krystalograficznej systemów polimerowych”	R-10
13:05 – 13:20	<u>Michał Duda</u> , Alicja Rafalska-Łasocha, Wiesław Łasocha Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków; Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, Kraków „Analiza symetrii ornamentów w polichromiach w kościele Mariackim i w kościele Franciszkanów w Krakowie”	R-11
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:30	<u>Mathias Meyer</u> , <u>Marcus J. Winter</u> Rigaku Oxford Diffraction, Wrocław and Culham, Oxfordshire „Advances in X-ray crystallography”	R-12
15:30 – 16:00	Takayuki Konya, Yuji Shiramata, Keigo Nagano, Akito Yamano, <u>Keisuke Saito</u> Rigaku Corp., Tokyo; Rigaku Europe SE, Ettlingen „Application of SAXS, WAXS and GISAXS on materials characterization”	R-13

16:00 – 16:30	<u>Steffen Sandner</u> STOE & Cie GmbH, Darmstadt „Powder X-ray diffraction systems of the company Stoe – recent developments”	R-14
16:30 – 16:45	<u>Aneta Lutyńska</u> , Małgorzata Domagała, Marcin Palusiak Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Łódź „Kooperatywność wiązań wodorowych i halogenowych – niekowalencyjne oddziaływania z udziałem atomu halogenu w kompleksach modelowych”	R-15
16:45 – 17:00	<u>Barbara Leśniewska</u> , Anthony W. Coleman, Kinga Suwińska Institute of Physical Chemistry PAS, Warszawa; LMI, Université Lyon 1, Villeurbanne; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Cardinal Stefan Wyszyński University, Warszawa „Samoorganizacja <i>p</i> -sulfonowanych kaliks[<i>n</i>]arenów i wybranych amin aromatycznych w kryształach heteromolekularnych: badania strukturalne”	R-16
17:00 – 17:15	<u>Michał Andrzejewski</u> , Andrzej Katrusiak Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Poznań „Przemiany strukturalne nowego porowatego materiału wykazującego piezochromizm”	R-17
17:30 – 19:00	SESJA PLAKATOWA – A	
19:00 – 21:00	SPOTKANIE TOWARZYSKIE – ZAPRASZA RIGAKU OXFORD DIFFRACTION	

Piątek, 24 czerwca 2016 r.

9:00 – 9:20	<u>Marek L. Główka</u> , Małgorzata Szczesio, Andrzej Olczak Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka „Wpływ modyfikacji alkilowego łącznika na geometrię długołańcuchowych arylopiperazyn”	R-18
9:20 – 9:40	Agata Białońska, <u>Sebastian Koniarz</u> , Krzysztof Drabent, Łukasz Baranowski Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski „Właściwości sorpcyjne kryształów związku kompleksowego srebra(I) z triazolową zasadą Schiffa”	R-19
9:40 – 9:55	<u>Anna Pietrzak</u> , Jakub Wojciechowski, Wojciech M. Wolf Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology „Phosphonic group in crystals: a tecton approach in crystal engineering”	R-20

9:55 – 10:15	Maciej Chodyń , P. Kuczera, J. Wolny Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Kraków „Generalized Penrose tiling as a model for structure refinement of decagonal quasicrystals”	R-21
10:15 – 10:35	Henryk Drozdowski , Tomasz Hałas, Małgorzata Śliwińska-Bartkowiak, Zdzisław Błaszczak Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Poznań, „Molecular dynamics of selected aromatic compounds”	R-22
10:35 – 10:55	Stanisław J. Skrzypek, Kamil Nawojowski Pracownia Krystalografii i Rentgenografii, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, AGH, Kraków „Badania dyfrakcyjne zjawiska mikroplastyczności w stopie Zr-2.5Nb po cyklach cieplnych”	R-23
11:00 – 11:30	PRZERWA	
11:30 – 13:30	SESJA PLAKATOWA – B	
12:30 – 14:30	Zamknięte posiedzenie Komitetu Krystalografii PAN	
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:10	WRĘCZENIE NAGRÓD PRZEWODNICZĄCEGO KOMITETU KRYSTALOGRAFII PAN ZA NAJLEPSZE PREZENTACJE PLAKATOWE. ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM	
15:10 – 16:00	UROCZYSTE WRĘCZENIE NAGRODY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO ZA WYBITNE OSIĄGNIĘCIA W DZIEDZINIE KRYSTALOGRAFII. WYKŁAD LAUREATA	
16:00 – 18:00	WALNE ZEBRANIE SPRAWOZDAWCZO-WYBORCZE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO	

REFERATY PLENARNE
ORAL SESSIONS

ACCESS TO RAW DIFFRACTION DATA: A REVOLUTION IN THE MAKING

John R. Helliwell

School of Chemistry, University of Manchester, M13 9PL, UK

It has been envisaged for a long time (e.g. [1]) that the preservation and access to raw diffraction data was important but technically and organisationally challenging; quoting from [1]: *"Ideally, the full scientific record should provide access to the raw data [...] the IUCr is beginning to consider longer-term approaches to archiving the raw data"*. Publication of raw diffraction data has one of its earliest exemplars in Lawrence Bragg's 1913 publication on the crystal structures of the alkali halides with an extensive number of his own 'Laue diffraction photographs' measured in Cambridge being included in his article [2]. The IUCr global Diffraction Data Deposition Working Group has for over 4 years now examined the issues and prospects for linking raw diffraction data sets to publications in the modern era. Considerable headway has been made, which I will summarise with examples. Our report for 2011 to 2014 can be found here: <http://forums.iucr.org/viewtopic.php?f=21&t=343>.

Recently, a number of problems with structures of proteins, their ligands, nucleic acids, carbohydrates, bound metals, *etc.* have been identified and discussed in several publications (e.g. [3]). Raw diffraction images are envisaged as being useful for improving Protein Data Bank (PDB) depositions [3], teaching and as training sets for methods developers. The PDB has a section of the PDB Deposition form now available for depositors to log their raw diffraction data archive location (i.e. via a digital object identifier). Refereeing of research articles directly with the structure factors and coordinates, undertaken for nearly twenty years in Acta Cryst. C, has been proposed for protein crystal structure articles. At present this is undertaken on a referee's request-to-editor basis; this can in addition lead to requests for authors to reprocess their raw diffraction images and to good effect for all concerned (i.e. authors and editors being pleased at the referee's work on the data files). In a different type of example there are also recalcitrant crystal structures where a 'Crowd' given access to the raw data might yield the structure.

Details of the benefits of access to raw diffraction data, such as the steady improvement of deposited protein structures, and the practicalities of use of data by others than those who measured them, are described in four articles in the October 2014 *Acta Crystallographica D* [4-7]. For storage of and access to such data sets a digital object identifier (DOI) for each raw data set is registered. In structural biology raw data archive examples are the NIH funded Big Data to Knowledge (BD2K, led by Wladek Minor at the University of Virginia), <http://www.proteindiffraction.org/> (USA), <http://zenodo.org> (Europe), https://store.synchrotron.org.au/public_data/ (Australia), and Structural Biology Data Grid <https://data.sbgrid.org/> (USA). The BD2K initiative has ~2900 indexable and searchable diffraction experiments. In Poland (Mariusz Jaskólski, personal communication) the Interdisciplinary Centre for Mathematical and Computational Modelling (ICM) of the University of Warsaw, has initiated in 2015 archiving of raw diffraction images with assigned DOI numbers in their RepOD (<https://repop.pon.edu.pl/>) open science repository; at present there are just a few

deposits, but macromolecular crystallographers in Poland are encouraged to archive their raw data there.

A major development is that IUCr Journals (*IUCrJ*, *J. Appl. Cryst.*, *Acta Crystallographica D*, *F*) have started linking their publications with primary data sets in repositories e.g. approximately thirty crystal structure studies on the binding of anti-cancer compounds (platins) to histidine in a protein (Tanley *et al.* (2012) *Acta Cryst. F* **68**, 1300-1306, and the associated raw data (doi:10.15127/1.215887, <https://www.escholar.manchester.ac.uk/uk-ac-man-scw:215887>)) so that for these there is Gold Open Access to the publications, the PDB files and the raw data.

In a wider context, the European Open Science Cloud (<https://ec.europa.eu/research/openscience/index.cfm?pg=open-science-cloud>) is providing tools and guidelines for Open Science for a Crowd sourcing of solutions to urgent societal problems including health challenges. A recent example of open science would be on the Zika virus. Hence funded laboratories in such a schema are encouraged to share their data as the work proceeds. Digital object identifiers for these data sets, thus representing a 'data publication', would be important to protect the individual researchers with their 'IP' as their research progresses.

Overall, publication of raw data sets underpinning publications is now greatly facilitated by the data archives such as those above as well as those at the central facilities (synchrotron radiation, X-ray lasers and neutrons) and linked to by journals, of which examples are also given above. Such a vision of the Open Science era will encourage raw data set publication prior to written article publications.

I thank the University of Manchester Library staff responsible for data deposition in their eScholar repository. I am very grateful to Brian McMahon, IUCr Chester, UK, for many discussions. I thank Mariusz Jaskólski for detailed discussions on archiving raw diffraction data in Poland.

References

- [1] P. Strickland, B. McMahon and J. R. Helliwell, *Learned Publishing* **21**(2008)63.
- [2] W. L. Bragg *Proc R Soc Lond A*. **89** (1913) 248.
- [3] W. Minor, Z. Dauter, J. R. Helliwell, M. Jaskolski and A. Wlodawer, *Structure*. **24** (2016) 216.
- [4] T. C. Terwilliger *Acta Cryst.* (2014). **D70**, 2500.
- [5] L. M. J. Kroon-Batenburg and J. R. Helliwell *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* (2014) **70**, 2502.
- [6] G. R. Meyer *et al.* *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* (2014) **70**, 2510.
- [7] J. M. Guss & B. McMahon *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* (2014) **70**, 2520
- [8] T. C. Terwilliger & G. Bricogne *Acta Crystallogr. D Biol. Crystallogr.* (2014) **70**, 2533.

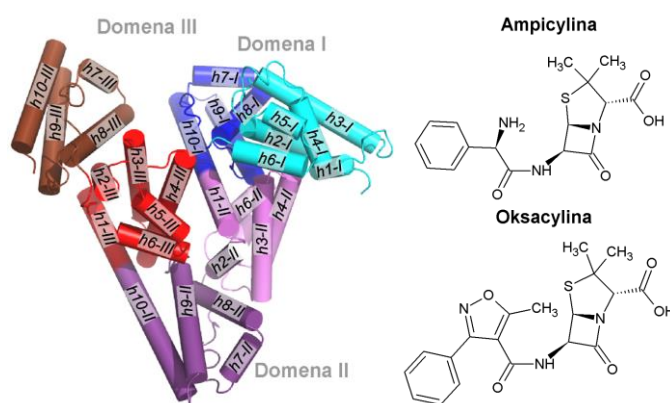
WIĄZANIE I HYDROLIZA ANTYBIOTYKÓW β -LAKTAMOWYCH PRZES KOŃSKĄ ALBUMINĘ SUROWICZĄ

Bartosz Sekuła, Anna Bujacz

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

Albumina surowicza, jest głównym białkiem transportowym kręgowców zdolnym do wiązania i przenoszenia leków w układzie krążenia, w tym antybiotyków β -laktamowych.

To helikalne białko zbudowane jest z trzech homologicznych domen (Rys.1), z których każda tworzona jest przez dziesięć helikalnych fragmentów [1].



Rys. 1 Aranżacja helis w strukturze końskiej albuminy surowiczej (ESA) oraz wzory β -laktamowych antybiotyków, ampicyliny i oksacyliny, użytych do tworzenia kompleksów.

Albumina surowicza może wykazywać pewne aktywności hydrolityczne, w tym aktywność enolazową, esterazową czy hydrolazową [2]. Wśród tych aktywności, wymieniana jest zdolność do hydrolizy aspiryny [3] oraz rozkładu pierścienia β -laktamowego wiązanych antybiotyków [4]. Oczywiście szybkość prowadzenia hydrolizy przez albuminy jest znacznie mniejsza niż wyspecjalizowanych enzymów, jednakże przez jej hydrolityczną aktywność, może wpływać na metabolizm niektórych z nich i w związku z tym na wywoływany przez nie efekt leczniczy.

Do tej pory nie określono sposobu wiązania antybiotyków β -laktamowych przez albuminę ani też mechanizmu reakcji hydrolizy ich cyklicznego ugrupowania katalizowanej przez to białko. Prezentowane struktury krystaliczne kompleksów końskiej albuminy surowiczej z dwoma antybiotykami β -laktamowymi, ampicyliną i oksacyliną, pozwoliły na poznanie kieszeni odpowiedzialnej za interakcję z tymi lekami, wewnątrz której badane antybiotyki mogą być hydrolizowane. Dodatkowo, zastosowanie dwóch metod uzyskiwania kompleksów, poprzez współkrystalizację oraz krótkie moczenie kryształów, doprowadziło do uzyskania kompleksów z antybiotykami w formie z przed i po hydrolizie. Struktury te w znaczący sposób przybliżają wyjaśnienie mechanizmu reakcji katalizowanej przez albuminę.

Praca finansowana z grantu Narodowego Centrum Nauki 2013/11/B/ST5/02271 oraz stypendium doktorskiego nr 2014/12/T/ST5/00136 .

R-2

Literatura

- [1] A. Bujacz, Acta Crystallogr Biol. Cryst., D68 (2012) 1278-1289.
- [2] A. Salvi, P.A. Carrupt, J.M. Mayer, B. Testa, *Drug Metab. Dispos.*, **25** (1997) 395.
- [3] F. Yang, C. Bian, L. Zhu, G. Zhao, Z. Huang, M. Huang, *J. Struct. Biol.*, **157** (2007) 348.
- [4] B. Nerli, F. Garcia, G. Pico, *Biochem. Mol. Biol. Int.*, **37** (1995) 909.

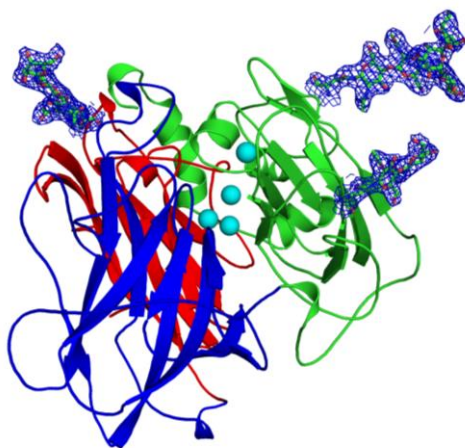
DWIE TERMOSTABILNE LAKAZY Z *PYCNOPORUS SANGUINEUS* – STRUKTURA A WŁAŚCIWOŚCI

Marta Orlikowska, Grzegorz Bujacz

*Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności,
Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego, 91-867 Łódź*

Lakazy należą do szeroko rozpowszechnionych oksydoreduktaz występujących m.in. w roślinach wyższych, u większości grzybów oraz niektórych bakterii. Białka te są jednymi z niewielu enzymów katalizujących reakcję utlenienia szerokiego spectrum substratów, któremu towarzyszy redukcja tlenu cząsteczkowego do wody [1]. Centrum aktywne enzymu zawiera 4 atomy miedzi, reprezentujące 3 typy centrów miedziowych wyróżnionych ze względu na specyficzne właściwości spektroskopowe. Różnorodność reakcji katalizowanych przez lakazy oraz bardzo szeroka specyficzność substratowa tych enzymów są główną przyczyną bardzo dużego zainteresowania użyciem lakaz w wielu procesach biotechnologicznych. Ze względu na rolę, jaką pełnią w degradacji lignin, mają duże znaczenie w przemyśle papierniczym [1, 2].

Prezentowane wyniki dotyczą badań strukturalnych lakazy wyizolowanej z grzyba *Pycnoporus sanguineus*. Istotną cechą lakaz grzybowych jest obecność fragmentu cukrowego, który zabezpiecza lakazy przed działaniem enzymów proteolitycznych. Rozwiązane struktury pozwoliły na zidentyfikowanie dwóch izoform lakazy (LacI i LacII). Obie formy wykazują wysoką stabilność termiczną i pozostają aktywne nawet w roztworach o wysokim stężeniu rozpuszczalników organicznych. LacI jest stabilniejsza w testowanych warunkach, a także wykazuje większą odporność na działanie inhibitorów [3]. Porównanie struktur obu izoform pozwoliło na zaobserwowanie wielu szczegółów strukturalnych, które umożliwią zrozumienie różnic we właściwościach tych białek.



Rys. 1. Struktura LacII z zaznaczonymi miejscami glikozylacji.

Literatura

- [1] F. Baldrian et al., *FEMS Microbiol. Rev.*, **30** (2006) 215.
- [2] A. Mot, r. Silaghi-Dumitrescu, *Biochemistry*, **77** (2012) 1395.
- [3] L. Ramirez-Cavazos et al., *J. Mol. Catal. B Enzym.*, **108** (2014) 32.

STRUKTURA KRystaliczna TIOESTRU 7OS5

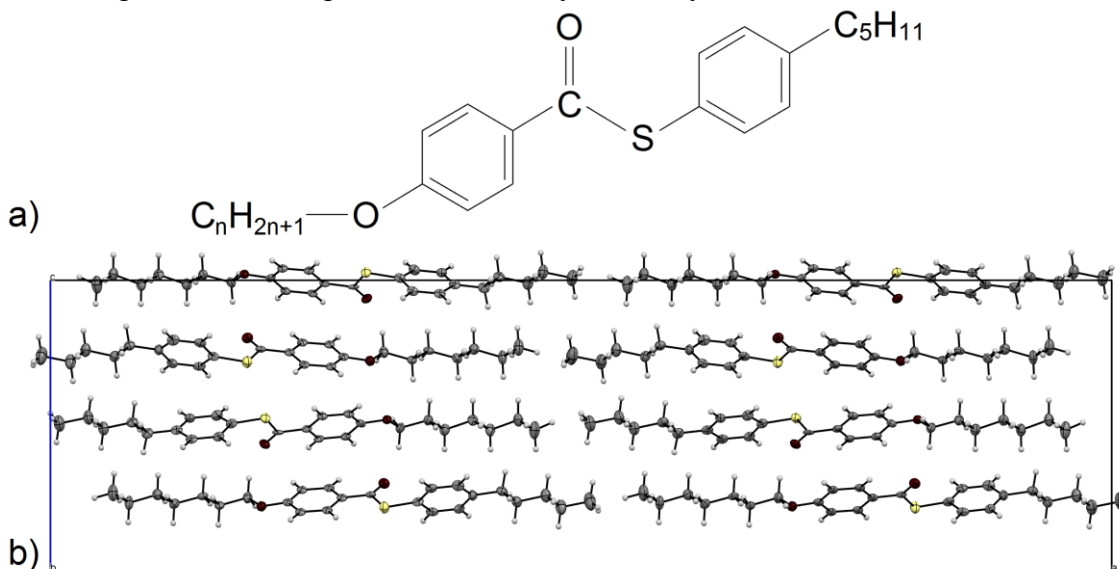
**A. Deptuch¹, T. Jaworska-Gołąb¹, M. Marzec¹
J. Kusz², M. Książek², J. Chruściel³, M. D. Ossowska-Chruściel³**

¹*Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków*

²*Instytut Fizyki im. Augusta Chelkowskiego, Uniwersytet Śląski, Katowice*

³*Instytut Chemii Uniwersytetu Przyrodniczo-Humanistycznego w Siedlcach*

Achiralne związki organiczne z szeregu homologicznego 4-n-alkyloksybenzeno-tiokarboksylanów S-4'-pentylofenylu oznaczanych jako nOS5 (Rys. 1a) są badane głównie pod kątem tworzonych przez nie termotropowych faz ciekłokrystalicznych. Dotychczas określone zostały struktury nOS5 dla $n = 4, 5$ i 6 [1-3]. Wraz ze wzrostem długości łańcucha węglowego rosną trudności w otrzymaniu monokryształów odpowiedniej jakości. Przeprowadzone przez nas pomiary umożliwiły rozwiązanie po raz pierwszy struktury 4-n-heptyloksybenzeno-tiokarboksylanów S-4'-pentylofenylu 7OS5 (Rys. 1b). W badaniach wykorzystano trzy próbki 7OS5. Próbka A: wykonana poprzez roztopienie substancji do cieczy izotropowej i zassanie do kapilary, próbka B: wykonana poprzez napełnienie kapilary kryształami w temperaturze pokojowej (RT) bez roztopiania ich, oraz próbka C: monokryształ o wymiarach $0,38 \times 0,02 \times 0,01$ mm.



Rys. 1: Wzór strukturalny cząsteczki nOS5 (a) i struktura krystaliczna 7OS5, próbka C (b).

Pomiary XRD dla polikrystalicznego 7OS5 przeprowadzono na dyfraktometrze Empyrean 2, PANalytical ($\text{CuK}\alpha$, pozioma rotująca kapilara, szkło borokrzemowe, średnica 0,3 mm, wiązka równoległa) w wybranych temperaturach. Próbkę schłodzono do temperatury 93 K z szybkością 6 K/min. i ogrzewano z szybkością 2 K/min. Pomiary dla monokryształu wykonano w wybranych temperaturach na dyfraktometrze Super Nova, Agilent Technologies ($\text{CuK}\alpha$, skan ω). Przeprowadzono pomiar w temperaturze 90 K po szybkim schłodzeniu z RT, następnie w wybranych temperaturach z zakresu od 113 do 320 K po schłodzeniu z RT z szybkością 6 K/min. i ogrzewaniu z szybkością 2 K/min.

R-4

Próbki przygotowane w różny sposób wykazują odmienny polimorfizm faz krystalicznych, ale ostatnią fazą przed stopieniem jest ta sama faza rombowa o grupie symetrii $Pca2_1$. Fazę rombową zarejestrowano na dyfraktogramach próbki A w zakresie temperatur 323-325 K, próbki B w 285-325 K i próbki C w 233-320 K.

Na podstawie pomiaru dla monokryształu (próbka C) przechłodzonego z RT do 90 K rozwiązano strukturę rombowej fazy krystalicznej (Rys. 1b). Parametry komórki elementarnej są równe $a = 54,285(5)$ Å, $b = 5,5843(3)$ Å, $c = 14,481(1)$ Å, $Z = 8$. Jednostka asymetryczna zawiera dwie ułożone antyrównolegle cząsteczki w konformacji *all-trans*. Molekuły ułożone są warstwowo, podobnie jak w ciekłokrystalicznych fazach smektycznych. W wyznaczonej strukturze stwierdzono obecność słabych wiązań C-H...S oraz C-H...O.

Objętość komórki elementarnej rośnie z temperaturą, ale najdłuższy parametr a maleje. Parametry sieciowe w najwyższej temperaturze, wyznaczone w programie FullProf [4], wynoszą $a = 54,074(4)$ Å, $b = 5,6123(5)$ Å, $c = 16,1161(3)$ Å dla próbki A w 327 K; $a = 54,071(2)$ Å, $b = 5,6014(5)$ Å, $c = 16,1011(2)$ Å dla próbki B w 325 K oraz $a = 54,00(4)$ Å, $b = 5,6155(11)$ Å, $c = 16,070(3)$ Å dla próbki C w 320 K.

Podziękowania

Dyfraktometr Empyrean 2 (PANalytical) oraz przystawka temperaturowa Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems) zostały zakupione w ramach projektu POIS 13.01.00-00-062/08 *Rozbudowa i modernizacja infrastruktury dydaktycznej na kierunkach przyrodniczych i ścisłych UJ*.

References

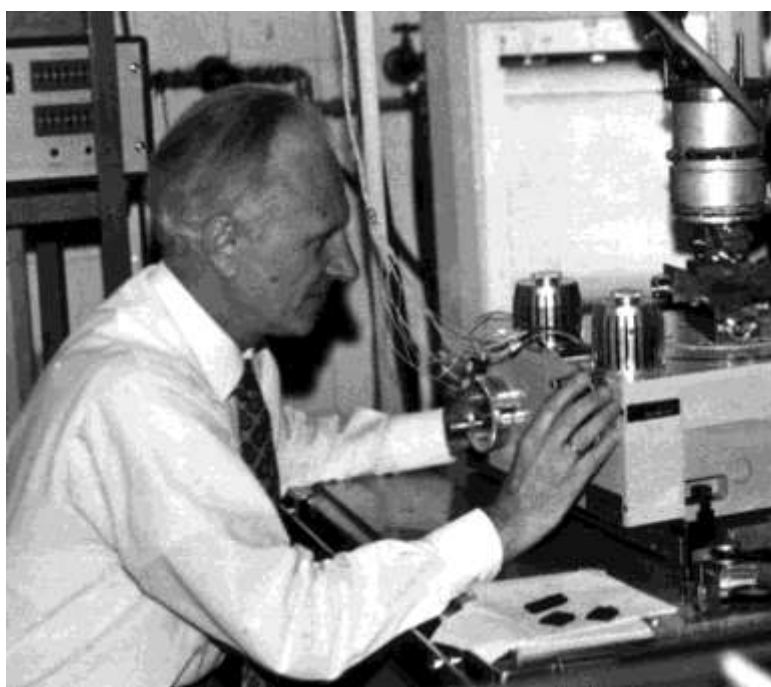
- [1] M. D. Ossowska-Chruściel, Z. Karczmarzyk, J. Chruściel (2002). *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 382, 37-52.
- [2] J. Chruściel, B. Pniewska, M. D. Ossowska-Chruściel (1995). *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 258, 325-331.
- [3] Z. Karczmarzyk, M. D. Ossowska-Chruściel, J. Chruściel (2001). *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* 357, 117-125.
- [4] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* (1993), 192, 55, <https://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>.

NAUKOWA DROGA PROFESORA KAZIMIERZA ŁUKASZEWICZA

Adam Pietraszko

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

Prof. Kazimierz Łukaszewicz: krystalograf, chemik, fizyk, a także filozof, urodził się 26 marca 1924 r. na Polesiu. Jego drogi wiodły przez Wilno, gdzie spędził lata szkolne i czas II wojny światowej. Był żołnierzem 7 Brygady Wileńskiej AK, a po jej rozwiązaniu został internowany w Kałudze. Studia rozpoczął w 1946 r. w Toruniu na kierunku biologii i chemii. Następnie losy rzuciły go do Wrocławia, gdzie kontynuował studia na kierunku chemii. W roku 1952 został asystentem w katedrze Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu i Politechniki we Wrocławiu. Pracował pod kierownictwem prof. Włodzimierza Trzebiatowskiego i w roku 1959 uzyskał doktorat nauk technicznych. Praca doktorska dotyczyła struktury krystalicznej tytanianów strontu i baru. Publikuje pierwszą swoją pracę z zakresu krystalografii: CRYSTAL STRUCTURE OF BARIUM TETRATITANATE AND 2 ZIRCONIUM ARSENIDES, By: TRZEBIATOWSKI, W; ŁUKASZEWICZ, K; WĘGŁOWSKI, S ACTA CRYST Vol.: 10 (12): 792-793 (1957).



Profesor Kazimierz Łukaszewicz przy dyfraktometrze Bonda (INTiBS PAN, lata 70. XX w.)

W latach 1963-1964 Profesor przebywał na stypendium naukowym w Cavendish Laboratory w Cambridge, gdzie pod kierownictwem prof. H. D. Megaw podjął badania strukturalne niobianu sodu oraz przemian fazowych w materiałach ferroelektrycznych: HIGH-TEMPERATURE PHASES OF SODIUM NIOBATE AND NATURE OF TRANSITIONS IN PSEUDO-SYMMETRIC STRUCTURES, LEFKOWITH, I; ŁUKASZEWICZ K; MEGAW, HD ACTA CRYST. Vol: 20 p 670-+ (1966)

R-5

Po powrocie kontynuował prace badawcze z zakresu krystalografii związków nieorganicznych w tym kryształów pirofosforanów magnezu, miedzi i kobaltu: CRYSTAL STRUCTURES OF ALPHA-CU₂P₂O₇ ALPHA-MG₂P₂O₇ AND ALPHA-NI₂P₂O₇: ŁUKASZEWICZ, K, ACTA CRYST. Vol. 21 A62-(1966)

W roku 1968 Profesor habilitował się w dziedzinie nauk fizycznych. W roku 1974 został profesorem nadzwyczajnym, a w roku 1981 profesorem zwyczajnym. W roku 1979 został wybrany na członka korespondenta Polskiej Akademii Nauk.

Zainteresowania Profesora Kazimierza Łukaszewicza można podzielić na trzy podstawowe nurty zagadnień związanych z krystalografią. Pierwszy nurt to analiza struktury krystalicznej materiałów funkcjonalnych, takich jak ferroiki czy przewodniki jonowe. Drugi nurt, to budowa aparatury do rentgenowskich pomiarów strukturalnych w pełnej przestrzeni odwrotnej. Trzeci nurt, to obliczenia komputerowe związane z oznaczeniem struktury i symulacjami różnych zjawisk zachodzących w strukturach krystalicznych. Profesor był twórcą pierwszych komputerowych programów do oznaczenia i udokładniania struktur na komputer ELLIOTT 803, a następnie na inne maszyny.

Wybór kryształów o własnościach ferroicznych, czy z dużym przewodnictwem jonowym, podyktowany był nie tylko przez ich szerokie aplikacje, ale także tym, że zjawiska te związane są bezpośrednio z uporządkowaniami lub migracją jonów w kryształach. Profesor badał zmiany uporządkowania w strukturach perowskitów, w kryształach TGS, TGSe, a także w kryształach NaNO₂. Ten ostatni materiał budził i budzi do dzisiaj szerokie zainteresowania jako modelowy kryształ ferroiczny z przejściem fazowym typu porządek–nieporządek. Azotyn sodowy to kryształ w którym występują modulowane niewspółmiernie fazy przejściowe, a także obserwowane jest duże rozpraszanie dyfuzyjne. Konieczność temperaturowych pomiarów azotynu sodowego w obszarze faz przejściowych zaowocowała budową specjalnych goniometrów Weissenberga czy dyfraktometru Bonda do precyzyjnych pomiarów parametrów sieci krystalicznej (z dokładnością $\Delta a/a=10^{-7}$): TEMPERATURE-DEPENDENCE OF LATTICE-PARAMETERS OF NaNO₂ SINGLE-CRYSTALS, KUCHARCZYK, D; PIETRASZKO, A; ŁUKASZEWICZ, K, PHYSICA STATUS SOLIDI A-Vol 37(1), 287-294, (1976)
NEW MODEL OF BOND DIFFRACTOMETER FOR PRECISE DETERMINATION OF LATTICE-PARAMETERS AND THERMAL-EXPANSION OF SINGLE-CRYSTALS, ŁUKASZEWICZ, K; KUCHARCZYK, D; MALINOWSKI, M; PIETRASZKO, A., KRISTALL UND TECHNIK-CRYSTAL RESEARCH AND TECHNOLOGY Vol 13(5), 561-567, (1978)

Oznaczenie struktury krystalicznej niewspółmiernie modulowanej fazy w NaNO₂ dało początek szeregowi publikacji dotyczących metod obliczeniowych struktur modulowanych: MODULATION OF THE INTERMEDIATE, ANTI-FERROELECTRIC PHASE OF NaNO₂, KUCHARCZYK, D; PIETRASZKO, A; ŁUKASZEWICZ, K, FERROELECTRICS, Vol. 21 (1-4), 445-447, (1978)

Zespół kierowany przez Profesora w latach 1975-1990 zyskał międzynarodowe uznanie w zakresie badań przemian fazowych w materiałach ferroicznych, nie tylko związków nieorganicznych, ale także w innych materiałach.

W latach 1987-1990 Profesor był inicjatorem budowy automatycznego cztero-kołowego dyfraktometru rtg. Dyfraktometry zaprojektowane i wykonane przez dr D. Kucharczyka w firmie KUMA Diffraction są produkowane na skalę światową do tej pory. Profesor był także propagatorem budowy dwuwymiarowego detektora typu CCD do dyfraktometrów rtg. Rozwój detektorów CCD pozwolił Profesorowi powrócić do zagadnień oznaczania struktury realnej kryształów ferroików. Detektory CCD umożliwiają pomiary w każdym punkcie przestrzeni odwrotnej i w oparciu o pomiar rozpraszania dyfuzyjnego oznaczyć można lokalne uporządkowanie struktury. Kolejne

R-5

prace Profesora dotyczyły zmian lokalnego uporządkowania w obszarze przemian fazowych i określenia mechanizm tych przemian. Interesujące i nowe rezultaty zostały uzyskane dla kryształów $[U_{1-x}Pc_2]I_{2-y}$, w których istnieje modulowana faza typu przerastania i rozpraszanie dyfuzyjne związane z nieuporządkowaniem obsadzeń atomów uranu: DIFFUSE SCATTERING AND SHORT-RANGE ORDER IN URANIUM IODINE PHTHALOCYANINE $[U_{1-x}PC_2]I_{2-y}$ AND THE X-RAY STRUCTURE ANALYSIS OF CRYSTALS WITH DIFFUSE SUPERSTRUCTURE REFLECTIONS, BY: KRAWCZYK, J; PIETRASZKO, A; KUBIAK, R; ET AL. ACTA CRYST. VOL. 59, 384-392, (2003)

W związku z nowymi możliwościami pomiarowymi i obliczeniowymi Profesor powrócił do kryształu $NaNO_2$ i rozpraszania dyfuzyjnego w obszarze fazy modulowanej. Okazało się, że w tym obszarze mamy do czynienia nie tylko z modulacją niewspółmierną ale także z pojawieniem się struktury domenowej związanej z nieuporządkowaniem polarności: DIFFUSE SCATTERING AND ORDERING IN THE SHORT-RANGE MODULATED PARAELECTRIC PHASE OF SODIUM NITRITE, $NaNO_2$, ŁUKASZEWICZ, K; PIETRASZKO, A; KUCHARSKA, M, ACTA CRYST. B VOL. 61, 473-480, (2005).

W ostatnich latach Profesor zajmował się także nanokrystalografią; uważał, że jest to nowa dziedzina w krystalografii: DIFFUSE SCATTERING, SHORT RANGE ORDER AND NANODOMAINS IN THE PARAELECTRIC SBSI, ŁUKASZEWICZ, K.; PIETRASZKO, A.; KUCHARSKA, M. FERROELECTRICS, VOL. 375, 170-177,(2008). Jest to ostatnia krystalograficzna publikacja Profesora.

Prof. Kazimierz Łukaszewicz był niestrudżonym propagatorem krystalografii. Uważał, że krystalografia jest niezależną dziedziną nauk usytuowaną pomiędzy fizyką, chemią, metalurgią i biologią. Podkreślał zawsze, że teoria symetrii leży u podstaw wszelkich nauk.

Profesor był inicjatorem wielu konferencji krystalograficznych i szkół. Był także głównym inicjatorem (60 lat temu) organizacji Konwersatoriów Krystalograficznych we Wrocławiu. Jemu zawdzięczamy te coroczne spotkania krystalografów z różnych dziedzin i rodzinną atmosferę tych spotkań. Profesor oprócz tego, że był wspaniałym krystalografem i wniósł znaczący dorobek do ogólnoswiatowej krystalografii, był także człowiekiem otwartym na innych i przyjacielem wielu z nas.

SZCZAWIAN PIRAZOŁOWY – BADANIA STRUKTURALNE, PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE ORAZ WŁAŚCIWOŚCI SPEKTRALNE

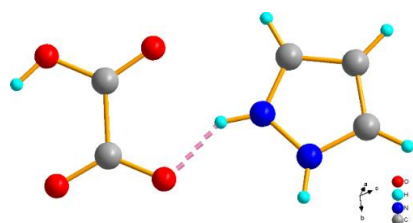
**Małgorzata Widelička¹, Katarzyna Pogorzelec-Glaser¹, Adam Pietraszko²,
Paweł Ławniczak¹, Andrzej Łapiński¹**

¹*Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań*

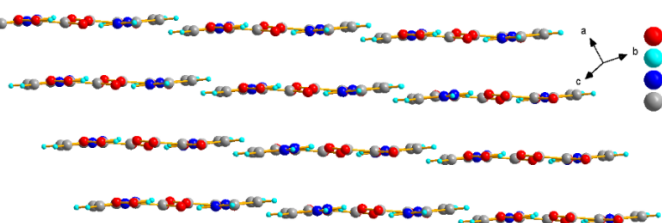
²*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2,
50-422 Wrocław*

Celem naszej pracy jest wytworzenie nowych związków przewodzących protonowo w jak najwyższej temperaturze, mających zastosowanie w ogniach paliwowych. Ważną właściwością takich materiałów ma być przewodzenie jonów bez konieczności udziału molekuł wody w tym procesie.

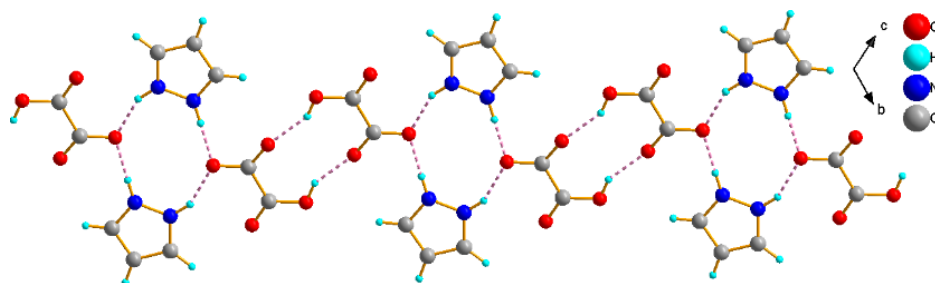
W wyniku syntezy otrzymano bezwodny szczawian pirazolowy ($C_3H_5N_2^+$, $C_2HO_4^-$) o temperaturze topnienia ok. 180 °C. Kryształy uzyskano metodą krystalizacji dyfuzyjnej. Badany związek wykrył się w układzie trójskośnym z grupą przestrzenną $P\bar{1}$, o następujących parametrach komórki elementarnej: $a=3,6202$ Å, $b=9,8258$ Å, $c=10,4146$ Å, $\alpha=117,336^\circ$, $\beta=95,831^\circ$, $\gamma=94,177^\circ$. Badana sól pirazolowa posiada budowę warstwową (Rys. 2.). Taka aranżacja przestrzenna wskazuje na możliwość występowania dużej anizotropii przewodnictwa. W pracy zaproponowano możliwe ścieżki przewodzenia w obrębie pojedynczej warstwy (Rys. 3.), w której występują wiązania wodorowe N-H...O o średniej sile wiązania.



Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej



Rys. 2. Struktura warstwową

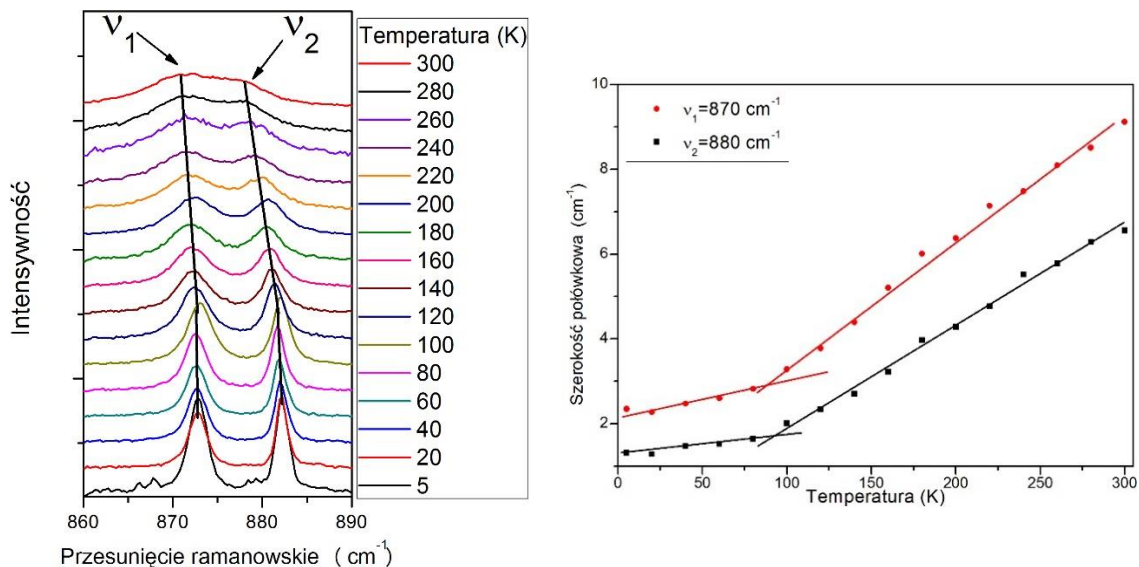


Rys. 3. Ścieżka przewodzenia wraz z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi

W celu szczegółowej analizy dynamiki wiązań wodorowych wykonano badania spektroskopowe w podczerwieni oraz rozpraszania Ramana. Widma eksperymentalne spektroskopii oscylacyjnej zinterpretowano na podstawie obliczeń DFT drgań

R-6

normalnych. Analiza ewolucji temperaturowej parametrów spektralnych pasm ujawniła zmianę charakteru przewodnictwa w mostkach wodorowych w niskich temperaturach, przy ok. 100 K (Rys. 4). Za pomocą obliczeń DFT wyznaczono wysokość bariery energetycznej oraz rozkład gęstości ładunku w mostku wodorowym.



Rys. 4. Ewolucja temperaturowa pasm związanych z rozciąganiem mostka wodorowego (po lewej) oraz zmiana ich szerokości połówkowej w funkcji temperatury (po prawej)

Własności przewodzące szczawianu pirazolowego zbadano za pomocą spektroskopii impedancyjnej. Pomiary wykonano dla próbki polikrystalicznej w postaci tabletki ze sprasowanego materiału krystalicznego. Badania wskazują na jonowy charakter przewodnictwa elektrycznego, którego wzrost następuje zgodnie z prawem Arrheniusa. Dla badanego materiału wyznaczono przerwę energetyczną, która wynosi ok. 2 eV (dopasowanie wykonano w zakresie temperatur od 300 do 450 K).

ANALIZA ZMIAN STRUKTURALNYCH MONOKRYSTAŁÓW NIOBIANU STRONTOWO - BAROWEGO W OBSZARZE PRZEJŚCIA FAZOWEGO

Robert Paszkowski*, Krystyna Wokulska

*Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach (Zakład Krystalografii),
ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów*

** e-mail: robert.paszkowski@us.edu.pl*

Niobian strontowo - barowy $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) jest multifunkcyjnym materiałem z rodziny tetragonalnych brązów wolframowych. Do badań wykorzystano dobrej jakości monokrystały $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ($0,35 < x < 0,72$) – SBN100x, otrzymane metodą Czochralskiego [1]. Pomiary parametrów sieciowych przeprowadzono przy pomocy rentgenowskiej metody Bonda z dokładnością rzędu $\Delta d/d \approx 10^{-5}$ [2]. Dokładne wartości parametrów sieciowych wywodziły się z absolutnego przesunięcia pozycji skanowanego profilu linii dyfrakcyjnej, które było spowodowane niepewnościami systematycznymi. Na podstawie wyznaczonych parametrów sieciowych w temperaturze 298 K otrzymano zależność zmian parametrów w funkcji składu (x) [3]. Parametry zmieniały się zgodnie z zależnościami:

$$a [\text{\AA}] = -0,241x^2 + 0,104x + 12,479 \quad \text{ i } \quad c [\text{\AA}] = -0,147x + 4,022.$$

Wyznaczenie temperaturowych zmiany parametrów sieciowych a i c pozwoliło na dokładne określenie temperatury przejścia fazowego T_C , która zmieniała się w zakresie od 310 K dla SBN72 do 463 K dla SBN35 [3].

Odnosząc się do teorii Landaua stwierdzono, że zmiany parametru sieciowego c muszą być związane ze zmianą parametru porządku η , a to z kolei wiąże się z odkształceniem sieci krystalicznej. W oparciu o wykresy zmian parametrów komórki elementarnej w funkcji temperatury wyznaczono wartości współczynnika krytycznego β . Na tej podstawie określono charakter przejścia fazowego [3]. Dla monokrystałów SBN35, SBN40 i SBN51 (dla których $\beta \approx 0,20$) stwierdzono model trójkrytyczny charakterystyczny dla materiałów ferroelektrycznych. Natomiast dla monokrystałów SBN59 i SBN72 (dla których $\beta \approx 0,17$) stwierdzono charakterystyczny dla relaksorów dwuwymiarowy model Isinga.

Dodatkowa analiza zarejestrowanych obrazów dyfrakcyjnych, przy użyciu czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego potwierdziła występowanie w SBN40 struktury o grupie przestrzennej $P4bm$, która powyżej temperatury T_C przechodzi do centrosymetrycznej fazy paraelektrycznej o grupie przestrzennej $P4/mbm$. Na podstawie występujących refleksów satelitarnych stwierdzono modulację struktury krystalicznej [4]. Wstępna analiza zmian rozpraszania dyfuzyjnego zachodzącego powyżej temperatury T_C nie była wystarczająca aby jednoznacznie określić typ modulacji (obsadzeniowa czy przesunięciowa) występującej w monokryształach niobianu strontowo – barowego.

Literatura

- [1] T. Łukasiewicz, M.A. Świrkowicz, J. Dec, W. Hofman W. Szyrski, *J. Cryst. Growth* **310**, 1464 (2008)
- [2] R. Paszkowski, K. Wokulska, J. Dec, T. Łukasiewicz, *J. Cryst. Growth* **401**, 327 (2014)
- [3] R. Paszkowski, K. Wokulska, T. Łukasiewicz, J. Dec, *Cryst. Res. Technol.* **48**, 413 (2013)
- [4] R. Paszkowski, M. Zubko, K. Wokulska, J. Kusz, J. Dec, *Acta Physica Polonica A*, przyjęty do druku

WŁASNOŚCI FERROELEKTRYCZNE SIARCZANU(VI) AMONU W ŚWIELE OSTATNICH BADAŃ DYFRAKCYJNYCH

Leszek M. Malec, Katarzyna M. Stadnicka

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

Siarczan(VI) amonu, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AS), od 60 lat jest znany jako kryształ wykazujący własności ferroelektryczne poniżej $T_c = 223 \text{ K}$ [1]. Ciągłe zainteresowanie właściwościami kryształów AS wynika z wykazywanej przez nie szczególnej zależności spontanicznej polaryzacji (P_s) od temperatury [2-3]. Pomimo wielu przeprowadzonych badań i obliczeń teoretycznych (np. [4-6]), w dalszym ciągu nie została wyjaśniona natura strukturalnego mechanizmu przemiany fazowej w AS. Podczas tej przemiany następuje zmiana centrosymetrycznej grupy przestrzennej P_{nam} w fazie paraelektrycznej, na polarną grupę przestrzenną $P_{\text{na}2_1}$ fazy ferroelektrycznej. Z dotychczas wykonanych eksperymentów opublikowanych w literaturze wynika, iż P_s nie może być traktowana jako parametr porządku [2] i z tego powodu AS był przypisany do grupy niewłaściwych ferroelektryków [6-7] albo do grupy pseudo-właściwych ferroelektryków [8].

Dla monokryształów AS wykonano serię pomiarów dyfraktometrycznych (promieniowanie X) w zakresie temperatur od 298 K do 148 K. Przeprowadzono analizę istotnych zmian parametrów sieci krystalicznej, parametrów geometrycznych jonu siarczanowego i dwóch symetrycznie niezależnych jonów amonowych oraz przedyskutowano szczegółowo reorganizację systemu wiązań wodorowych w przejściu fazowym. W świetle przeprowadzonych przez nas badań przemiana fazowa w AS jest związana ze względną reorientacją anionu siarczanowego i kationów amonowych, która indukuje reorganizację systemu wiązań wodorowych w obszarze przejścia fazowego, a to z kolei prowadzi do powstania struktury polarnej (faza ferroelektryczna) [9]. Zaobserwowane zmiany strukturalne są zbieżne z wynikami dwuwymiarowej analizy korelacyjnej widm IR wykonanych dla polikrystalicznych próbek AS [10]. Przeprowadzona analiza zmian struktury z obniżaniem temperatury pozwoli na lepsze zrozumienie termodynamiki układów pseudo-ferroicznych oraz wskaże nowe możliwości korelacji pomiędzy własnościami faz ferroicznych (porównaj relacje własności w multiferroikach [11]).

Literatura

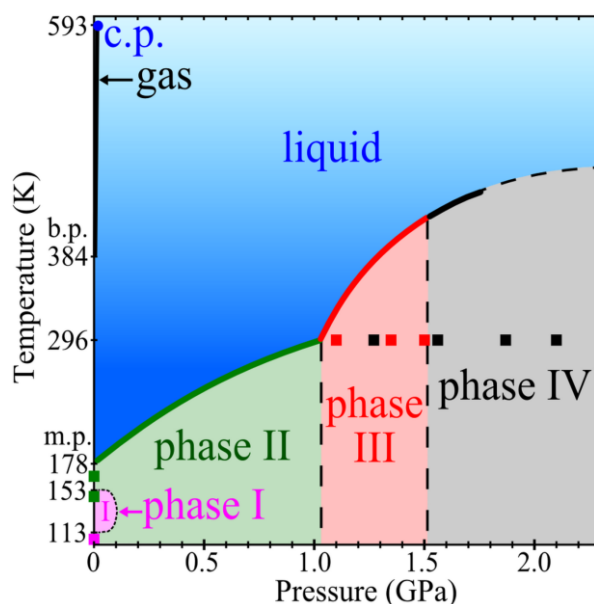
- [1] B.T. Matthias, J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **103** (1956) 262.
- [2] H.-G. Unruh, *Solid State Commun.*, **8** (1970) 1951.
- [3] A. Sawada, S. Okaya, Y. Ishibashi, Y. Takagi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **38** (1974) 1408.
- [4] D. De Sousa Meneses, G. Hauret, P. Simon, F. Brehat, B. Wyncke, *Phys. Rev. B.*, **51** (1995) 2669.
- [5] G. V. Kozlov, S. P. Lebedev, A. A. Volkov, J. Petzelt, et al., *J. Phys. C.*, **21** (1988) 4883.
- [6] T. Ikeda, K. Fujibayashi, T. Nagai, J. Kobayashi, *Phys. Status Solidi A.*, **16** (1973) 279.
- [7] A. Sawada, Y. Takagi, Y. Ishibashi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **34** (1973) 748.
- [8] J. Petzelt, J. Grigas, I. Mayerova, *Ferroelectrics*, **6** (1974) 225.
- [9] L. M. Malec, Praca licencjacka, III rok Studiów Matematyczno-Przyrodniczych z kierunkiem głównym Chemia na Wydziale Chemii UJ (2015).
- [10] L. M. Malec, Praca roczna, II rok Studiów Matematyczno-Przyrodniczych na Wydziale FAIS UJ (2014).
- [11] H. Schmid, *J. Phys.: Condens. Matter* **20** (2008) 434201.

WYSOKOCIŚNIENIOWE STRUKTURY TOLUENU

Jędrzej Marciniak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614
Poznań, Polska

W normalnych warunkach toluen jest cieczą, szeroko stosowaną w chemii organicznej jako rozpuszczalnik. Aby poznać strukturę kryształów toluenu, konieczne jest wykorzystanie niskiej temperatury lub wysokiego ciśnienia. Przez zastosowanie wysokociśnieniowych metod dyfrakcyjnych wykryliśmy dwa dotychczas nieznane polimorfy toluenu. Kryształy toluenu wyhodowane w wysokim ciśnieniu zbudowane są z cząsteczek tworzących trójwymiarowe sieci stosunkowo słabych oddziaływań $\text{CH}\cdots\pi$. Faza III powstaje, gdy ciekły toluen zostanie poddany ciśnieniu 1 GPa. Aby wyhodować kryształy fazy IV, ciśnienie należy podnieść powyżej 1.56 GPa. Między 1.3 a 1.56 GPa wykryliśmy obszar mechanicznej niestabilności czwartej fazy toluenu.



Rysunek 1. Diagram fazowy toluenu. Przewidywane granice faz zaznaczone są przerywanymi liniami. Naniesione punkty wskazują warunki ciśnienia i temperatury, w których zebrane zostały dane dyfrakcyjne.

Literatura

- [1] Anderson, M.; Bosio, L.; Bruneaux-Poulle, J.; Fourme, R. J. *Chim. Phys.* **1977**, 74, 68-73.
- [2] Ibberson, R. M.; David W. I. F.; Prager, M. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1992**, 19, 1438-1439.
- [3] Nayak, S. K.; Sathishkumar R.; Row, T. N. G. *CrystEngComm*, **2010**, 12, 3112-3118.
- [4] Marciniak, J.; Bąkowicz, J.; Dobrowolski, M. A.; Dziubek, K. F.; Kaźmierczak, M.; Paliwoda, D.; Rajewski, K.; Sobczak, S.; Stachowicz, M.; Katrusiak, A. *Crystal Growth & Design* **2016** 16 (3), 1435-1441

ZASTOSOWANIE ALGORYTMÓW STADNYCH DO POSZUKIWANIA STRUKTURY KRYSTALOGRAFICZNEJ SYTEMÓW POLIMEROWYCH

Tomasz Kozik, Wojciech Łużny

*Katedra Fizyki Materii Skondensowanej, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej,
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

Analiza rentgenowskiej krzywej dyfrakcyjnej może umożliwić opisanie struktury badanego materiału, typowo przez scharakteryzowanie komórki elementarnej określającej strukturę krystalograficzną. Popularną metodą do tego służącą jest metoda Rietvelda [1]. Jej istotą jest dopasowanie krzywej dyfrakcyjnej obliczonej dla modelu komórki elementarnej do danych eksperymentalnych. Deterministyczna metoda optymalizacyjna modyfikuje wstępny model komórki aż do odnalezienia minimum wskaźnika dopasowania krzywej modelowej do dyfraktogramu eksperymentalnego.

Metoda Rietvelda w oryginalnym sformułowaniu może okazać się nieskuteczna na przykład gdy początkowy model jest niezbyt dobry, co może mieć miejsce gdy jego określenie jest z różnych przyczyn trudne. Szczególnym przypadkiem jest sytuacja, w której eksperymentalny dyfraktogram jest bardzo niejednoznaczny – na przykład złożony jest z bardzo niewielu, szerokich pików co do których nie ma pewności, czy są w istocie pojedynczymi pikami, czy też złożeniami. Takiego rodzaju krzywymi są składowe krystaliczne krzywych dyfrakcyjnych otrzymywanych dla wielu próbek polimerowych.

Technikę można udoskonalić zastępując algorytm optymalizacyjny inną, niedeterministyczną metodą. Popularne jest stosowanie algorytmów genetycznych (GA) [2], dzięki zastosowaniu których nie tylko unika się problemu konstrukcji wstępnego modelu, ale także możliwe staje się (z pewnym prawdopodobieństwem) znalezienie globalnego minimum wskaźnika użytego do dopasowania krzywych.

System polimerowy PANI/CSA jest przykładem układu posiadającego fazę krystaliczną o nie określonej po dziś dzień strukturze. Powstaje poprzez protonowanie odmiany polianiliny (PANI) zwanej emeraldyną za pomocą kwasu kamforosulfonowego (CSA). Choć pierwsze modele zaproponowane zostały stosunkowo dawno [3], żaden współcześnie nie uzyskał powszechnej akceptacji.

Równolegle do modelowania komputerowego tego układu z wykorzystaniem metody dynamiki molekularnej [4, 5] prowadzone jest modelowanie z wykorzystaniem metody algorytmów genetycznych z eksperymentalną składową krystaliczną krzywej dyfrakcyjnej jako podstawą optymalizacji [6]. Choć ta druga metoda pozwoliła na uzyskanie szeregu modeli, ich jakość wciąż nie jest satysfakcjonująca.

Wobec powyższego zdecydowano się wykorzystać do przeprowadzenia procesu optymalizacyjnego wybrane metody klasy algorytmów stadnych (ang. *swarm intelligence*) poprzez rozbudowanie przygotowanego programu [6]. Choć podobne do algorytmu genetycznego w tym, iż nie wymagają określenia parametrów modelu początkowego (początkowy zbiór modeli może w obu przypadkach być wylosowany), ich opis jest zupełnie inny.

Metoda PSO [7] polega na modelowaniu ruchu zbioru cząstek reprezentujących możliwe rozwiązania problemu optymalizacyjnego. W każdym kroku obliczana jest nowa prędkość każdej cząstki poprzez dodanie czynnika reprezentującego jej oddziaływanie z cząstką w najlepszym położeniu (w sensie lokalizacji w przestrzeni rozwiązań), w jakim dana cząstka była w historii swojego ruchu oraz czynnika przyciągającego pochodzącego od najlepszej cząstki w zbiorze.

W metodzie FA [8] proponowane jest rozwiązywanie problemu optymalizacyjnego poprzez modelowanie zachowania chmury świateł. Każdy z nich w każdej iteracji, oprócz ruchu o pewnym losowym charakterze, porusza się w kierunku każdego innego, który świeci jaśniej, to znaczy jest lepszym rozwiązaniem postawionego problemu.

Zaawansowany algorytm KHA [9] polega na próbie rozwiązywania postawionego problemu poprzez modelowanie zachowania kryla antarktycznego. Każdy osobnik wykonuje ruch będący superpozycją ruchu dyfuzyjnego, ruchu wynikającego z oddziaływaniem z innymi osobnikami oraz ruchu w poszukiwaniu pożywienia, zlokalizowanego m. in. w środku masy ławicy kryla. Oryginalne sformułowanie zawiera również propozycje operacji krzyżowania i mutacji, podobnych do tych znanych z algorytmu genetycznego, oraz modyfikacji wartości parametrów algorytmu w jego toku (wyżarzania), dzięki czemu z każdą iteracją słabną przyczynki do prędkości umożliwiające przeszukiwanie, a nasilają się te bezpośrednio wpływające na zbieżność.

W wykorzystywanym programie komputerowym zaimplementowano wszystkie trzy wyżej opisane metody (sprowadzone do pewnej uogólnionej postaci). Wykazujący do tej pory najwyższą skuteczność algorytm zastosowany do optymalizacji struktury oparty jest na FA, lecz jego parametry są modyfikowane (wyżarzane) w sposób zbliżony do zaproponowanego w oryginalnym sformułowaniu metody KHA. Ponadto, możliwe jest wprowadzenie elementów PSO.

Skuteczność nowej metody optymalizacji strukturalnej może być zbadana poprzez jakość odtworzenia uprzednio przygotowanej struktury, której obliczony dyfraktogram załadowany zostanie jako referencyjny („eksperymentalny”). W ten sposób można określić czułość metody na zmianę wskaźnika dopasowania oraz powtarzalność uzyskiwanych rozwiązań. Daje to również podstawę do porównania skuteczności algorytmów stadnych i GA.

Ponadto, przeprowadziwszy wiele uruchomień procedur optymalizacyjnych dla danych eksperymentalnych dla PANI/CSA okazuje się, iż to właśnie algorytmy stadne w porównaniu do genetycznych znacznie częściej prowadzą do jakościowo dobrych wyników i cechują się widoczną powtarzalnością otrzymywanych modeli.

Literatura

- [1] H. W. Rietveld, *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969) 65-71.
- [2] K. D. M. Harris, R. L. Johnston, S. Habershon, *Struct. Bond.*, **110** (2004) 55-94.
- [3] W. Łużny, E. J. Samuelsen, D. Djurado, Y. F. Nicolau, *Synth. Met.*, **90** (1997) 19-23.
- [4] M. Śniechowski, R. Borek, K. Piwowarczyk, W. Łużny, *Macromol. Theor. Simul.*, **24** (2015) 284-290.
- [5] M. Śniechowski, T. Kozik, W. Niedźwiedz, W. Łużny, *Macromol. Theor. Simul.*, (2016) doi: 10.1002/mats.201600010.
- [6] T. Kozik, W. Łużny, *J. Edu. Tech. Sci.*, **2** (2015) 9-14.
- [7] R. Eberhart, J. Kennedy, *Proceedings of the 6th International Symposium on Micro Machine and Human Science*, (1995) 39-43
- [8] X. S. Yang, X. He, *Int. J. Swarm Intelligence*, **1** (2013) 36-50.
- [9] A. H. Gandomi, A. H. Alavi, *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat.*, **17** (2012) 4831-4845.

ANALIZA SYMETRII ORNAMENTÓW W POLICHROMIACH W KOŚCIELE MARIACKIM I W KOŚCIELE FRANCISZKANÓW W KRAKOWIE

Michał Duda¹, Alicja Rafalska-Łasocha¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

¹*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków*

²*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

Ideą analizy polichromii, których dotyczą przeprowadzone badania, była klasyfikacja poszczególnych fragmentów dekoracji malarskiej typu fryzy i tapety w kościele Mariackim i w kościele Franciszkanów w Krakowie zgodnie z metodologią krystalograficzną [1,2], oraz porównanie wyników uzyskanych dla tych dwóch wnętrz. Poprzez klasyfikację ornamentów rozumie się tutaj wyznaczenie grup symetrii do których te ornamenty należą.

Kościół Mariacki i kościół Franciszkanów to najczęściej odwiedzane przez turystów krakowskie świątynie. We wnętrzach obydwu budowli warte uwagi są między innymi polichromie usytuowane na ścianach i sklepieniach. Autorem projektu dekoracji malarskiej kościoła Mariackiego jest Jan Matejko [3,4], a do wykonawców wizji Matejki należy, między innymi, Stanisław Wyspiański. Sam Wyspiański niewiele później zaprojektował polichromie kościoła Franciszkanów [4,5].

O ile jednak polichromie Jana Matejki w kościele Mariackim spotkały się z ogólną akceptacją, o tyle dekoracje Wyspiańskiego w stylu Art Nouveau w kościele Franciszkanów stały się źródłem kontrowersji [4]. Komisja czuwająca nad pracami prowadzonymi przez Wyspiańskiego uznała jego polichromie za zbyt nowoczesne i niezrozumiałe. W efekcie tak negatywnych opinii, prace Wyspiańskiego zostały przerwane, zaś polichromia w pozostałej części kościoła została ukończona przez innego artystę.

Istnieje 7 grup symetrii fryzów oraz 17 grup symetrii dla dekoracji typu tapeta [6]. Symbol grupy symetrii określono poprzez wyznaczenie elementów symetrii charakteryzujących daną dekorację oraz zbadanie wzajemnej orientacji tych elementów. Ponieważ dekoracje malarskie usytuowane są na płaszczyźnie, badania sprowadzały się do analizy symetrii w przestrzeni dwuwymiarowej. W ramach przeprowadzonych badań, przebadano 153 ornamentów w formie fryzu i 19 dekoracji typu tapeta w kościele Mariackim oraz 76 fryzów i 28 tapet w kościele Franciszkanów.

Wykazano, że badane wnętrza posiadają podobną pod względem symetrii ornamentykę w postaci fryzu. W obydwu zbadanych kościołach odnaleziono przykłady wszystkich siedmiu grup symetrii fryzów.

W kościołach, których polichromie badano, występuje niewiele rodzajów symetrii dekoracji typu tapeta. W kościele Mariackim występuje tylko 7 z 17 grup symetrii tapet, zaś w kościele Franciszkanów zaledwie 5. W żadnym z kościołów nie pojawiają się ornamenty przynależące do grup zawierających osie trójkrotne (i sześciokrotne), właściwie obce w polskiej sztuce zdobniczej. W kościele Mariackim najwięcej jest deseni o wysokiej symetrii $p4mm$, zaś w kościele Franciszkanów dekoracji o stosunkowo niskiej symetrii cm .

Tymczasem, D. Frey w artykule *O zagadnieniu symetrii w sztuce* pisze: „Symetria oznacza spoczynek i skrepowanie, asymetria – ruch i zwolnienie z więzów, pierwsza – porządek i prawo, druga – samowolę i przypadek, pierwsza – zeszczywnienie formalne i przymus, druga – życie, luz i swobodę” (cyt. za: H. Weyl, *Symetria* [7]).

Mając na uwadze powyższe stwierdzenie oraz fakt, że pod względem symetrii fryzów dekoracja w obydwu kościołach jest podobna, można wysnuć wniosek, że to właśnie z powodu niskiej symetrii tapet dzieło Wyspiańskiego w kościele Franciszkanów spotkało się z początkowym brakiem uznania, zaś dekoracja Matejki w kościele Mariackim, gdzie przeważają wzory o wyższej symetrii, została przyjęta z większą przychylnością.

Literatura

- [1] International Tables for Crystallography, vols. A, C, ed. T. Hahn, IUCr, Kluwer Academic Publishers, (1996).
- [2] E. Makovicky, *Crystallographic symmetries of ornamental floors in the Baptisteries of San Giovanni in Pisa and Firenze*, Rend. Fis. Acc. Lincei, DOI 10.1007/s12210-015-0388-3.
- [3] M. Czapska-Michalik, *Jan Matejko [1838–1893]*, EDIPRESSE Polska S.A. (2006).
- [4] W. Okoń, *Mistrzowie malarstwa polskiego XIX wieku*, Wydawnictwo Dolnośląskie, Wrocław (2008), Rozdziały *Jan Matejko* i *Stanisław Wyspiański*.
- [5] M. Gowin, *Stanisław Wyspiański [1869–1907]*, EDIPRESSE Polska S.A. (2006).
- [6] P. G. Radaelli, *Symmetry in Crystallography. Understanding the International Tables*, Oxford University Press, New York (2011), Rozdziały 2, 3.
- [7] H. Weyl, *Symetria*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1960).

ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

Mathias Meyer, Marcus J. Winter

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

Rigaku Oxford Diffraction formally commenced operations on the 29th April, 2015 and is now successfully operating for over a year. With the formation of the new organisation, the widest range of X-ray sources and X-ray area detectors are available. The clear objective is to build upon all existing technologies and the expertise of the earlier Rigaku and Oxford Diffraction entities to achieve optimal solutions covering all applications of crystallography: in chemical, biological, physical, mineralogical, and materials science structural applications. The first incarnation of this is our all new Synergy instrument platform we will report on.

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

As a complement to the crystallography instrument hardware, the data-collection software is fundamental to the achievement of best data quality, along with proper instrument calibration. The new version 39 of CrysAlisPro features the support of a number of Rigaku instruments (XtaLABPro, XtaLABMini and others based on AFC goniometers). Pixel detectors are now supported with the new HPAD-IMS, a pipeline giving automatically optimal operating conditions for pixel detectors. Improved hardware and software allow high speed data acquisition. Multi-threaded acquisition and reduction pipelines allow fast concurrent data reduction. The 'What Is This?' tool gives chemical connectivity information in less than 1min. AutoChem2.1 offers a fine tuned structure completion algorithm and integrates the latest structure solution and refinement tools. It also offers a new structure visualizer called 'StructureExplorer'. StructureExplorer is closely linked with AutoChem2.1 and the Olex2 program: offering the user easiest handling of the structure from solution to report.

APPLICATION OF SAXS, WAXS AND GISAXS ON MATERIALS CHARACTERIZATION

Takayuki Konya, Yuji Shiramata, Keigo Nagao, Akito Yamano, Keisuke Saito[†]

Rigaku Corp., Tokyo, Japan

[†]*Rigaku Europe SE, Ettlingen, Germany*

Small angle X-ray scattering (SAXS), wide angle X-ray scattering (WAXS) and grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) combined with a 2-dimensional semiconductor X-ray detector are powerful tools to characterize nano materials. It reveals size, shape and preferred orientation of nano objects. In the paper, it will be demonstrated how those techniques are utilized to characterize nano materials. A highly stretched polypropylene film was investigated by SAXS and WAXS. The length of the molecular chain and its lattice constants are successfully analyzed (Fig. 1). Three dimensional preferred orientation of a polymer plate was able to be determined by WAXS measurements by changing orientation of the film against incoming X-ray beam (Fig. 2). The GISAXS analyses nano particles deposited or grown on flat substrate. A pentacene thin film deposited on a silicon substrate was analyzed by GISAXS. Strong c-axis preferred orientation perpendicular to the substrate and crystal structure of the pentacene thin film was confirmed by the measurement (Fig. 3). Detailed instrument setup and analysis will also be discussed.

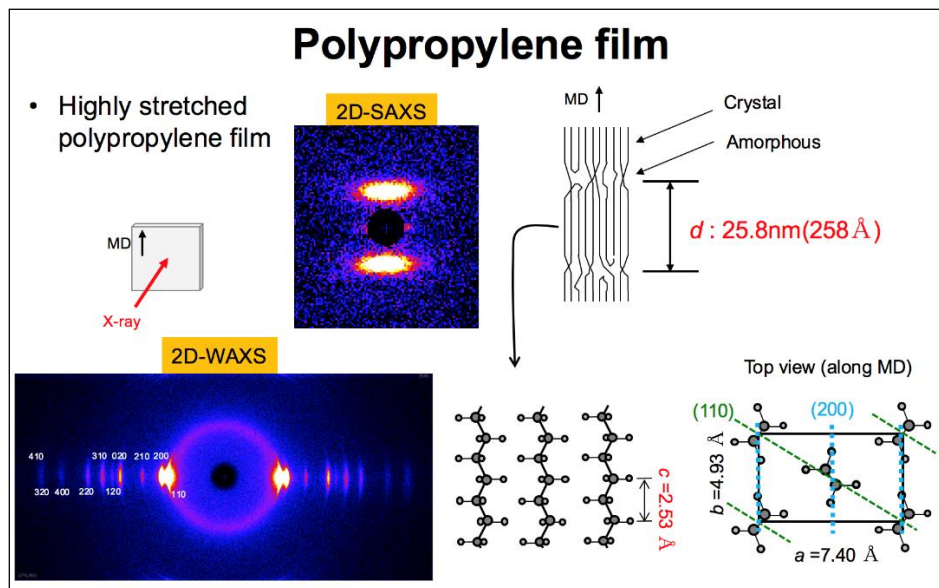


Fig. 1 SAXS and WAXS measurement results on a polypropylene film.

R-13

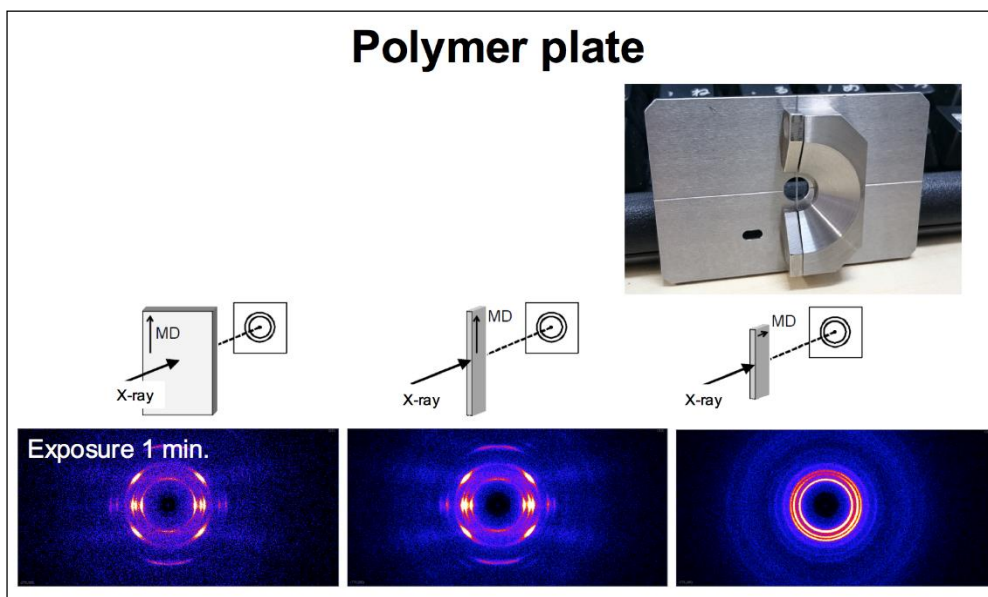


Fig. 2 WAXS measurement on a polymer plate.

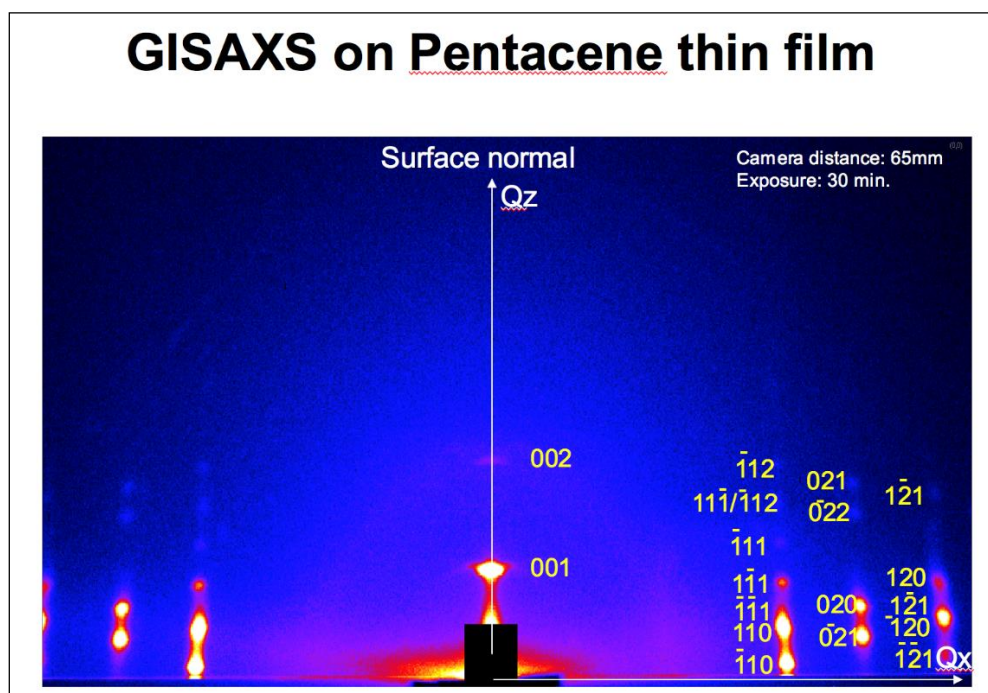


Fig. 3 GISAXS measurement on a pentacene thin film.

R-14

POWDER X-RAY DIFFRACTION SYSTEMS OF THE COMPANY STOE – RECENT DEVELOPMENTS

Steffen Sandner

STOE & Cie GmbH, sandner@stoe.com

Experimental factors such as sample characteristics, available experiment time and the design of the equipment used for collecting XRD data have a strong impact on data quality and can make the difference between success and failure of the intended application.

The talk focuses on the powder XRD instruments and is intended as an overview on recent developments of X-ray diffraction systems of the company STOE in Darmstadt.

The company STOE continuously develops its product portfolio of XRD instruments and accessories to meet the changing needs in material science and crystallography. One of the latest developments in the range of non-ambient PXRD chambers is the STOE HT2 in-situ high temperature reaction chamber - the first commercially available in-situ heating chamber in Debye-Scherrer mode for small sample amounts. First results of in-situ PXRD measurements with the HT2 are presented.

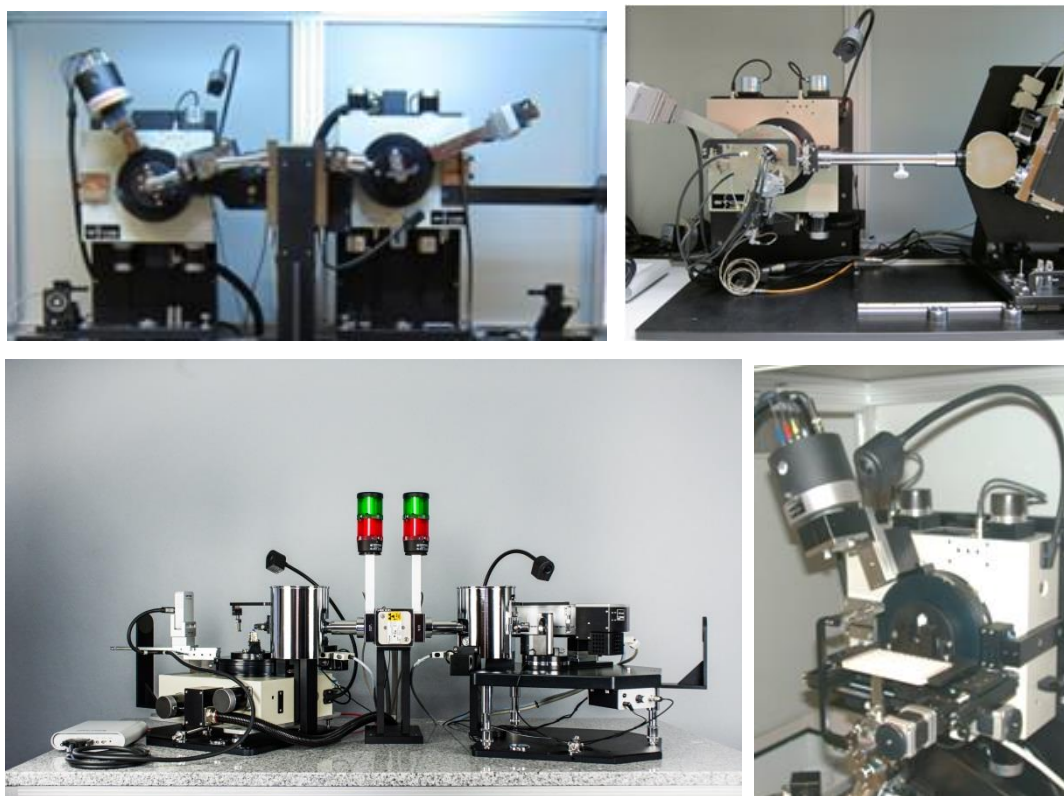


Figure 1 Range of STOE Powder Transmission Diffractometers

R-14

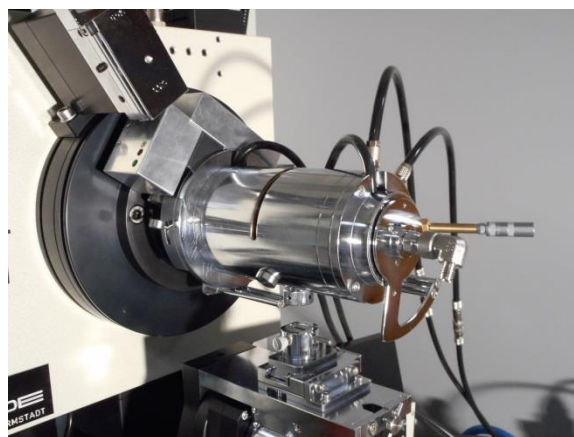


Figure 2 STOE INSITU HT2 high temperature reaction chamber, the first commercially available in-situ heating chamber for small sample amounts

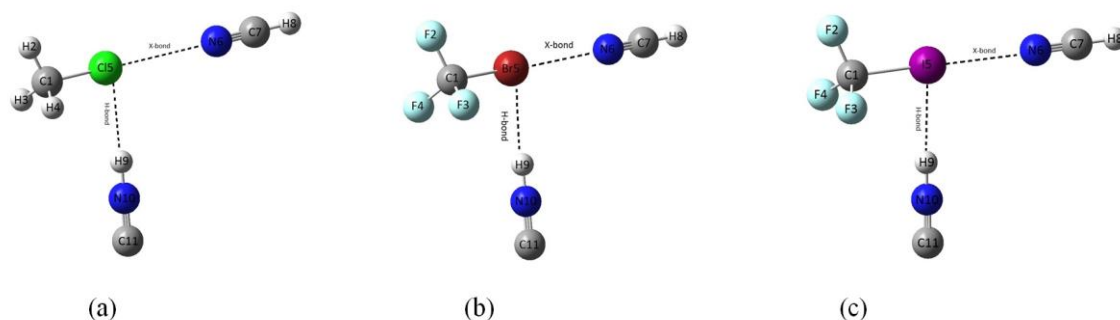
KOOPERATYWNOŚĆ WIĄZAŃ WODOROWYCH I HALOGENOWYCH - NIEKOWALENCYJNE ODDZIAŁYWANIA Z UDZIAŁEM ATOMU HALOGENU W KOMPLEKSACH MODELOWYCH

Aneta Lutyńska, Małgorzata Domagała, Marcin Palusiak

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

Od ostatnich kilku lat oddziaływania niekowalencyjne przyciągają coraz większą uwagę badaczy [1,2]. W przedstawionych badaniach przeprowadziliśmy analizę układów modelowych, w których atom halogenu odgrywał podwójną rolę, działając zarówno jako donator, jak i akceptor elektronów, czyli jednocześnie będąc kwasem i zasadą Lewisa. Analizowaliśmy parametry energetyczne, geometryczne i topologiczne wiązań wodorowych i halogenowych tworzących się w modelowych układach R-X (gdzie R=CH₃, CF₃ i X=Cl, Br, I) (1), z grupą HNC (2), a także z grupą cyjanowodorową HCN (3). Na Rysunku 1 przedstawione są przykłady zbadanych struktur w formie grafów molekularnych. Kąt pomiędzy atomami z wiązania wodorowego i halogenowego (X,H,N) został zabloковany na około 90°, w celu wyeliminowania dodatkowych oddziaływań między cząsteczkami 2 i 3, występujących we wcześniejszych badaniach [3].

W pierwszym etapie badań zoptymalizowano geometrie badanych układów na poziomie ω B97XD/aug-cc-pVTZ, korzystając z oprogramowania Gaussian09 [4]. Następnie wykonano topologiczną analizę rozkładu gęstości elektronowej przy wykorzystaniu kwantowej teorii „Atomy w cząsteczkach” Richarda Badera (QTAIM) [5]. Na przykładzie wybranych układów modelowych przedstawiony zostanie wpływ tworzącego się wiązania wodorowego i halogenowego na najważniejsze parametry energetyczne i topologiczne w punktach krytycznych wiązań (BCP), a także efekt wzajemnego oddziaływania tych wiązań na siebie.



Rys. 1. Przykładowe grafy molekularne dla kompleksów chloru (a), bromu (b) oraz jodu (c) z uwzględnieniem wiązania wodorowego i halogenowego.

Literatura

- [1] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 7748–7757.

R-15

- [2] A.C. Legon, *The halogen bond: an interim perspective*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 7736–7747.
- [3] M. Domagała, P. Matczak, M. Palusiak, Halogen bond, hydrogen bond and N...C interaction – On interrelation among these three noncovalent interactions, *Comput. Theor. Chem.*, **998** (2012) 26-33.
- [4] M.J. Frisch, et. al., *Gaussian 09 rev. D.01*; *Gaussian, Inc.*: Wallingford, CT, (2009).
- [5] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press: New York, (1990).

**SAMOORGANIZACJA P-SULFONOWANYCH
KALIKS[N]ARENÓW I WYBRANYCH AMIN
AROMATYCZNYCH W KRYSZTAŁACH
HETEROMOLEKULARNYCH: BADANIA STRUKTURALNE**

Barbara Leśniewska¹, Anthony W. Coleman², Kinga Suwińska³

¹*Institute of Physical Chemistry PAS, ul. Kasprzaka 44/52, PL-01-224 Warszawa*

²*LMI, Universit_e Lyon 1 CNRS UMR 5615, 43 bvd 11 novembre, 69622 Villeurbanne,
France*

³*Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Cardinal Stefan Wyszyński University,
Wóycickiego 1/3, PL-01 938 Warszawa*

Chemia supramolekularna to interdyscyplinarna dziedzina nauki, która zajmuje się projektowaniem, tworzeniem i badaniem układów chemicznych złożonych z mniejszych elementów połączonych niekowalencyjnymi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi. Jednym z jej zadań jest poszukiwanie receptorów molekularnych oraz zdobywanie wiedzy na temat rozpoznawania molekularnego, które polega na utworzeniu selektywnego wiązania pomiędzy cząsteczką receptora a cząsteczką substratu, w wyniku czego powstaje kompleks gość-gospodarz. Zbadano kompleksy *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów (*n* = 4, 6, 8) z aminami aromatycznymi, takimi jak 4,4'-bipirydyna, 1,2-bis(4-pirydylo)-etan, 1,3-bis(4-pirydylo)-propan i 1,10-fenantrolina. Struktury wyizolowanych w formie monokrystalicznej kompleksów gość-gospodarz oznaczano techniką dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Przeprowadzono analizę oddziaływań międzycząsteczkowych oraz określono sposób organizacji jonów i cząsteczek w sieci krystalicznej.

p-Sulfonowane kaliks[*n*]areny (*n* = 4, 6, 8) wykazują dużą zdolność do wchodzenia w interakcje z w/w aminami aromatycznymi. Uzyskane układy supramolekularne są solami organicznymi utworzonymi ze zdeprotonowanych cząsteczek kaliksarenów oraz protonowanych cząsteczek gościa. Aniony receptorowe tworzą z substratami kompleksy inkluzyjne głównie poprzez oddziaływania π - π , C-H $\cdots\pi$ lub N-H $\cdots\pi$. Otrzymano nowe, nieopisywane dotąd, konformacje anionu *p*-sulfonowanego kaliks[8]arenu oraz wykazano, że może on znacznie zmieniać swoją konformację w zależności od rodzaju oraz ilości kompleksowanych kationów. W otrzymanych kompleksach zaobserwowano występowanie mechanizmu wymuszonego dopasowania w przypadkach, gdy substrat wymusza zmiany konformacyjne receptora oraz mechanizm wzajemnego wymuszonego dopasowania, gdy dochodzi do wzajemnego dopasowania się cząsteczek gospodarza i gościa.

Jony oraz cząsteczki, wchodzące w skład otrzymanych związków supramolekularnych, biorą udział w tworzeniu różnorodnych motywów strukturalnych takich jak: dimery, trimery, tetrametry, nieskończone stosy, kapsułki, kolumny, wstęgi, polimeryczne łańcuchy, kanały. Otrzymane związki supramolekularne charakteryzują się różnorodnym upakowaniem sieci krystalicznych oraz topologiami, od dwuwarstw prostych, stopniowanych oraz typu „zig-zag”, przez upakowanie kolumnowe aż do trójwymiarowych sieci wzajemnie przecinających się kanałów.

Na przykładzie otrzymanych związków supramolekularnych można stwierdzić, że układy *p*-sulfonowany kaliks[*n*]aren/amina aromatyczna są zdolne do spontanicznego

R-16

generowania dobrze zdefiniowanych, zorganizowanych supramolekularnych architektur. Otrzymane wyniki dowodzą strukturalną różnorodność tych układów, ukazują ogromne bogactwo chemii supramolekularnej, oraz wykazują, że związki te spełniają rolę obiecujących „cegiełek” do konstruowania kolejnych supramolekularnych architektur o wysokiej złożoności. Uzyskane informacje o strukturach krystalicznych kompleksów *p*-sulfonowanych kaliks[*n*]arenów z aminami aromatycznymi mogą wnieść istotny wkład dla rozwoju chemii supramolekularnej i inżynierii krystalicznej – dziedziny, która zajmuje się otrzymywaniem zaplanowanych struktur krystalicznych o przewidzianych z góry właściwościach, a także dla chemii materiałów, mającej na celu otrzymywanie nowych materiałów funkcjonalnych.

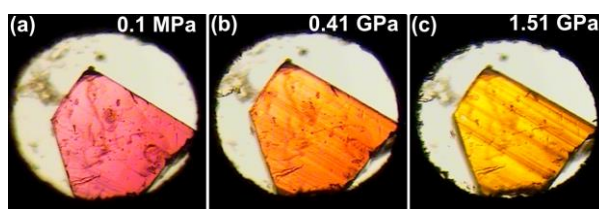
PRZEMIANY STRUKTURALNE NOWEGO POROWATEGO MATERIAŁU WYKAZUJĄCEGO PIEZOCHROMIZM

Michał Andrzejewski, Andrzej Katrusiak

*Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b,
61-614 Poznań*

Ciśnienie, tak jak temperatura, jest zmienną termodynamiczną znacząco wpływającą na substancję i często jego wpływ na kryształ prowadzi do przemian fazowych. Nowa faza często różni się od drugiej właściwościami elektrycznymi, magnetycznymi, mechanicznymi czy optycznymi [1]. W ostatnich latach sieci metalo-organiczne (ang. metal-organic frameworks, MOFs) stały się obiektem intensywnych badań ze względu na ich unikalne właściwości objawiające się w strukturze w postaci pustych przestrzeni. Pierwszym kierunkiem badań stały się oczywiste właściwości sorpcyjne związków. Z biegiem lat okazywało się, że porowata struktura może promować występowanie takich właściwości jak ferroelektryczność, luminescencja. Z czasem okazało się również, że kryształy MOFów posiadają interesujące właściwości mechaniczne. Podczas ściskania w warunkach ciśnienia hydrostatycznego, zamiast kurczyć, rozszerzają się w jednym lub dwóch kierunkach. Efekty te nazwano odpowiednio ujemną liniową ściśliwością (negative linear compressibility, NLC) oraz ujemną powierzchniową ściśliwością (negative area compressibility, NAC)[2,3]. Analogiczne efekty można osiągnąć działając na kryształ temperaturą i tak mamy do czynienia z ujemną termiczną rozszerzalnością. Kolejnym interesującym efektem występującym w związkach metali przejściowych jest piezochromizm, czyli zmiana koloru pod wpływem ciśnienia [4,5].

Zsyntezowany przeze mnie nowy MOF: CoBdcDabcoH₂O (Bdc – 1,4-benzenodikarboksylan, Dabco – 1,4-diazabicyklo(2.2.2)oktan), oprócz tego, że zaobserwowano dla niego subtelne efekty ujemnej ściśliwości zmienia kolor podczas ściskania, czyli wykazuje piezochromizm. Związek ten przebadano strukturalnie w funkcji ciśnienia oraz temperatury, a także wykonano dla niego pomiary spektroskopii Vis. Do badań wykorzystano komorę wysokociśnieniową z kowadełkami diamentowymi (diamond-anvil cell, DAC) [6].



Rys. 1. Kryształ CoBdcDabcoH₂O zmieniający kolor pod wpływem ciśnienia.

Literatura

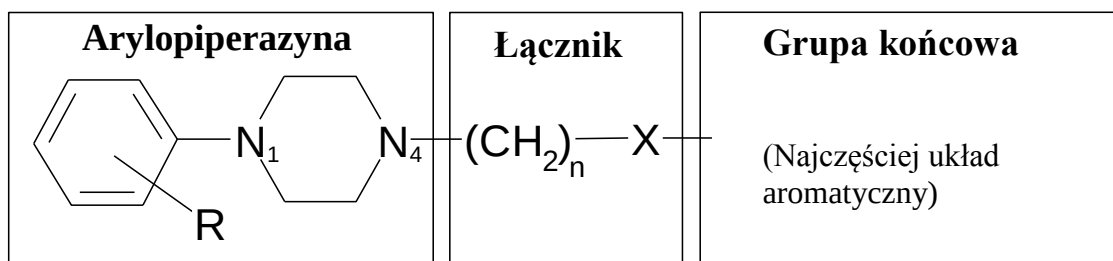
- [1] A. Katrusiak, Acta Cryst. A64, (2008), 135-148.
- [2] R. Gatt, R. Caruana-Gauci, J. N. Grima, Nature Materials, 12, (2013) 182-183.
- [3] I. E. Collings, M. G. Tucker, D. A. Keen, A. L. Goodwin, CrystEngComm, 16, (2014), 3498-3506.
- [4] A. Jaffe, Y. Lin, W. L. Mao, and H. I. Karunadasa, J. Am. Chem. Soc., 137 (4), (2015), 1673-1678.
- [5] E.L. Harty, A.R. Ha, M.R. Warren, A.L. Thompson, D.R. Allan, A.L. Goodwin, N.P. Funnell, Chem. Comm., 51(53), (2015), 1008-10611.
- [6] Merrill, L. & Bassett, W. A. Rev. Sci. Instrum. 45, 290-294, 1974.

WPLYW MODYFIKACJI ALKILOWEGO ŁĄCZNIKA NA GEOMETRIĘ DŁUGOŁAŃCUCHOWYCH ARYLOPIPERAZYN

Marek L. Główka, Małgorzata Szczesio, Andrzej Olczak

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

Jednym z najbardziej obiecujących ligandów receptora 5-HT(1A) są długołańcuchowe arylopiperazyny (**Long-Chain Aryl-Piperazines**), których strukturę molekularną oraz oddziaływania badaliśmy rentgenograficznie. Związki te wykazują silne działanie psychotropowe, w leczeniu najczęściej wykorzystywane są jako antydepresanty.



Zbadaliśmy kilkanaście piperazyn, pochodnych piramido[5,4-c]chinolin-4(3H)-onu pełniącego funkcję grupy końcowej, różniących się liczbą grup metylenowych w łączniku oraz podstawnikami w arylu. Wszystkie zbadane przez nas związki były otrzymane przez dr hab. Wiesławę Lewgowd z Uniwersytetu Medycznego w Łodzi [1].

W aktualnej bazie danych strukturalnych CSD znajduje się 58 długołańcuchowych N-arylopiperazyn, w tym tylko kilkanaście o znanej aktywności.

Większość ligandów wykazujących znaczne powinowactwo do receptora 5-HT1A ($K_i < 1000 \text{ nM}$) ma jako łącznik łańcuch alkilowy, najczęściej *n*-butylowy. Poprzednio wykazaliśmy, że mimo obecności labilnego łącznika, LCAPs w kryształach przyjmują one preferencyjnie dwie orientacje przestrzenne w zależności od parzystości liczby grup metylenowych w łączniku. Ta obserwacja korelowała z podobną aktywnością pochodnych z łącznikiem etylenowym i *n*-butylowym, wyraźnie różnym dla pochodnych z łącznikiem *n*-propylowym.

Wśród aktywnych substancji czynnych wykazujących znaczne powinowactwo do receptora 5-HT(1A) znajdują się również długołańcuchowe arylopiperazyny zawierające w łączniku inne niż metylenowe grupy. Wydawało się ciekawe porównanie preferencji konformacyjnych tak zmodyfikowanych ligandów. Ze względu na bardzo ograniczony zbiór struktur odpowiednich arylopiperazyn, analizę przeprowadziliśmy dla struktur zawierających fragmenty odpowiadające nietypowym łącznikom.

Literatura

- [1] W. Lewgowd, A.J. Bojarski, M. Szczesio, A. Olczak, M.L. Główka, S. Mordalski & A. Stańczak, *European Journal of Medicinal Chemistry* 46 (2011) 3348-3361

WŁAŚCIWOŚCI SORPCYJNE KRYSZTAŁÓW ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO SREBRA(I) Z TRIAZOŁOWĄ ZASADĄ SCHIFFA

Agata Białońska, Sebastian Koniarz, Krzysztof Drabent, Łukasz Baranowski

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

Materiały sorpcyjne są szczególnie atrakcyjnymi obiektami badawczymi z punktu widzenia ich praktycznego zastosowania. Potrzeba składowania gazów, rozdzielenia mieszanin związków organicznych w szczególności izomerów (np. ksylenu, heksanu), oczyszczanie wody z różnego rodzaju zanieczyszczeń to obszary, w których takie materiały są nadzwyczaj pożądane. Materiał taki powinien cechować się odpowiednią wytrzymałością fizyczną oraz chemiczną, a także selektywnością absorbowanych molekuł. Selektywność sorpcji zależy od m.in. posiadanych przez układ rozmiarów luk, w których będą umieszczane molekuły gości. Luki projektowane są z przeznaczeniem zdolności do sorpcji od małych cząsteczek takich jak gazy po nanocząsteczki [1].

W ostatnim czasie pokazaliśmy, że dwurdzeniowy kompleks miedzi(I) z *N*-[(*E*)-(4-chlorobenzylideno)]-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminą tworzy sieć krystaliczną o interesujących właściwościach sorpcyjnych i związanym z sorpcją efektem „oddechu” [3]. Trudności z otrzymywaniem, higroskopijnością i ograniczoną stosownością tego układu miedzi(I) przyczyniły się do dalszych poszukiwań analogów wśród kompleksowych srebra(I) z *N*-podstawionymi-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminami.

W wyniku badań otrzymano związek trifluorometanosulfonian *N*-[(*E*)-(bromobenzylideno)]-4*H*-1,2,4-triazolo-4-amino srebra(I) (Ag(*p*-BrPhTrz)TF) [3]. Prezentowane będą właściwości sorpcyjne kryształów tego układu. Wykazują one zdolność do wymiany zawartych w romboidalnych kanałach molekuł gościa pierwotnego – acetonitrylu na inne cząsteczki organiczne posiadające różne grupy funkcyjne. Będąc nierozpuszczalne w wodzie, z wodnych roztworów absorbują selektywnie cząsteczki związków organicznych. Ponadto wykazano częściową selektywność w rozdzieleniu izomerów strukturalnych.

Desorpcja cząsteczek gościa z kryształów Ag(*p*-BrPhTrz)TF prowadzi do dużych zmian w strukturze sieci krystalicznej gospodarza. Zmiany te powodują zamykanie jednowymiarowych kanałów, które pierwotnie zawierały cząsteczki rozpuszczalnika. Zastosowanie pewnych substancji umożliwia ponowne otwieranie kanałów.

Literatura

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004), 43, 2334–2375
- [2] A. Białońska, K. Drabent, B. Filipowicz, M. Siczek, *CrystEngComm*, (2013), 15, 9859–9862
- [3] Łukasz Baranowski – praca magisterska pod kierunkiem dr K. Drabenta, Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Wrocław (2009)

PHOSPHONIC GROUP IN CRYSTALS: A TECTON APPROACH IN CRYSTAL ENGINEERING

Anna Pietrzak¹, Jakub Wojciechowski¹, Wojciech M. Wolf¹

¹ Institute of General and Ecological Chemistry,
Łódź University of Technology, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116

Crystal engineering is an already well-established, nevertheless continuously growing branch of material science focused on the design and synthesis of crystalline materials. An important step in crystal structure design is the selection of building blocks that will constitute the final solid. When organic solids are concerned, the synthon approach is probably the most common. It was introduced in 1995 by G. R. Desiraju and is based on the strength and directionality of the functional group interactions. Another important method of crystal designing is the tecton approach postulated by J. D. Wuest in 1991, where molecular symmetry and the placement of functional groups on the molecule are highlighted.

Recently we determined several crystal structures of phosphorylated benzothiazolopyrimidinone derivatives which are promising tecton candidates for supramolecular systems design. Their crystals are formed by unusual ladder arrangements which follow the T-shape conformation of molecules. The systems are stabilized by weak hydrogen bonds and intermolecular π - π and CH- π effects. All interactions were characterized by geometric parameters supplemented by Hirshfeld surfaces analysis.

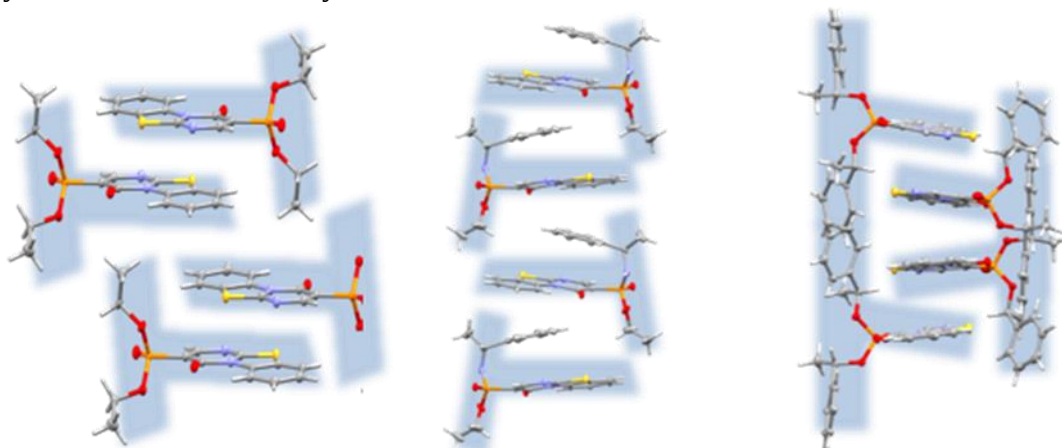


Fig.1 Ladder packing arrangements created by T-shaped tectons. Investigated compounds:
(a) 3-diethoxyphosphorylpyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazol-4-one,
(b) 3-[ethoxy-(1-phenylethylamino)phosphoryl]pyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazol-4-one,
(c) 3-[bis(1-phenylethoxy)phosphoryl]pyrimido[2,1-b][1,3]benzothiazol-4-one

Crystal data: **(a)** $a=8.0173(3)$, $b=8.0856(3)$, $c=13.3095(5)$ [Å], $\alpha=84.6420(10)$, $\beta=76.5540(10)$, $\gamma=60.8780(10)$ [°], $P-1$, $Z=2$, $R=0.031$, $S=1.033$, $T=100(2)$ K **(b)** $a=7.0914(1)$, $b=12.9603(2)$, $c=11.0441(1)$ [Å], $\beta=104.01(1)^\circ$, $P2_1$, $Z=2$, $R=0.026$, $S=1.039$, $T=100(2)$ K **(c)** $a=14.6230(4)$, $b=23.0577(7)$, $c=13.6791(4)$ [Å], $P2_12_12$, $Z=8$, $R=0.026$, $S=1.020$, $T=100(2)$ K

Brucker AXS SMART APEX II CCD diffractometer, CuK α radiation. Software used for structure solution and refinement: SHELXTL (ver.2008/4)

GENERALIZED PENROSE TILING AS A MODEL FOR STRUCTURE REFINEMENT OF DECAGONAL QUASICRYSTALS

M. Chodyń, P. Kuczera, J. Wolny

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

The Generalized Penrose Tiling (GPT) [1,2] can be considered a promising alternative for Penrose Tiling (PT) as a model for decagonal quasicrystal refinement procedure, particularly in the statistical approach (also called the Average Unit Cell (AUC) approach) [3]. The statistical method using PT has been successfully applied to the structure optimization of various decagonal phases [4].

A vast majority of (if not all) models of decagonal quasicrystals in the literature are based on the Penrose mutual local derivability (PMLD) class [5] of tilings, e.g. pentagonal Penrose tiling, rhombic Penrose tiling, hexagon–star–boat tiling. The choice of a particular tiling from the PMLD class is a matter of convenience in the sense that the structural details may be more easily understood when described using one tiling than another. Formally, the long range order for all PMLD class tilings is the same and if the structure is described by one tiling from the PMLD class it can also be described by any other tiling from this class. However, it is an open question whether PMLD class tilings really describe their long range order in the best way

GPT is the extension of PT and it does not belong to PMLD. Both types of tilings are build with the same two types of rhombs, they both possess fivefold symmetries, and tenfold symmetry of diffraction pattern, however GPT have additional parameter that allows for changing of the tile arrangement. There is therefore infinite set of different GPTs, each of them have different long range order. Structure factor of the arbitrarily decorated GPT was analytically derived using AUC method [6,7].

One of the problems that appear during structure refinement is that in the first step we need to choose a model, which also means we choose a particular tiling. This results in poor correlation between refined model and diffraction data. Applying GPT as a model and using arrangement parameter as one of the variables in the structure refinement algorithm allows for fitting the tiling.

Literature

- [1] K. N. Ishihara, A. Yamamoto, *Acta Cryst.* (1988), **A44**, 508-516
- [2] A. Pavlovitch, M. Kleman, *J Phys a-Math Gen.* (1987), **20**, 687-702
- [3] J. Wolny, *Phil. Mag.* (1998), **77**, 395-414
- [4] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, *Acta Cryst.* (2012), **B68**, 578–589
- [5] M. Baake, M. Schlottmann, P.D. Jarvis, *J Phys a-Math Gen* (1991), **24**, 4637-4654
- [6] B. Kozakowski, J. Wolny, *Acta Cryst.* (2010), **A66**, 489-498
- [7] M. Chodyn, P. Kuczera, J. Wolny, *Acta Cryst.* (2015), **A71**, 161–168

MOLECULAR DYNAMICS OF SELECTED AROMATIC COMPOUNDS

**Henryk Drozdowski¹, Tomasz Halas², Małgorzata Śliwińska-Bartkowiak³,
Zdzisław Błaszczak⁴**

¹*Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań,
E-mail: riemann@amu.edu.pl*

^{2,3,4}*Faculty of Physics, Adam Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614, Poznań*

The subject of the study were selected from the benzene tri-derivatives which contain functional groups: $-CH_3$, $-Cl$, $-[C(CH_3)_3]_3$, $-(C_6H_5)_3$, namely: 1,3,5-trimethylbenzene, 1,3,5-trichlorobenzene and 1,3,5-tri-*tert*-butylbenzene and 1,3,5-triphenylbenzene. Among this group of the compounds we include 1,3,5-trimethylbenzene and 1,3,5-tri-*tert*-butylbenzene to the aliphatic-aromatic hydrocarbons (Fig. 1).

The main objectives of the research were:

- 1/ Obtaining new information about the structure of benzene selected tri-derivatives benzene on the basis of the diffraction experiments.
- 2/ The analysis of the impact of substituents on the geometry of the benzene ring.
- 3/ The solution structure of short-range ordering of molecules or the proposal of the intermolecular studied the correlation of binary liquid assuming additivity interaction pairs of molecules.
- 4/ The attempt to generalize the results of studies on crystals and liquids of homologous series (which represent functional groups) of the molecules containing ring aromatic and the accompanying three different substituents.
- 5/ Explanation the selected physical and chemical properties of the selected compounds: diffusion, density, potential impacts).

We analyzed the effect on the spatial distribution of the molecules - the electron-density-radial distribution functions (EDRDFs) – to three chlorine atoms and three methyl groups, phenyl and butyl groups attached to the phenyl ring. The Fourier analysis results were used to find the most probable each other poses and orientation of molecules pure tri-derivatives benzene. The knowledge of the spatial arrangement of the molecules in the crystal and liquid phase is essential to elucidate the mechanism of chemical activity and physical properties of the selected compounds.

The X-ray structural analysis of tri-derivatives benzene allowed to establish the relationship between the structure and chemical properties. In the case of 1,3,5-trichlorobenzene [2] it was found the correlation between structural parameters substituted aromatic ring: the length of the endocyclic bonds, valence angles and nature of substituents (chlorine atoms electronegativity).

For test compounds, aromatic calculated diffusion of molecules and potentials of intermolecular interactions Lennard-Jones (12-6). The values of diffusion coefficients investigated molecules. With the model of Cohen and Turnbull calculated their correct values in the interval $<1.18 \div 2.10> \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Cohen and Turnbull model in combination with X-ray diffraction data enabled the determination of the volume of traffic activation of diffusion [3].

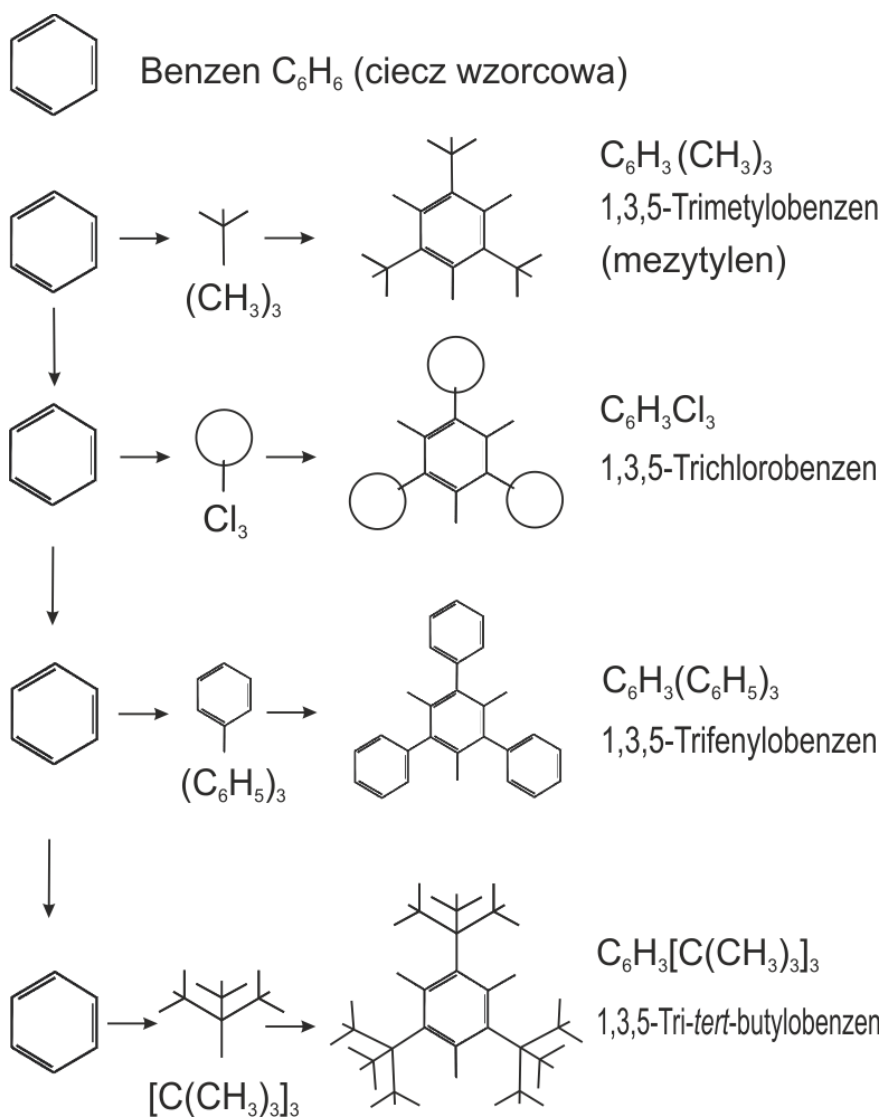


Fig. 1. The concept of X-ray structural studies of trójpo pochodnych benzene homologous series $C_6H_3 - R_3$ (where R - functional groups attached to the phenyl ring at positions 1, 3, 5) [1]

Acknowledgments

This work was supported by Grant NCN Opus Nr. Dec – 2013/09/B/ST4/03711

Literatura

- [1] T. Hałas, *PhD Thesis*, Adam Mickiewicz University, Poznań 2015.
- [2] H. Drozdowski, T. Hałas, Z. Błaszczak, *Radiat. Phys. Chem.*, **93** (2013) 150.
- [3] T. Hałas, H. Drozdowski, *J. Mol. Struct.*, in print (2016).

BADANIA DYFRAKCYJNE ZJAWISKA MIKROPLASTYCZNOŚCI W STOPIE ZR-2.5NB PO CYKLACH CIEPLNYCH

Stanisław J. Skrzypek, Kamil Nawojowski

*Pracownia Krystalografii i Rentgenografii, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki
Przemysłowej, AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

Stopy Zr-2.5Nb i Zircaloy stosowane są na rury ciśnieniowe i koszulki paliwowe w reaktorach jądrowych [3, 4]. Badania zmian i zjawisk strukturalnych w stopach cyrkonu w czasie cyklicznych obciążeń mechanicznych i cieplnych związane są z eksploatacyjnymi warunkami w reaktorach jądrowych. Oprócz pełzania naprężeniowo-ciepłego istotną rolę odgrywają zjawiska korozyjne i opóźnione pękanie wodorkowe (DHC - Delayed Hydride Cracking) [1,2].

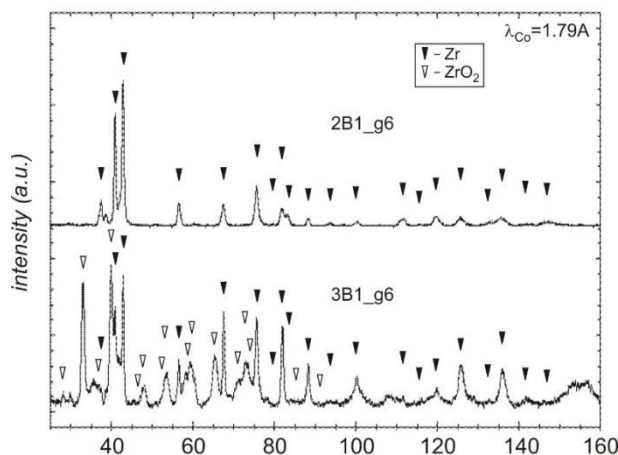
W artykule zaprezentowano wyniki badań wykonanych dla próbek ze stopu cyrkonu z niobem Zr-2.5Nb. Analiza składu chemicznego wykonana za pomocą ręcznego analizatora XRD wykazała obecność następujących pierwiastków: Zr 96,1 % mas., Nb 2,7 % mas., Fe 0,7% mas., Mo 0,5% mas.. Próbki miały kształt zbliżony do próbek stosowanych w statycznej próbie rozciągania o długości pomiarowej $l_0 = 27$ mm i szerokości 4 mm. Przyjęto następujące oznaczenia: próbka 1 oraz 2 – próbki wzorcowe, próbka 3 - po przeprowadzonym eksperymencie.

Próbka 3 została poddana 100 cyklom cieplnym w zakresie temperatur 70-370°C pod stałym małym obciążeniem równym 2,8 MPa. Wydłużenie próbki rejestrowano za pomocą licznika elektronicznego.

Za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D8 Advance firmy Bruker wykonano rentgenowską analizę jakościową. Analiza fazowa wykazała obecność następujących faz krystalicznych:

- Próbka 1 oraz 2: cyrkon α Zr (heksagonalny),
- Próbka 3: cyrkon α Zr (heksagonalny), tlenek cyrkonu (II) ZrO_2 (jednoskośny).

Na rysunku 1 przedstawiono porównanie zapisów dyfrakcyjnych otrzymanych dla próbki 2 oraz 3.

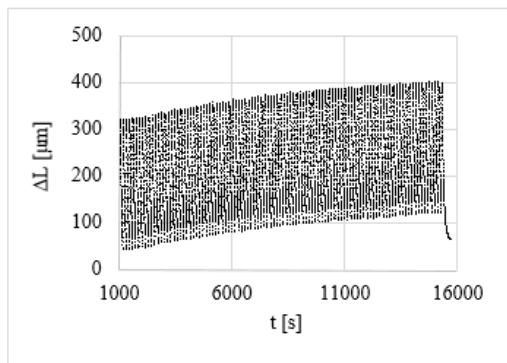


Rysunek 1. Zapis dyfrakcyjny dla próbki 2 (stan surowy) oraz 3 (po cyklach cieplnych). Dyfrakcja w przy stałym kącie padania $\alpha=6^\circ$. $\lambda_{CuK\alpha} = 1,79\text{\AA}$.

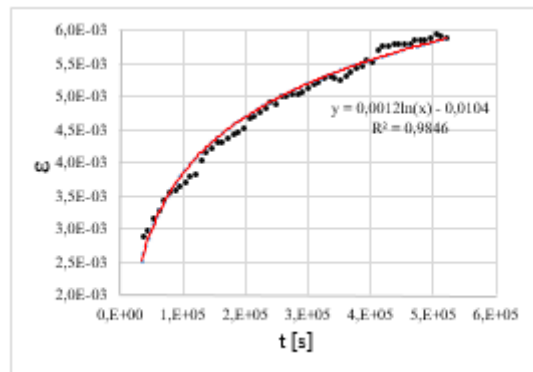
R-23

Dla próbek 1, 2 oraz 3 wykonano pomiary naprężeń własnych za pomocą klasycznej metody $\sin^2\psi$ [4]. Makronaprężenia własne dla rodziny płaszczyzn {114} wynosiły dla próbki 1: $\sigma_x = -200$ MPa, $\sigma_y = -214$ MPa, dla próbki 2: $\sigma_x = -230$ MPa, $\sigma_y = -143$ MPa oraz dla próbki 3 $\sigma_x = -61$ MPa, $\sigma_y = -160$ MPa.

Przeprowadzono obliczenia mechaniczne dla próbki 3. Analizowano wydłużenie próbki ΔL dla kolejnych cykli cieplnych w temperaturze 72°C. Obliczono odkształcenie plastyczne próbki ε oraz prędkość odkształcenia $\dot{\varepsilon}$. Na rysunku 2 oraz 3 przedstawiono odpowiednio zależność wydłużenia próbki ΔL w funkcji czasu pomiaru t oraz zależność odkształcenia próbki ε w funkcji czasu pomiaru t .



Rysunek 3. Wykres zależności wydłużenia próbki ΔL w funkcji czasu t .



Rysunek 2. Wykres zależności odkształcenia plastycznego próbki ε od czasu t .

Wykazano zgodność rozkładu odkształcenia próbki ε dla kolejnych cykli cieplnych w temperaturze $T=72^\circ\text{C}$ z rozkładem logarytmiczno- normalnym:

$$\varepsilon = 0,0012 \ln(t) - 0,0140$$

Wydłużenie próbki ΔL , odkształcenie próbki ε oraz prędkość odkształcenia $\dot{\varepsilon}$ po pierwszym cyklu i po cyklu ostatnim wynosiły odpowiednio:

$$\Delta L = 7,32 \cdot 10^{-5} \text{ m}, \Delta L_k = 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ m}$$

$$\varepsilon = 2,90 \cdot 10^{-3}, \varepsilon_k = 5,91 \cdot 10^{-3}$$

$$\dot{\varepsilon} = 3,52 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-1}, \dot{\varepsilon}_k = 2,31 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

Literatura

- [1] *Delayed hydride cracking in zirconium alloys in pressure tube nuclear reactors IAEA-TECDOC-1410*, Final report of a coordinated research project 1998–2002, The originating Section of this publication in the IAEA was: Nuclear Power Technology Development Section, International Atomic Energy Agency Wagramer Strasse 5 P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria.
- [2] *Crack Advance Using Acoustic Emission and Combined Acoustic and Potential Drop in Zr-2.5%Nb*, *Journal of Testing and Evaluation*, G.Lin, S.J.Skrzypek, D.Li, R.L.Eadie: *Monitoring*, JTEVA, Vol.26, No.1, January 1998, p.15-25 (by the American Society for Testing and Materials).
- [3] K. Bolanowski, informacja prywatna (2016).
- [4] *Nowe możliwości pomiaru naprężeń własnych materiałów przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania*, S. Skrzypek, Monografia, AGH, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków 2002.

PLAKATY – SESJA A
POSTERS – SESSION A

PARY O KONFORMACJI TYPU WATSON-CRICK W POWTÓRZENIACH CCUG

**Agnieszka Kiliszek, Katarzyna Banaszak, Leszek Błaszczyk, Tadeusz Kuliński,
Wojciech Rypniewski**

Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademii Nauk, Poznań, Polska

Nadmiernie zwielokrotnione ciągi powtórzeń CCUG obecne w transkryptach genu *ZNF9* związane są z rozwojem dystrofii miotonicznej typu 2 (DM2) [1]. Zlokalizowane są w intronie 1, który zostaje wycięty podczas procesu dojrzewania mRNA. W efekcie introny zawierające patogenicznie zwielokrotnione powtórzenia CCUG są akumulowane w jądrze komórkowym [2]. Wiążą one wiele różnych białek, powodując tworzenie złogów jądrowych oraz obniżenie ilości dostępnych białek [3-4].

DM2 ma wiele wspólnych cech z dystrofią miotoniczną typu 1 (DM1) związaną z ekspansją powtórzeń CUG. Obie choroby posiadają wiele wspólnych symptomów, jak również ogólny mechanizm rozwoju choroby [5]. Jednak DM2 ma łagodniejszy przebieg oraz rozwija się jedynie u osób dorosłych. Niekiedy jej objawy są trudne do odróżnienia od normalnego procesu starzenia się [6]. Ponadto rozmiar ekspansji nie koreluje z wiekiem osoby chorej ani z ostrością przebiegu choroby.

Celem naszych badań było określenie struktur przestrzennych powtórzeń typu CCUG. Rozwiązaliśmy dwie struktury oligomerów RNA: GCCU(G^L)CCUGC oraz GCCU(G^L)CCUG (G^L modyfikowana reszta guanozyny z serii LNA) [7]. Oligomery tworzą dupleksy, które posiadają poślizgnięte nici. W obu strukturach niestandardowe pary C-U tworzą trzy wiązania wodorowe, w wyniku protonacji lub tautomeryzacji. Dodatkowo w dupleksie (GCCU(G^L)CCUG)₂ znajduje się para U-U, w której reszty urydyny uległy tautomeryzacji. Konformacja obu par przypomina kanoniczne pary, w których krawędzie Watson'a-Crick'a znajdują się naprzeciw siebie. Wyzaczyliśmy również parametry termodynamiczne dupleksów zawierające powtórzenia CCUG. Są one najmniej stabilne spośród innych sekwencji powodujących choroby na skutek zwielokrotnienia. Wprowadzenie modyfikowanej reszty G^L powoduje znaczny wzrost stabilności termodynamicznej dupleksów. Temperatura topnienia wzrasta o około 10°C, co ułatwia krystalizację oligomerów. Obliczenia kwantowo-mechaniczne zostały przeprowadzone w celu przetestowania możliwości utworzenia formy tautomerycznej lub protonacji reszt tworzących niekanoniczne pary. Otrzymane wyniki wskazują, że nukleozasady mogą ulegać protonacji lub tautomeryzacji w układach biologicznych, zwiększając wachlarz możliwych oddziaływań w cząsteczkach RNA.

Finansowanie

Narodowe Centrum Nauki, UMO-2011/01/B/NZ1/04429. Subsydium MISTRZ FNP

Literatura

- [1] C.L. Liquori, K. Ricker, M.L. Moseley, J.F. Jacobsen, W. Kress, S.L. Naylor, J.W. Day, L.P. Ranum, *Science*, **293** (2001) 864.
- [2] J.M. Margolis, B.G. Schoser, M.L. Moseley, J.W. Day, L.P. Ranum. *Hum. Mol. Genet.*, **10** (2006) 1808.
- [3] A. Mankodi, P. Teng-Umuay, M. Krym, D. Henderson, M. Swanson, C.A. Thornton. *Ann. Neurol.*, **54** (2003) 760.

A-1

- [4] M. Wojciechowska, W.J. Krzyzosiak. *Hum. Mol. Genet.*, **20** (2011) 3811.
- [5] L.P. Ranum, T.A. Cooper. *Annu. Rev. Neurosci.*, **29** (2006) 259.
- [6] B. Udd, R. Krahe. *Lancet Neurol.*, **11** (2012) 891
- [7] W. Rypniewski, K. Banaszak, T. Kuliński, A. Kiliszek, *RNA*, **22** (2016) 22

STRUCTURAL COMPARISON OF TWO COLD-ADAPTATED DIMERIC GALACTOSIDASES FROM GH2 FAMILY

Maria Rutkiewicz-Krotewicz, Anna Bujacz

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

The result of cold-adaptation is obvious, as it enables protein to function in cold environment, which, in case of enzymes, means to catalyze enzymatic reaction. However, the mechanism of this adaptation is still not fully understood, due to relatively low number of crystal structures of cold-adapted enzymes structurally investigated.

Two β -D-galactosidases belonging to Glycoside Hydrolase Family 2 (GH2): from *Paracoccus* sp. 32D (*Par* β DG) [1] and from *Arthrobacter* sp. 32cB (*Arth* β DG) [2] were crystallized. The first one grew in the form of long, thin needles, which were later successfully optimized by addition of dichloromethane and gave crystals suitable for diffraction experiment. The latter one primarily crystallized as a shower of bipyramids, then a single large crystal was obtained by optimizing the concentration of used in crystallization Tacsimate™. The diffraction data for both crystals, *Par* β DG and *Arth* β DG, were collected at BESSY synchrotron Berlin, with resolutions 2.4Å and 2.15Å, respectively.

The structure of *Par* β DG was determined in orthogonal space group $P2_12_12_1$. However, due to the lack of a good model, which could be used in MR for solving *Par* β DG atypical structure, an automated molecular replacement pipeline *BALBES* [3] was used for the structure solution. The structure of *Arth* β DG [4] was determined in trigonal space group $P3_121$ and solved by molecular replacement with 1YQ2 as a model. Regardless sequence identity close to 50%, this structure required substantial manual rebuilding, especially in the regions of loops and domains 4 and 5. Structures of both cold-adapted β DGs represent five-domain architecture, with active sites located in close vicinity to the dimer interface. (Fig. 1) Even though, they significantly differ in the

domain arrangement, they both form functional dimers, which is atypical, as other enzymes classified into GH2 form either functional tetramers or hexamers.

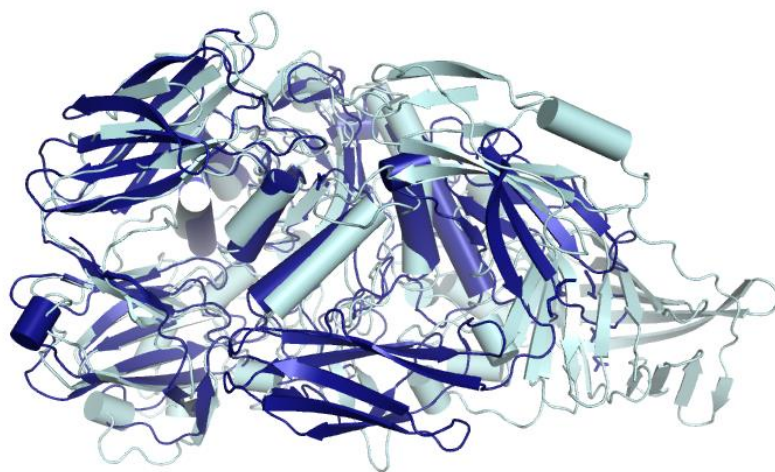


Figure 1 Crystal structures of dimers of *Par* β DG (navy) and *Arth* β DG (palecyan).

A-2

The vast differences between solved structures and their closest homologues indicate that structural changes responsible for cold-adaptation of these enzymes are located in the regions of loops and on the proteins' surfaces. Determined crystal structures suggest that formation of functional dimers, atypical for GH2 enzymes, and resulting structural differences might be an important part of their environmental adaptation.

References

- [1] Wierzbicka-Woś, A., Cieśliński, H., Wanarska, M., Kozłowska-Tylingo, K., Hildebrandt, P. & Kur J. (2011) *Microbial Cell Factories* 10, 108
- [2] Pawlak-Szukalska, A., Wanarska, M., Popinigis, A. T., Kur, J. (2014) *Process Biochemistry* 49, 2122–2133
- [3] Long, F., Vagin, A. A., Young, P. & Murshudov, G. N. (2007). *Acta Crystallogr. D.* 64, 125-132.
- [4] Skalova, T., Dohnalek, J., Spiwok, V., Lipovova, P., Vondrackova, E. & Petrokova, H. (2005). *J. Mol. Biol.* 353, 282-294.

TRIPLE HELICAL COLLAGEN-LIKE PEPTIDE INTERACTIONS WITH SELECTED POLYPHENOLIC COMPOUNDS

**Krzysztof Brzezinski, Justyna Czyrko, Diana Bobrowska,
Marta Eliza Plonska-Brzezinska**

*Institute of Chemistry, Faculty of Chemistry and Biology, University of Białystok,
Ciołkowskiego 1K 1, 15-399 Białystok*

Because collagen is the most abundant component of connective tissue, it is an excellent biomaterial in numerous medical applications. However, the utility of collagen is limited by its low mechanical strength in aqueous solutions and its susceptibility to proteolytic degradation in vivo. To improve the physical properties of collagen and to enhance its chemical resistance, it is necessary to stabilize its structure through chemical or physical modifications. In this study, we analyzed the interactions of a model molecule, a synthetic triple helical collagen-like peptide, with polyphenols such as curcumin, rutin, quercetin, naringin, and hypericin. Interactions between the peptide and polyphenolic compounds were analyzed using various techniques. The layer-by-layer assembly processes of a gold surface using the peptide and polyphenols was performed via surface plasmon resonance (SPR), atomic force microscopy (AFM), and ellipsometry. SPR screening of polyphenols was conducted in real time to select compounds that bind to the collagen-like peptide and could thus be applied to the stabilization of collagen. Selected polyphenols, especially naringin and hypericin, demonstrated notable binding to the peptide. To determine the nature of these interactions, experiments were supplemented with crystallographic studies of plant metabolites and collagen-like peptides.

We gratefully acknowledge the Financial support of the National Science Centre, Poland (grants #2011/01/B/ST5/06051 and #2012/05/E/ST5/03800) to M.E.P.B.

PRELIMINARY CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF BACTERIAL S-ADENOSYL-L-HOMOCYSTEINE HYDROLASE (COXIELLA BURNETII)

Krzysztof Brzezinski, Justyna Czyrko

*Institute of Chemistry, Faculty of Chemistry and Biology, University of Białystok,
Ciołkowskiego 1K 1, 15-399 Białystok*

Drug-resistant bacteria are an important healthy issue, as many human pathogens have gained resistance to a wide range of commercially available pharmaceuticals. *Coxiella burnetii* is an obligate intracellular bacterium that causes Q fever. Infection in humans is often asymptomatic, however it can also manifest as an acute disease or as a chronic form. The most important source of human infections are animals, such as cattle, sheep and goats. The wide distribution of *C. burnetii* contributes to a high resistance of its extracellular small cell variant to environmental stresses including high temperature, UV light and osmotic shock. Its intracellular large cell variant is adapted to survive under harsh conditions of lysosome and therefore enables long-term survival of the bacterium in monocytes and macrophages.

S-adenosyl-L-homocysteine hydrolase (SAHase) is an essential enzyme involved in the regulation of methylation reactions. This applies to both, healthy host cells and their invading pathogens form. Therefore, selective inhibition of SAHases in targeted cells is an excellent possibility for a drug intervention at the molecular level of cell metabolism.

Crystals of recombinant SAHase from *C. burnetii* in complex with 3'-amino-2',3'-dideoxyadenosine (3N23ddA) were obtained by the hanging drop vapor diffusion method. The crystal is orthorhombic, space group $P2_12_12$, with $a = 100.6$, $b = 101.4$, $c = 91.7.5$ Å, and diffracts X-rays to 1.80 Å. The structure was solved by MR using as a probe a model of human SAHase. Currently, the structure is currently under isotropic stereochemically restrained structure-factor refinement.

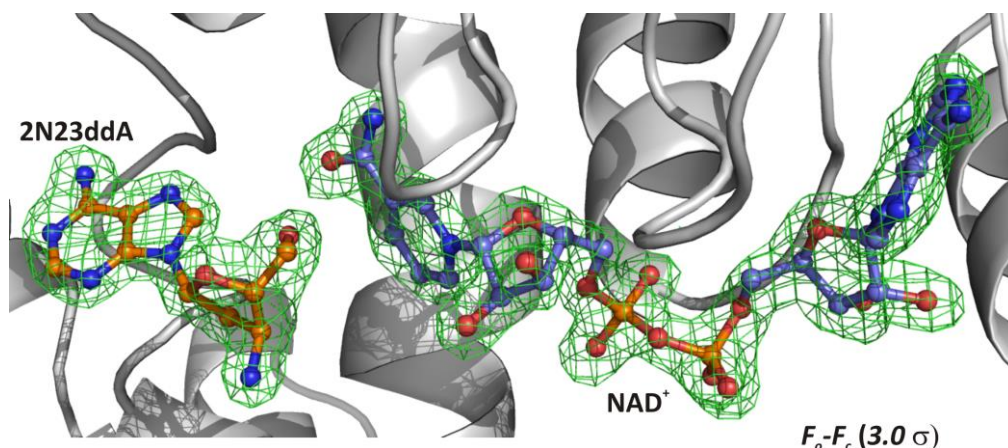


Fig. 1. Adenosine analog (2N23ddA) and cofactor (NAD^+) located in an active site of the enzyme

This project is supported by a grant from the Polish National Science Center
(No. UMO-2013/09/B/NZ1/01880) to KB

STRUKTURA KRystaliczna I WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH 3,5-DIJODO-L-TYROZYNY Z JONEM Cu^{2+}

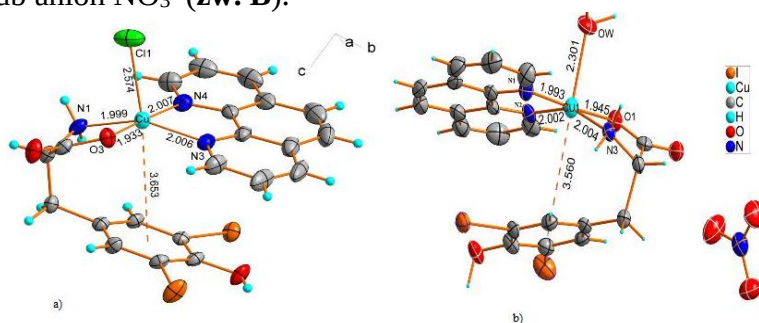
Jadwiga Tokar¹, Agnieszka Wojciechowska¹, Anna Gągor²

¹ Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

² Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk
ul. Okólna, 50-950 Wrocław

3,5-diiiodo-L-tyrozyna jest bezpośrednim substratem w syntezie hormonów tarczycy: tyroksyny (T4) oraz trójiodotyroniny (T3) [1].

Badając oddziaływanie 3,5-dijodo-L-tyrozyny z jonami Cu^{2+} otrzymaliśmy dwa nowe związki kompleksowe o wzorach $[\text{CuCl}(\text{L-I}_2\text{Tyr})(1,10\text{-phen})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**zw. A**) oraz $[\text{Cu}(\text{L-I}_2\text{Tyr})(\text{H}_2\text{O})(1,10\text{-phen})] \cdot \text{NO}_3$ (**zw. B**). **Zw. A** krystalizuje w trygonalnym układzie krystalograficznym o grupie przestrzennej $R\bar{3}$ ($a = b = 27,1560 \text{ \AA}$, $c = 8,5857 \text{ \AA}$, $Z = 9$). Natomiast, **zw. B** krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym o grupie przestrzennej $P2_1$ ($a = 8,1213 \text{ \AA}$, $b = 9,3200 \text{ \AA}$, $c = 15,3403 \text{ \AA}$, $Z = 2$). W obu strukturach centralną pozycję zajmuje pięcio-koordynacyjny jon Cu^{2+} koordynowany atomami azotu cząsteczki 1,10-phen oraz atomami: tlenu grupy COO^- i azotu grupy NH_2 anionu 3,5-dijodo-L-tyrozynowego, a także z atomem chloru (**zw. A**) lub z tlenem cząsteczki wody skoordynowanej (**zw. B**). Poza sferą koordynacyjną znajdują się dwie cząsteczki wody krystalizacyjnej, z których jedna jest nieuporządkowana (OW21, OW22) (**zw. A**) lub anion NO_3^- (**zw. B**).



Rys. 1. Budowa sfery koordynacyjnej zw. A (a) i zw. B (b).

Długości wiązań układają się w szeregu $\text{Cu-O} < \text{Cu-N}_{\text{I}_2\text{Tyr}} < \text{Cu-N}_{\text{phen}} < \text{Cu-OW} \approx \text{Cu-Cl}$. W obu strukturach geometria piramidy kwadratowej jest zdeformowana w kierunku bipiramidy trygonalnej ($\tau = 0,35$ (**zw. A**); $\tau = 0,34$ (**zw. B**)).

Jednostki monomeru w **zw. A** połączone są łańcuchem, który jest oparty na kombinacji kilku wiązań wodorowych, ale jego centrum stanowi atom chloru. W **zw. B** wszystkie atomy tlenu O5, O6, O7 anionu NO_3^- tworzą wiązania wodorowe pełniąc w nich funkcję akceptorów.

Związki **A** i **B** zostały przebadane metodami spektroskopowymi (FT-IR, NIR-VIS-UV, EPR), określono także ich stabilność termiczną.

Literatura

- [1] Turakulov Ya. et al., Thyroid hormones. Biosynthesis, physiological effect and mechanism of action, Springer, Nowy Jork, (1975) 8-92.

A HYDANTOIN ISOFORM OF CYCLIC N⁶-THREONYLCARBAMOYLADENOSINE (ct⁶A)

Michał Matuszewski¹, Jakub Wojciechowski², Wojciech M. Wolf²,
Elżbieta Sochacka¹

¹*Institute of Organic Chemistry, ²Institute of General and Ecological Chemistry,
Łódź University of Technology, Żeromskiego 116, 90-914 Łódź;*

The anticodon loop of tRNAs contains a wide variety of modified nucleosides, which contribute to decoding processes by stabilizing codon-anticodon interactions. The N⁶-threonylcarbamoyladenine (t⁶A) **1** and its derivatives are highly conserved modifications found at position 37 of tRNAs with crucial role in maintaining decoding accuracy during protein synthesis.[1] A cyclic form of t⁶A *i.e.* ct⁶A had not been discovered until 2013 [2] as the ct⁶A is easily hydrolyzed to t⁶A during handling of tRNA and preparation of nucleosides at alkaline conditions.

Efficient synthesis of the non-sugar protected ct⁶A nucleoside was elaborated in professor Sochacka group using dehydrating reagents typical for peptide chemistry.[3] This allowed us to obtain single crystals of ct⁶A and successfully complete the X-ray analysis. Surprisingly, we discovered that the L-threonine residue is cyclized not to the previously postulated oxazolone **2** but to the hydantoin form **3** as in Fig. 1.

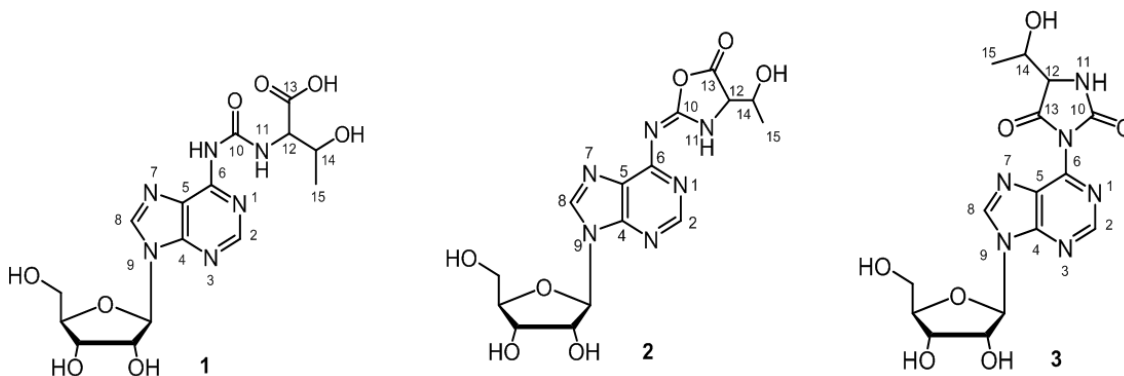


Fig. 1. Chemical structures of t⁶A **1**, oxazolone **2** and hydantoin **3** isoforms of the cyclic ct⁶A.

The molecule of ct⁶A as determined by us in the crystal adopts a significantly different conformation than either “open” arrangement **1** or suggested in the literature oxazolone isoform **2**. The skew arrangement of hydantoin and adenine rings excluded the extended planar structure of ct⁶A unit as the main factor for stabilizing the first base of a codon through the strong stacking interaction. Therefore a new model explaining enhancement of the decoding efficiency of ct⁶A in modified tRNAs has to be developed.

A-6

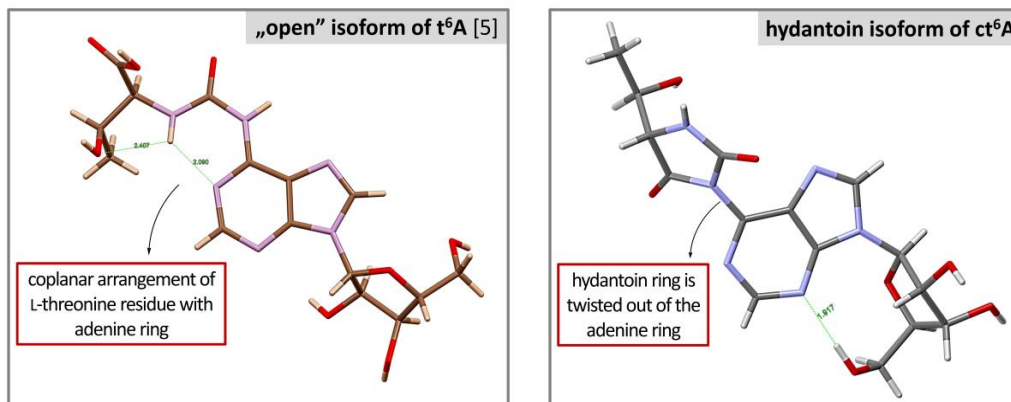


Fig. 2. Comparison of crystal structures of t6A and ct6A.

Reference

- [1] H. Grosjean, (2009) Nucleic Acids are not boring long polymers of only four types of nucleotides: A guided tour. In Grosjean, H. (ed.), DNA and RNA Modification Enzymes: Structure, Mechanism, Function and Evolution. Landes Bioscience, Austin, pp. 1–18..
- [2] Miyauchi, K., Kimura, S. and Suzuki, T. *Nat. Chem. Biol.*, **9**(2013)105
- [3] C. I. Hong, G. B. Chheda, S. P. Dutta, A. O'Grady-Curtis, G. L. Tritesch *J. Med. Chem.* **16**(1973) 139

CRYSTAL STRUCTURE WITH HIGH Z' . SUPRAMOLECULAR APPROACH OF CRYSTAL PACKING ANALYSIS

Jakub Wojciechowski

*Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology,
Żeromskiego 116, 90-914 Łódź*

An X-ray single crystal analysis of 2'-(4-Bromophenyl)-4'-hydroxy-4',5'-dihydro-3H-spiro[1-benzofuran-2,3'-thiophen]-3-one yielded an interesting result.[1] The structure packs in P1 space group with high Z' , with all eight molecules in asymmetric unit exhibiting no significant conformation differences (Figure 1).

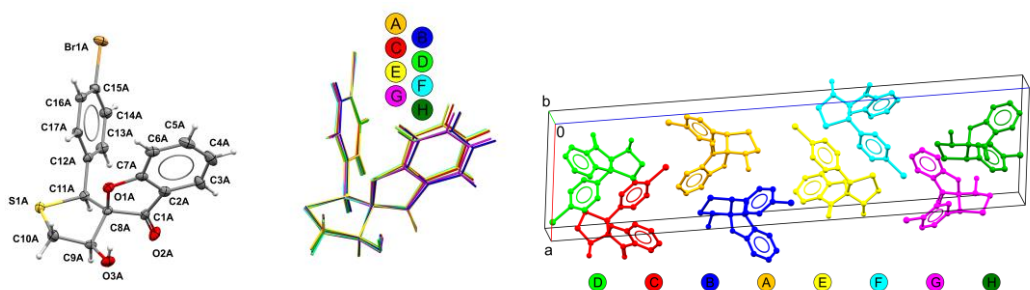


Fig. 1. A view of molecule A conformation with atoms numbering scheme, superposition of eight molecules of asymmetric unit and a crystal packing of investigate crystal.

A high Z' packing phenomenon, sometimes described as a crystallography oddity,[2] can be a key to understanding a solid state molecular packing, crystals forming and their properties.[3] Desiraju proposed an explanation of this problem with the crystal "on the way" idea that a higher Z' polymorph is a manifestation of incomplete or interrupted crystallization.[4] But this theory cannot explain all known cases.[5] A comprehensive review concerning $Z' > 1$ problems has been published in 2015.[6]

After the crystal solution carefully checked for missed symmetry and no conformation differences between molecules, a search of supramolecular arrangements was performed in hope of explaining this interesting crystal packing. The methodology implemented in CrystalExplorer program was used to confirm that all molecules are uniquely packed in the crystal. An analysis of fingerprints plots generated for each molecule can suggest the supramolecular assembly, which can explain a high Z' packing.

References

- [1] D. Kowalczyk, J. Wojciechowski, Ł. Albrecht, *Tetrahedron Lett.*, **57**, (2016) 2533
- [2] S. Aitipamula, G. R. Desiraju, M. Jaskólski, A. Nangia, R. Thaimattam, *CrystEngComm*, **5** (2003) 447.
- [3] J. W. Steed, *CrystEngComm*, **5**(2003)169.
- [4] G. R. Desiraju, *CrystEngComm*, **9**(2007)91.
- [5] K. M. Anderson, J. W. Steed, *CrystEngComm*, **9**(2007) 328.
- [6] K. M. Steed, J. W. Steed, *Chem. Rev.* **115**(2015) 2895.

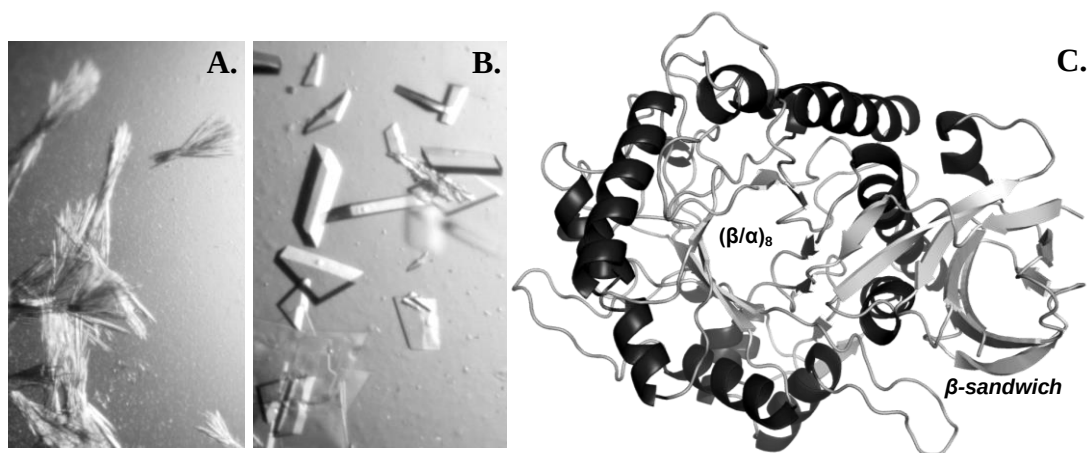
OTRZYMYWANIE, KRYSTALIZACJA I BADANIA STRUKTURALNE BIAŁKA GH30 Z *BACTEROIDES FRAGILIS*

Joanna Loch, Eliza Płowaś, Krzysztof Lewiński

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

Białka z rodziny hydrolaz glikozydowych (*Glycosyl Hydrolase*, GH) sklasyfikowane w 135 rodzin [1]. Do białek z rodziny 30 (GH30) należą występujące u bakterii i organizmów eukariotycznych enzymy wykazujące m.in. aktywność β -glukozylceramidazy (3.2.1.45), β -glukuronidazy (3.2.1.31), β -fukozydazy (3.2.1.38), endo- β -1,4-ksylanazy (3.2.1.8), β -glukozydazy (3.2.1.21), β -ksyloidazy (3.2.1.37) i inną [1-2].

Obecność genów, kodujących białka z rodziny GH30 odkryto u ponad tysiąca różnych organizmów, jednak dokładnie scharakteryzowanych pod względem struktury i funkcji zostało tylko kilka białek z tej grupy. Najlepiej poznanym enzymem GH30 jest ludzka β -glukozylceramidaza ze względu na jej związek z chorobą Gauchera [3].



Rys. 1. Kryształy Bf: (A) krystalizacja nastawiana po jednym dniu od oczyszczania białka, (B) krystalizacja nastawiana w dniu oczyszczania oraz (C) struktura białka Bf.

Choroba Gauchera (GD) zaliczana jest do tzw. lizosomalnych chorób spichrzeniowych i spowodowana jest defektem lizosomalnej β -glukoceramidazy (3.2.1.45). Jednym ze sposobów leczenia GD jest terapia farmakologicznymi *chaperonami* (PCT), które mają wspomagać prawidłowe fałdowanie uszkodzonego enzymu [4]. Nowe związki będące kandydatami do PCT zanim trafią do badań klinicznych muszą być testowane w laboratoriach. Najlepiej badać je z wykorzystaniem enzymów ludzkich, jednak ich produkcja jest zwykle kosztowna i skomplikowana, stąd próba zastąpienia tych białek enzymami prokariotycznymi, o niemal identycznej strukturze miejsca aktywnego.

Białko należące do rodziny GH30 (Bf) wykryte zostało również u *Bacteroides fragilis*, beztlenowej, Gram-ujemnej bakterii występującej w naturalnej florze jelitowej u człowieka. Funkcja fizjologiczna tego białka nie została dotychczas poznana, choć ze

względem na wysoką homologię struktury z ludzką β -glukoceramidazą, przypuszcza się, że może ono pełnić podobną rolę.

Białko Bf produkowano w komórkach *BL21(DE3)+RIL* i oczyszczano przy pomocy chromatografii powinowactwa na złożu Ni-NTA. Zaobserwowano, że Bf można produkować i oczyszczać z bardzo wysoka wydajnością sięgającą ponad 50 mg z 1L hodowli. Białko Bf krystalizowano techniką wiszącej kropli. Niskotemperaturowe (120 K) pomiary dyfraktometryczne wykonano dyfraktometrze *SuperNova (Rigaku Oxford Diffraction)* oraz na dyfraktometrze *Rigaku* w centrum *ECOTECH* (Lublin). Struktury rozwiązano metodą podstawienia molekularnego w programie *Phaser* oraz udokładano przy pomocy programów *Refmac5* i *Coot*.

Struktura Bf o symetrii I222 zawiera trzy cząsteczki białka w jednostce asymetrycznej. Każda z cząsteczek zbudowana jest z dwóch domen: baryłki typu $(\beta/\alpha)_8$ oraz 9-niciowej domeny typu β -sandwich, podobnej do tych spotykanych w strukturze przeciwciał (Rys. 1) [2]. W okolicach wejścia do baryłki zlokalizowano szereg cząsteczek krioprotektanta, można więc przypuszczać, że znajduje się tam potencjalne miejsce wiązania substratu. Prawdopodobna para katalityczna: Glu209 oraz Glu335, zlokalizowana jest głębiej we wnętrzu baryłki.

Przeprowadzone testy wykazały jednak, że Bf nie wykazuje aktywności enzymatycznej względem substratów typowych dla glukozydaz (p-nitrofenyl α - oraz β -D-glukopiranozyd) lub galaktozydaz (p-nitrofenyl α - oraz β -D-galaktopiranozyd), tak więc naturalna funkcja tego białka w tej chwili pozostaje nieznana. Zaobserwowano także, że Bf jest bardzo niestabilne, gdyż już po 12 godzinach przechowywania w 4°C ulega degradacji, co uniemożliwia jego krystalizację (Rys. 1), Bf nie może być też zamrażane bez dodatku odpowiedniego krioprotektanta, gdyż już po kilku godzinach w temperaturze -10°C ulega całkowitej denaturacji.

Nałożenie struktury ludzkiej β -glukozylceramidazy oraz białka Bf, ujawniło, że reszty katalityczne ludzkiej ceramidazy: Glu 235, Glu340, znajdują się niemal w identycznej pozycji i w podobnym otoczeniu, co Glu209 oraz Glu335 w białku Bf. Ze względu na tak znaczne podobieństwo obu białek oraz prostotę produkcji, Bf wydaje się być obiecującym modelem laboratoryjnym ludzkiej β -glukozylceramidazy. Jednak zanim białko Bf zostanie zastosowane jako odpowiednik ludzkiego enzymu, konieczne będzie ustalenie jego naturalnej funkcji, a następnie jego modyfikacja przy pomocy inżynierii genetycznej, tak aby Bf pod względem funkcjonalnym i strukturalnym jak najbardziej przypominało ludzką β -glukozylceramidazę.

Literatura

- [1] V. Lombard, H. Golaconda Ramulu, E. Drula, et al., *Nucleic Acids Res* **42** (2014) 490–D495, *Carbohydrate Active Enzymes database* (<http://www.cazy.org/>).
- [2] F. J. St John, J. M. González, E. Pozharski, *FEBS Letters* **584** (2010) 4435–4441.
- [3] R.L. Lieberman, *Enzyme Research* 2011 (2011), 1-15.
- [4] J.M. Benito, J.M. García Fernández, C. Ortiz Mellet, *Expert Opin Ther Pat.* **21**(2011) 885-903

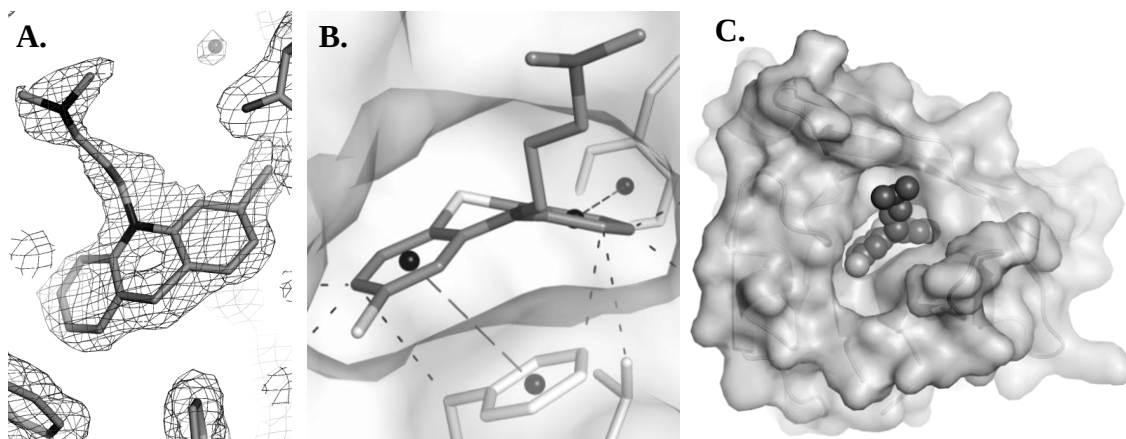
NOWE WARIANTY β -LAKTOGLOBULINY POSIADAJĄCE ZDOLNOŚĆ WIĄZANIA TRÓJCYKLICZNYCH LEKÓW ANTYDEPRESYJNYCH

**Joanna Loch¹, Piotr Bonarek², Agnieszka Polit², Magdalena Tworzydło²,
Katarzyna Milto², Ilona Szczepanik¹, Joanna Szydłowska¹, Krzysztof Lewiński¹**

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki,
Zespół Biokrystalografii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

²Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii,
Zakład Biochemii Fizycznej, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

Trójcykliczne leki antydepresyjne (TCA) używane są w leczeniu depresji, przewlekłego bólu, choroby afektywnej dwubiegunowej, zaburzeń obsesyjno-kompulsywnych, lęku oraz różnorodnych zaburzeń nastroju. Ze względu na specyfikę chorób, w leczeniu których są wykorzystywane, celowe przedawkowanie TCA jest jedną z najczęstszych przyczyn zatruc lekami [1]. Przyjęcie zbyt wysokiej dawki TCA zwykle objawia się zaburzeniami świadomości, śpiączką, tachykardią, hipertermią, drgawkami, a w skrajnych przypadkach także zatrzymaniem akcji serca [2].



Rys. 1. Częsteczka chloropromazyny (CLP) związana w β -baryłce jednego z nowych wariantów Blg.
(A) Mapa 2FoFc (1.00 σ) wokół cząsteczki CLP, (B) oddziaływania stabilizujące CLP w kieszeni wiążącej (C) cząsteczka Blg z CLP związaną w miejscu wiążącym.

Trójcykliczne leki antydepresyjne są silnie związane z białkami osocza (głównie z lipoproteinami oraz kwaśną glikoproteiną), dlatego obecnie nie opracowano skutecznego sposobu na ich szybką eliminację z organizmu. Podejmowane są próby leczenia zatruc TCA przy pomocy pozaustrojowych systemów oczyszczania osocza, wyposażonych, m. in. w system dializy albuminowej, jednak dializa taka nie działa wydajnie w przypadku silnie lipofilowych leków takich jak TCA. Z tego względu poszukuje się nowych białek, które mogłyby zostać zastosowane w systemach dializacyjnych, w celu poprawienia wydajności i efektywności leczenia.

β -Laktoglobulina (Blg) jest niewielkim białkiem należącym do rodziny lipokalin. Podobnie do innych białek z tej rodziny [3], Blg może zostać zmodyfikowana

poprzez wprowadzenie odpowiednich mutacji, co pozwoli na zwiększenie jej powinowactwa do wybranych leków.

Seria nowych wariantów Blg posiadających substytucje w rejonie miejsca wiążącego (pozycje: 39, 56, 58, 92 oraz 105, 107) została zaprojektowana, na podstawie analiz bioinformatycznych i wyników wcześniejszych badań wskazujących wpływ pojedynczych mutacji na stabilność i właściwości wiążące Blg.

Geny nowych wariantów Blg z wielokrotnymi substytucjami w rejonie miejsca wiążącego zostały otrzymane za pomocą ukierunkowanej mutagenazy (PCR) metodą *QuikChange*. Białka produkowane były w komórkach *Origami B(DE3)* i oczyszczane przy pomocy chromatografii jonowymiennej (*Fractogel TMAE S*) i sączenia molekularnego (*Sephadex G75*).

Nowe warianty Blg oraz ich kompleksy z ligandami krystalizowane były metodą dyfuzji przez fazę gazową, techniką wiszącej kropli. Niskotemperaturowe (120 K) pomiary dyfraktometryczne (1.54 Å) wykonywano na dyfraktoetrze *SuperNova (Rigaku Oxford Diffraction)* oraz na dyfraktoetrze *Rigaku* w centrum *ECOTECH* (Lublin). Struktury rozwiązano metodą podstawienia molekularnego w programie *Phaser* oraz udokładano przy pomocy programów *Refmac5* i *Coot*.

Otrzymane struktury krystaliczne (P3₂21, 1.9 - 2.3 Å) ujawniły, że poszczególne warianty laktoglobuliny, zawierające różną kombinację substytucji w rejonie miejsca wiążącego, zyskały zdolność do wiązania w β-baryłce leków takich jak: amitryptylina, chlorpromazyna (Rys.1) czy dezipramina. W zależności od wariantu białka, struktury TCA i jego orientacji w miejscu wiążącym, alifatyczny fragment leku, zawierający polarną grupą aminową jest skierowany do pętli EF lub CD. Najważniejsza część cząsteczki leku, na którą składa się układ trzech pierścieni, umiejscowiona jest w kieszeni wiążącej, której kształt został wyrzeźbiony tak, aby był komplementarny z rozmiarami i charakterystycznie zgiętą strukturą TCA. Cząsteczki leków wiążą się do białka głównie poprzez oddziaływania π - π *stacking* oraz niespecyficzne oddziaływania hydrofobowe (Rys. 1).

Literatura

- [1] E. A. Sandilands, D.N. Bateman, *Medicine*, **44** (2016) 76-79.
- [2] Ch. Yates et al., *Semin Dial*, **27** (2014) 381-389
- [3] A. Schiefner, A. Skerra, *Acc Chem Res*, **48** (2015) 976-985

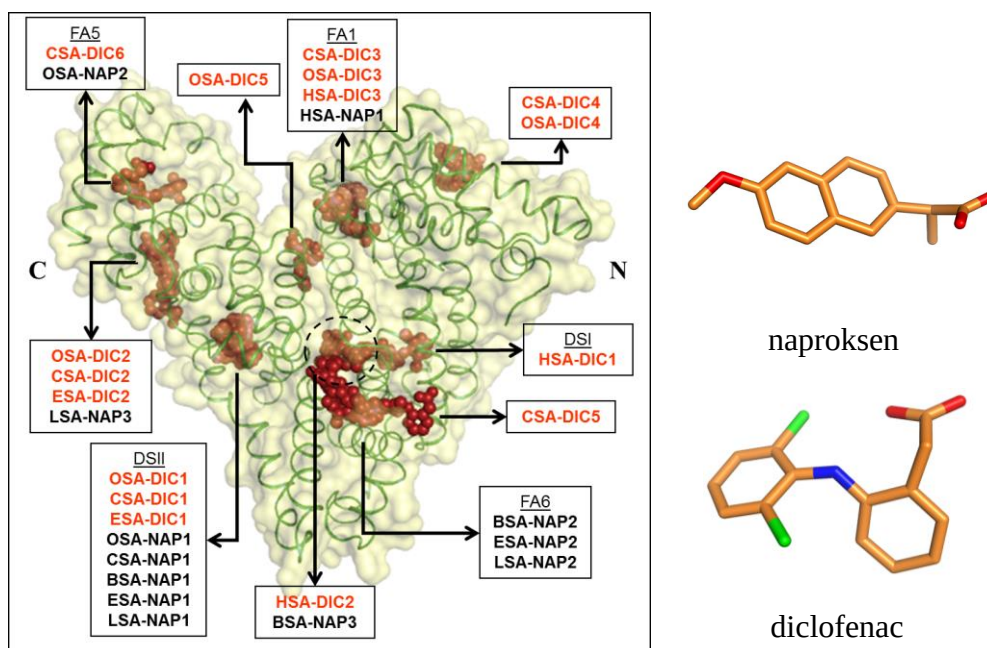
BADANIA STRUKTURALNE ODDZIAŁYWAŃ DIKLOFENAKU I NAPROKSENU Z SSACZYM SUROWICZYMI ALBUMINAMI

Julita Tałaj, Anna Bujacz

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

Diklofenak (DIC) oraz naproksen (NPS) są jednymi z najbardziej popularnych substancji zaliczanych do grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych. Te powszechnie stosowane związki chemiczne wykazują także właściwości przeciwbólowe i z tego powodu są z powodzeniem stosowane również w terapii wielu chorób związanych z bólem, jak np. artretyzm czy reumatyzm [1].

Albuminy surowicze transportują w krwioobiegu szeroką gamę substancji, m.in.: kwasy tłuszczowe, hormony, metabolity, toksyny oraz leki, a wśród nich DIC i NAP. Przedstawione badania strukturalne oddziaływania albumin z tymi dwoma przedstawicielami niesteroidowych leków przeciwzapalnych, omawiane są na podstawie struktur krystalicznych ich kompleksów.



Rys. 1. Miejsca wiążące diklofenak i naproksen w saczach albuminach surowiczych.

Dane dyfrakcyjne kompleksów: koziej (CSA), owczej (OSA), wołowej (BSA), końskiej (ESA), króliczej (LSA) były zarejestrowane na synchrotronach w Berlinie (BESSY) i Hamburgu (PETRA) do rozdzielczości 1.7-2.5Å. Każda z albumin, oprócz typowych miejsc wiążących leki DS1 i DS2, określonych na podstawie struktur HSA [2], posiada dodatkowe i unikalne miejsca wiążące dla tych dwóch omawianych terapeutyków. Częsteczka diklofenaku związana została w 6 miejscach przez CSA, w 5 przez OSA, w trzech przez HSA [3], natomiast ESA [4] związała dwie cząsteczki tego leku. Naproksen ma zdecydowanie mniejsze powinowactwo do albumin

A-10

niż diklofenak. LSA i BSA związały po 3 cząsteczki naproksenu, OSA i ESA po dwie, natomiast CSA, podobnie jak HSA [5] związały po jednej cząsteczce leku.

Analiza strukturalna kompleksów albumin z diklofenakiem i naproksenem pozwala uzyskać precyzyjne informacje na temat sposobu wiązania tych ligandów. Nawet niewielkie zmiany w sekwencji aminokwasów budujących kieszeń wiążącą, ich różne powierzchnie, wpływają na kontakty białko-ligand i ostatecznie decydują o jego obecności w kieszeni.

Badania zostały sfinansowane z grantu Narodowego Centrum Nauki 2013/11/B/ST5/

Literatura

- [1] K. D. Rainsford, *Subcell Biochem*, 42 (2007) 3-27
- [2] S. Curry, *Drug Metab Pharmacok.*, 24 (2009) 342-357.
- [3] B. Sekuła, A. Bujacz, *J. Med. Chem.* 59 (2016)82-9.
- [2] A. Bujacz, K. Zielinski, B. Sekula, *Proteins*, 82 (2014) 2199-2208.
- [4] Y. Zhang, P. Lee, S. Liang, Z. Zhou, X. Wu, F. Yang, H. Liang, (2015) *CBDD* 86: 1178-1184
- [5] S. Lejon, J.F. Cramer, P. Nordberg, *Acta Crystallogr F* (2008) 64:64–69.

PROFEN BINDING BY LEPORINE AND EQUINE SERUM ALBUMINS – THE STRUCTURAL INVESTIGATIONS

Kamil Zieliński, Bartosz Sekuła and Anna Bujacz

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

Serum albumin binds a vast array of chemically diverse exogenous and endogenous ligands resulting in their increased solubility in plasma [1]. The albumin binding is a very important factor that determines absorption, distribution, metabolism and excretion (ADME) properties of the drugs. Based on the high-resolution crystal structures of human serum albumin (HSA) in complexes with various molecules, there are two main binding pockets, namely drug site I and drug site II [2]. The first pocket is large and flexible where various ligands can bind, while the second site binds usually aromatic carboxylic acids with a negative group at one end of the molecule.

Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are one of the most commonly prescribed medications. Particularly, 2-arylpropionic acid derivatives (profens) constitute a widely used class of NSAIDs and represent a significant share of the pharmaceutical market. Profens block the activity of cyclooxygenase (COX), the enzyme responsible for the conversion of arachidonic acid to prostaglandin - PGH_2 . Several other prostaglandins (PGs) are produced from PGH_2 by different enzymes. PGs represent mediators in pain, inflammation and fever [3].

We have determined three crystal structures of two serum albumins with various profens. These are: leporine serum albumin (LSA) with ketoprofen (KET) and with suprofen (SUP), and equine serum albumin (ESA) with ibuprofen (IBU). The crystals of their complexes diffracted to: 1.93 Å for LSA-KET, 2.35 Å for LSA-SUP and 2.60 Å for ESA-IBU. In all three complexes the drug site II is occupied by each investigated ligand. LSA-KET crystal structure possesses one additional binding place for KET, in the fatty acid binding site 1 (FA1). In our previous studies we have found that another NSAID representative, naproxen, binds in the same FA1 pocket in bovine, leporine and equine serum albumins [4].

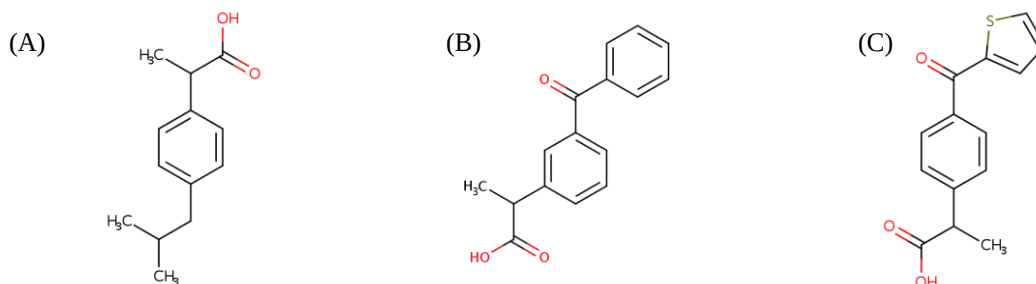


Figure 1. The structural formulas of ibuprofen (A), ketoprofen (B) and suprofen (C).

This work was supported from the National Science Centre by the grant 2013/11/B/ST5/02271.

Literature

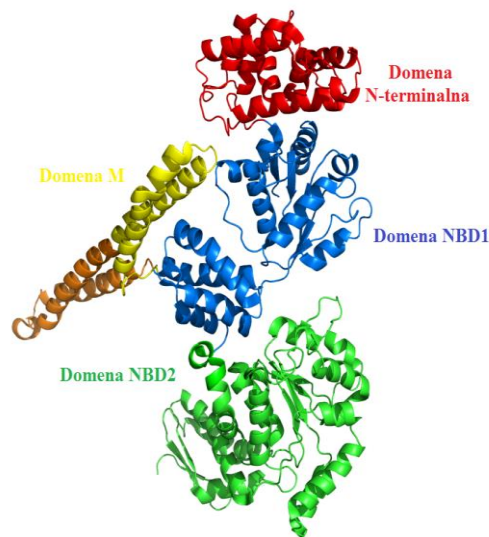
- [1] S. Curry, *Drug Metab Pharmacokinet.*, **24** (2009) 342.
- [2] G. Sudlow, D. Birkett, D. Wade, *Mol Pharmacol.*, **11** (1975) 824.
- [3] J. Frölich, *Trends Pharmacol Sci.*, **18** (1997) 30.
- [4] A. Bujacz, K. Zieliński, B. Sekuła, *Proteins*, **82** (2014) 2199.

EKSPRESJA, OCZYSZCZANIE I KRYSTALIZACJA BIAŁKA SZOKU CIEPLNEGO HSP104 ZE SKRÓCONĄ DOMENĄ M

Marta Szymczak, Marta Orlikowska, Grzegorz Bujacz

*Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności,
Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego, 91-867 Łódź*

Nieprawidłowy proces zwijania się łańcucha polipeptydowego w komórkach leży u podstaw szeregu chorób neurodegeneracyjnych. W walce z negatywnymi skutkami tego procesu kluczową rolę przypisuje się białkom szoku cieplnego (Hsp, ang. *Heat shock proteins*). Jest to grupa makrocząsteczek, których ekspresja gwałtownie wzrasta, gdy komórka zostaje narażona na działanie czynników stresowych. Drożdżowe białko Hsp104 oraz jego bakteryjny homolog białko ClpB to jak dotąd jedyne poznane białka, które we współpracy z rodziną Hsp70 powodują dysocjację agregatów białkowych [1]. Dodatkowo Hsp104 posiada zdolność rozkładu słabo zdefiniowanych fibryli amyloidowych. Z uwagi na fakt, że w przypadku obu białek tylko forma heksameryczna posiada aktywność dezagregacyjną podjęto próby rekonstrukcji modeli funkcjonalnych cząsteczek. W tym celu wykorzystano dane uzyskane dzięki kriomikroskopii elektronowej oraz rozwiązana wcześniej strukturę monomeru białka ClpB [2,3]. Ze względu na fakt, że uzyskane dotychczas modele białek nie są do końca spójne, to uzyskanie kryształów i rozwiązanie struktury krystalicznej Hsp104 pozwoliłoby na dokładne poznanie mechanizmu działania tej makromolekuły.



Rys. 1. Struktura krystaliczna monomeru białka ClpB [pdb: 1QVR]. Kolorem pomarańczowym zaznaczono odcietv fragment domeny M.

Badania prowadzone na białku pełnej długości nie doprowadziły do uzyskania struktury. Kryształy nie rozpraszały promieniowania rentgenowskiego. Dlatego podjęto próbę uzyskania białka, którego sekwencja aminokwasowa została skrócona o 50 aminokwasowy fragment elastycznej domeny M. Próby krystalizacyjne prowadzone były metodą dyfuzji par w układzie wiszącej kropli z zastosowaniem trzech niehydrolizowanych pochodnych ATP oraz dwóch specjalnie zaprojektowanych peptydów, użytych jako analogów substratu. W wyniku przeprowadzonych badań uzyskano różnorodne morfologicznie kryształy, których jakość zostanie sprawdzona podczas najbliższych pomiarów dyfrakcyjnych z zastosowaniem synchrotronowego źródła promieniowania.

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.

CRYSTAL STRUCTURE OF YTTRIUM COMPLEX WITH 2,4'-BIPYRIDINE

Lesław Sieroń, Anita Raducka, Agnieszka Czyłkowska

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

The single crystals of $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{bpy})_{2.5}\text{Cl}_3$ (where $\text{bpy}=2,4'$ -bipyridine) were synthesized by slow crystallization from mother solution after separation a solid complex with formula $\text{Y}(2,4'\text{-bpy})_{1.5}\text{Cl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A 3-D hydrogen-bonded structure of the chloride complex $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{bpy})_{2.5}\text{Cl}_3$ (where $\text{bpy} = 2,4'$ -bipyridine) has been characterized by single-crystal X-ray diffraction.

The compound crystallize in triclinic P-1 space group with $Z = 4$. In the crystal, the $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ cations are linked via $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}^-$ and $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds, forming two-dimensional networks propagating in the ab plane. These networks are linked via $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds to two or three bipyridine molecules from each $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ cation (Fig. 1).

The coordination polyhedra of cations can be described as bicapped dodecahedron and characterized by Y–O distances in the range of 2.321 to 2.389 Å.

Bpy molecules form a parallel displaced stacking arrangement with an average distance of 3.5 Å. Dihedral angles between pyridine rings in bpy molecules range from 2.9 to 22.7°.

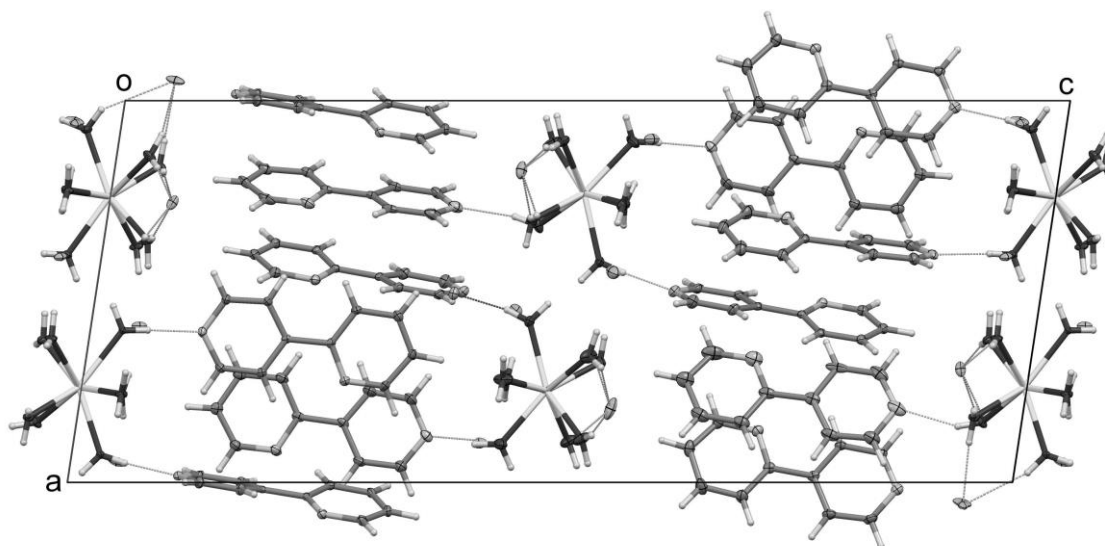


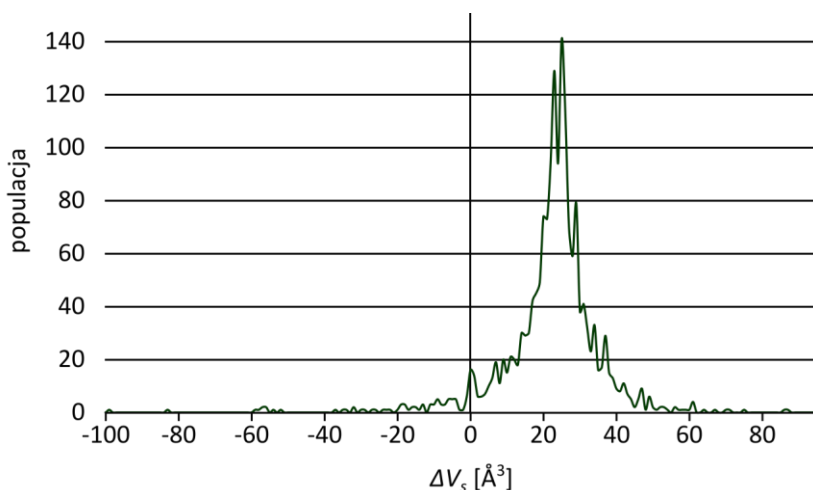
Fig. 1. Section of the crystal structure of $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{bpy})_{2.5}\text{Cl}_3$ showing hydrogen bonding interactions between bpy molecules, $[\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$ cations, and Cl^- anions.

OBJĘTOŚCI CZĄSTECZEK ROZPUSZCZALNIKÓW W KRYSTAŁACH SOLWATÓW

Michał Kaźmierczak, Andrzej Katrusiak

*Wydział Chemii Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań
kax@amu.edu.pl*

Każda z cząsteczek tworzących kryształ ma swój wkład do objętości komórki elementarnej. Wartość ta nie jest równoważna objętości cząsteczki, dlatego wyznaczenie tej wartości nie może opierać się na analizie izolowanej cząsteczki. Możliwe jest natomiast dzięki porównaniu modeli struktur związków chemicznych dla których określone są struktury solwatów i ansolwatów. Dzięki analizie modeli zdeponowanych w Bazie Danych Strukturalnych Cambridge (Cambridge Structural Database)¹ określono objętości komórki elementarnej przypadającej na jedną cząsteczkę rozpuszczalnika ΔV_s .² Rozkłady populacji uzyskanych dla najpopularniejszych rozpuszczalników mają wyraźnie unimodalny charakter. Na rysunku 1. przedstawiono rozkład ΔV_s dla najczęstszego rodzaju solwatu – hydratu.



Rys. 1. Rozkład populacji ΔV_s dla par hydrat-anhydryt. Szerokość przedziałów wynosi 1 Å^3 .

Otrzymane dane mogą być wykorzystane w walidacji modeli struktur, ułatwiać ich określenie, a także być punktem wyjścia w inżynierii kryształów solwatów oraz szkieletów nieorganiczno-organicznych.

Literatura

- [1] Allen, F. H. The Cambridge Structural Database: A Quarter of a Million Crystal Structures and Rising. *Acta Crystallogr. B* **2002**, 58 (3), 380–388.
- [2] Marciniak, J.; Kaźmierczak, M.; Rajewski, K. W.; Katrusiak, A. Volume and Pressure Effects for Solvation: The Case Study on Polymorphs of Neat Triiodoimidazole Replaced by Its Solvate. *Cryst. Growth Des.* **2016**.

MAGNESIUM AND CALCIUM PICOLINATES. THE HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS

Grzegorz Świderski¹, Sławomir Wojtulewski²

¹*Division of Chemistry, Bialystok University of Technology,
Zamenhofa 29, 15-435 Bialystok, Poland*

²*Institute of Chemistry, University of Bialystok, K. Ciolkowskiego 1K, 15-245 Bialystok, Poland*

Picolinic acid (2-pyridine carboxylic acid) is a biologically important compound.[1,2] Its alkali metal complexes were also widely investigated with spectroscopic methods.[3,4] The crystals of magnesium and calcium picolates were obtained, nonetheless the former is well known[5], but the latter was elusive until now. Presented studies reveals the crystal structures of both. X-Ray diffraction data were collected at 100K and crystal structures were solved and refined.[6-8] The Hirshfeld surface analysis [9] applied here support the crystal structure investigation with crucial information about interactions within.

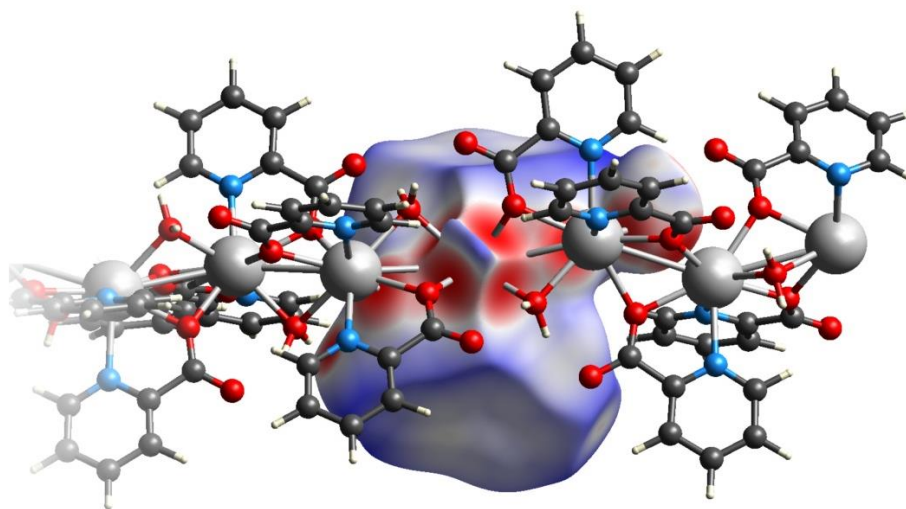


Fig. 1. Hirshfeld surface of the main motif of the calcium picolinate crystal structure.

Acknowledgements

The equipment in the Center of Synthesis and Analysis BioNanoTechno of University of Bialystok was funded by EU, project no: POPW.01.03.00-20-004/11.

References

- [1] A. Mittal and R. Dabur, *Alcohol Alcoholism* 2015, **50**, 271.
- [2] K.Christensen, S. Janelidze, F. Ventorp and L. Brundin, *Int J Neuropsychoph* 2014, **17**, 59.
- [3] G. Swiderski, M. Kalinowska, S. Wojtulewski, W. Lewandowski, *Spectrochim Acta A* 2006, **64**, 24.
- [4] W. Lewandowski, G. Swiderski, R. Swislocka, S. Wojtulewski, and P. Koczon, *J Phys Org Chem* 2005, **18**, 918.
- [5] J.P. Deloume, H. Loiseleu and G.Thomas, *Acta Crystallogr B* 1973, **B 29**, 668.
- [6] L. J.Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *Acta Crystallogr A* 2015, **71**, 59.
- [7] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography* 2009, **42**, 339.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A* 2008, **64**, 112.
- [9] M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *Crystengcomm* 2009, **11**(1), 19.

STRUCTURAL STUDIES ON CO-CRYSTAL HYDRATE OF PYRAZINE-2,3-DICARBOXYLIC ACID WITH PYRIDINE-4-CARBOXYLIC ACID

Barbara Bankiewicz, Sławomir Wojtulewski

*Institute of Chemistry, University of Białystok, K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok,
Poland*

Pyrazine-2,3-dicarboxylic acid (PZ23DCA) have been shown to exhibit antimicrobial activity.[1] Moreover, its anions are in the mainstream of current investigations of coordination and supramolecular chemistry due to the luminescent properties.[2,3]

Co-crystal of PZ23DCA and pyridine-4-carboxylic acid (PD4CA) was obtained. X-Ray diffraction data were collected at 100K and the crystal structures were solved and refined. [4-6] The crystal is a hydrate and the water molecules plays a crucial role in the molecular arrangement (Fig.1). Presented studies are based on the Hirshfeld surface analysis[7] which provide information about the non-covalent interactions in crystal structures. The supramolecular synthons were defined and described in terms of quantum-chemical calculations (DFT).

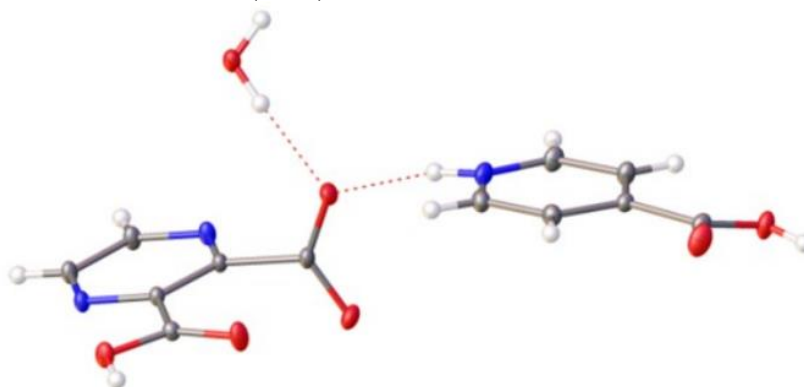


Fig. 1. The asymmetric unit in co-crystal.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Polish Ministry of Science and High Education, project no. BMN UwB 2015/16.

The equipment in the Center of Synthesis and Analysis BioNanoTechno of University of Białystok was funded by EU, project no: POPW.01.03.00-20-004/11.

References

- [1] T. J. Beaula, A. Packiavathi, D. Manimaran, I. H. Joe, V. K. Rastogi and V. B. Jothy, *Spectrochim Acta A* 2015, **138**, 723.
- [2] K. Yang, J. H. Luo and Z. H. Liu, *Inorg Chim Acta* 2012, **391**, 206.
- [3] L. R. Yang, S. Song, W. Zhang, H. M. Zhang, Z. W. Bu and T. G. Ren, *Synthetic Met* 2011, **161**, 647.
- [4] L. J. Bourhis, O. V. Dolomanov, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *Acta Crystallogr A* 2015, **71**, 59.
- [5] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *Journal of Applied Crystallography* 2009, **42**, 339.
- [6] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr A* 2008, **64**, 112.
- [7] M. A. Spackman and D. Jayatilaka, *CrystEngComm* 2009, **11**(1), 19.

10,11-DIDEHYDROQUININE – SIMPLEST, CHIRAL ORGANOGELATOR WITH DOUBLE HELICAL STRUCTURE

Kinga Roszak, Monika Piasecka, Andrzej Katrusiak and Karol Kacprzak

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

10,11-Didehydroquinine (DDQn), derivative of quinine, is a simple, low molecular weight gelator forming stable, chiral organogels composed of unique double-helix fibers. To the best of our best knowledge, this is the first Cinchona alkaloid gelator. A novel gelation mechanism involves a hydrogen bonding network formed by an acidic alkyne proton of the Cinchona gelator and the carbonyl group of ethyl acetate used as a solvent.

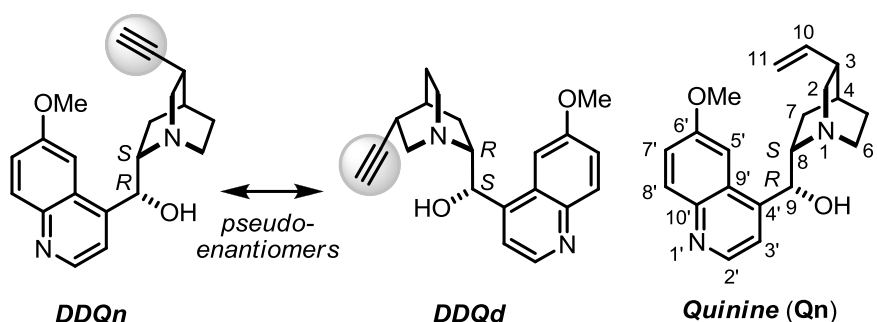


Fig. 1 Structural formulas of 10,11-didehydroquinine (DDQn) and its pseudoenantiomeric 10,11-didehydroquinidine (DDQd) form, and parent quinine (Qn) with the common numbering of atoms.

Despite the similar molecular structures of DDQn and DDQd, their different absolute configuration at C8 and C9 (Fig. 1) drastically changes the molecular aggregation. In DDQd molecules are OH $\cdots$ N1 bonded into single-strand helices. In DDQn molecules are OH $\cdots$ N2 bonded into double-strand helices along direction [100].

Single crystal X-ray data of 10,11-didehydroquinine and 10,11-didehydroquinidine were measured on an Oxford Diffraction SuperNova diffractometer. The crystal DDQn is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, $a=6.0461(4)$ Å, $b=27.8882(19)$ Å, $c=31.178(2)$ Å. The crystal DDQd is orthorhombic too, space group $P2_12_12_1$, $a=6.05870(10)$ Å, $b=19.2492(5)$ Å, $c=22.2824(7)$ Å.

COMPARISON OF UREA AND THIOUREA

Kinga Roszak, Hanna Tomkowiak, Andrzej Katrusiak

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

Urea, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, and thiourea, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, are used for the production of fertilizers, pharmaceuticals, insecticides, dyes, plant protection agents, pesticides, corrosion inhibitors, fungicides and as a component explosives.

The single crystals of both compounds have been in situ grown from aqueous solution in a diamond-anvil cell [1]. Urea and thiourea have been intensely studied at normal conditions and in the function of temperature and pressure.

For urea no hydrates have been obtained of $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ crystallized at high pressure of aqueous solution. High pressure induced two phase (I – III at 0.48 GPa, III – IV at 2.80 GPa) transition between three different phases: I (tetragonal space group $P\bar{4}2_1m$), III (orthorhombic space group $P2_12_12_1$) and IV (orthorhombic space group $P2_12_12$) [2].

Despite the fact that only neat $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ is obtained from aqueous solution at normal conditions (space group $Pnma$, orthorhombic system), pressure of 0.60 GPa induces the crystallization of $(\text{NH}_2)_2\text{CS}\cdot\text{H}_2\text{O}$, which could be isothermally compressed to 1.20 GPa. However, any crystallization above 1.20 GPa, involving heating the sample, resulted in the formation of phase VI of neat thiourea. At 0.70 GPa and 0.95 GPa new hydrate, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, is formed. [3].

References

- [1] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.*, **45** (1974) 290-294.
- [2] A. Olejniczak, K. Ostrowska, A. Katrusiak, *J. Phys. Chem C*, **113** (2009) 15761-15767.
- [3] H. Tomkowiak, A. Olejniczak, A. Katrusiak, *Cryst. Growth Des.*, **13** (2013) 121-125.

COMPRESSIBILITY OF 2-MERCAPTOBENZIMIDAZOLE

Hanna Tomkowiak

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

2-Mercaptobenzimidazole, (MBi), is used as an inhibitor of corrosion of metals, owing to its ability to coordination and formation of a protective layer on the metal surface.

Single crystals of MBi have been *in situ* grown in a Merrill-Bassett diamond-anvil cell (DAC) [1] and the structures were determined by X-ray diffraction. The crystal structure of this compound was determined for the first time in 1976 [2]. High-pressure crystallizations at isochoric conditions from methanol solution lead to the unsolvated crystals (Fig. 1) 2-Mercaptobenzimidazole crystallizes in monoclinic space group $P2_1/m$ up to 2.5 GPa and it's the same phase as that obtained at ambient conditions. In all crystal structures molecular packing is governed by $\text{NH}\cdots\text{S}$ hydrogen bonds.

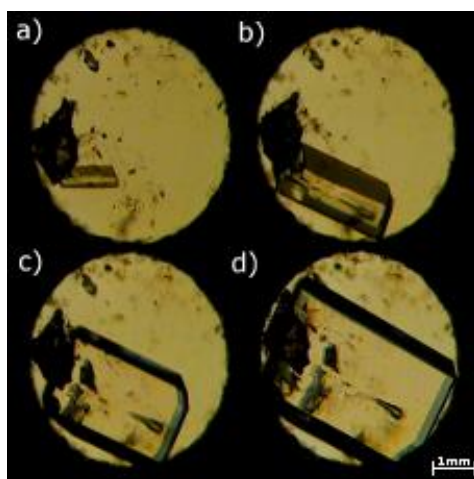


Figure 1. Stages of isochoric growth of MBi at 1.30 GPa: (a) one seed at 423 K; (b) at 393 K; (c) at 323 K; and (d) single crystal of MBi at 296 K/ 1.30 GPa.

References

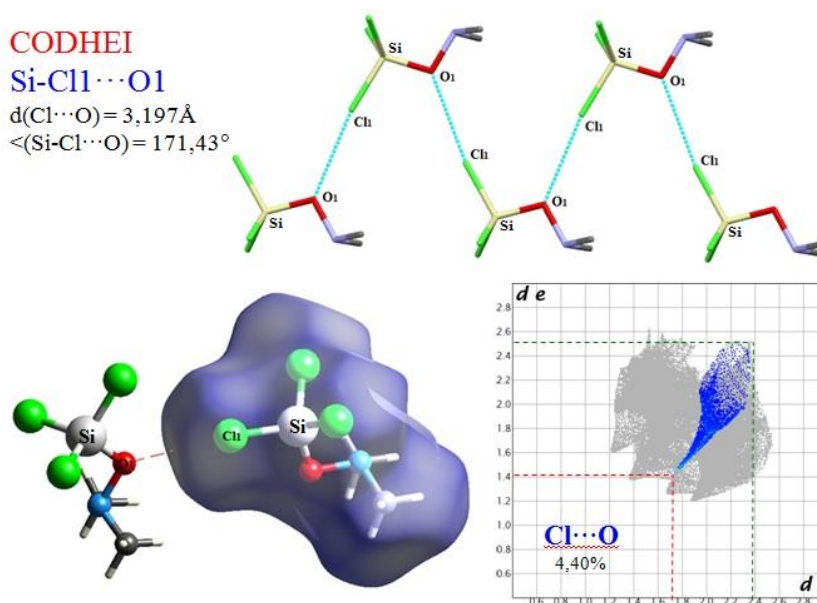
- [1] Merrill L.; Bassett W. A. *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290-294.
- [2] Hendricks, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **50** (1928) 2455–2464.

WIĄZANIE HALOGENOWE W STRUKTURACH KRYSTALICZNYCH ZWIĄZKÓW KRZEMU, GERMANU, ARSENU I SELENU

Kinga Wzgarda-Raj, Agnieszka Rybarczyk-Pirek, Marcin Palusiak

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

Celem pracy było zbadanie występowania i właściwości wiązania halogenowego typu $R-X\cdots Y$, gdzie R: Si, Ge, As, Se; X: Cl, Br, I; Y: O, N, Cl, Br, I, w strukturach krystalicznych związków krzemu, germanu, arsenu i seleniu. Dokonano przeszukania krystalograficznej bazy danych CSD [1] w celu opisu parametrów geometrycznych badanych oddziaływań. Dodatkowo została przeprowadzona analiza powierzchni Hirshfelda [2] znalezionych struktur krystalicznych. Dane eksperymentalne zestawiono z wynikami badań przeprowadzonych metodami teoretycznej chemii kwantowej. Optymalizacja wybranych układów modelowych z zastosowaniem funkcjonału ω B97XD/aug-cc-pVTZ oraz zastosowanie metod QTAIM [3] i NBO [4] pozwoliły na szczegółowy opis parametrów charakteryzujących badane wiązanie halogenowe.



Rys. 1. Przykładowa struktura krystaliczna z analizowanym wiązaniem halogenowym.

Literatura

- [1] F.H. Allen, *Acta Crystallographica., Section B*, B58 (2002) 380.
- [2] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *Cryst. Eng. Comm.*, 11 (2009) 19-32.
- [3] R.F.W. Bader „*Atoms in Molecules: A Quantum Theory*”, Oxford University Press, 1994, USA.
- [4] F. Weinhold, C.R. Landis „*Valency and Bonding-A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*”, Cambridge University Press, 2005, UK.

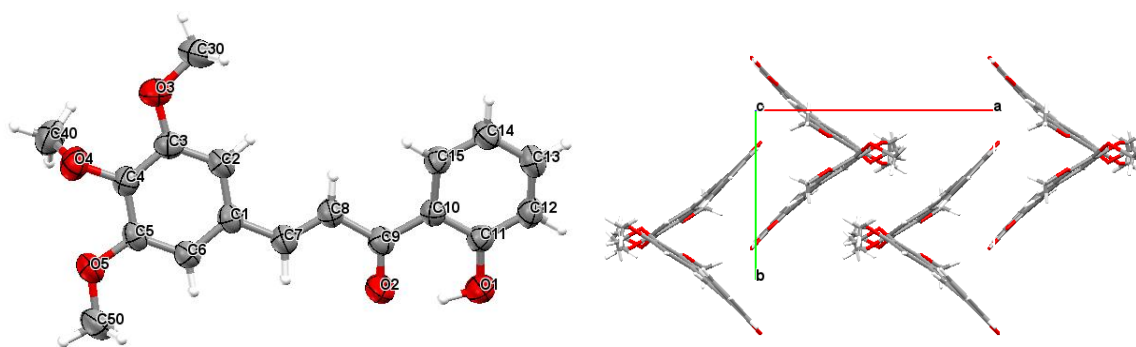
BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH 2'-HYDROKSYPHALKONU

Magdalena Pruska,¹ Mariusz Zapadka,² Bogumiła Kupcewicz,²
Magdalena Małecka¹

¹Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej,
ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

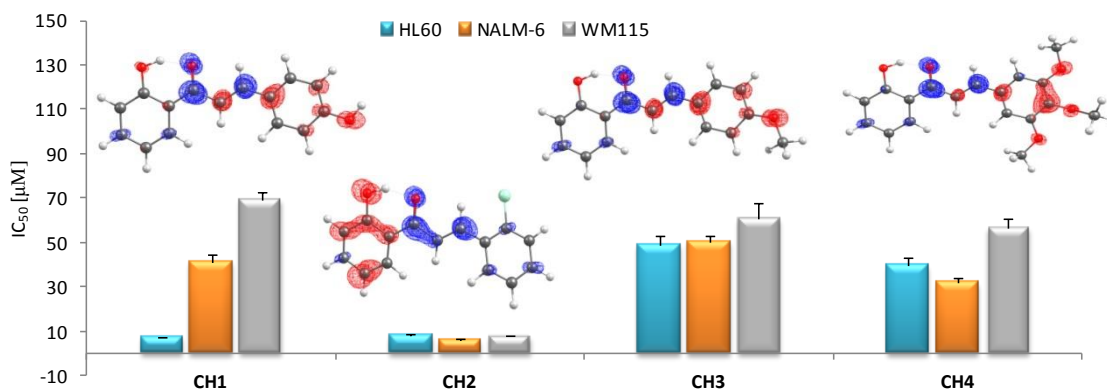
²Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii
Nieorganicznej i Analitycznej, ul. Jurasza 2, 85-089 Bydgoszcz

Prezentowane badania dotyczą struktur krystalicznych czterech pochodnych 2'-hydroksyphalkonu o interesujących właściwościach fluorescencyjnych, jak szerokopasmowa emisja i biała fluorescencja [1] i biologicznych [2].



Rys. 1. Struktura krystaliczna **CH4** wraz z upakowaniem w komórce elementarnej

W celu znalezienia cech strukturalnych chalconów związanych z ich aktywnością biologiczną wykorzystano (i) energie orbitali HOMO i LUMO, globalne indeksy reaktywności (elektrofilowość, miękkość oraz potencjał chemiczny), (ii) analizę powierzchni Hirshfelda i słabe oddziaływania międzycząsteczkowe.



Rys. 2. Cytotoksyczność ($IC_{50} \pm SD$, μM) badanych chalconów względem komórek nowotworowych oraz redystrybucja gęstości elektronowej ($|\Psi_{LUMO}|^2 - |\Psi_{HOMO}|^2$)

Literatura

- [1] M. Jagadeesh, et al. *Spectrochim. Acta.* **2015**, 150, 557-564.
- [2] B. Kupcewicz, A. A. Jarzęcki, M. Małecka, U. Krajewska, M. Rozalski. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24, 4260-4265

BEHAVIOUR OF γ -CYCLODEXTRIN BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORK CRYSTALS

Ewa Patyk-Kaźmierczak, Andrzej Katrusiak

*Department of Materials Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b
61-614 Poznań, Poland*

Cyclodextrins are easily accessible organic compounds, widely used for drugs encapsulation. Lately, γ -cyclodextrin molecules were used for the synthesis of a new group of metal-organic frameworks (γ -CD-MOF)[1], allowing new ways of their implementation. Just as other sugars, they pose multiple hydrogen donors and acceptors that create extensive hydrogen-bond network. Previous studies of simple carbohydrates[2-4] and cyclodextrins[5] have shown how experimental conditions can influence crystal packing, H-bonding pattern and properties of their crystals. γ -CD-MOF Crystals were investigated at high-pressure in order to determine their pressure behaviour and stability.

Single crystals of the γ -CD-MOF were obtained at ambient conditions from a saturated water solution by a methanol vapour diffusion method. Such crystals were either sealed in the glass capillary filled with mother liquid and measured at ambient conditions or were recrystallized in situ at high pressure. For this purpose the Merrill-Bassett diamond–anvil cell [6] (DAC) was used. A small ruby chip was placed inside the DAC to measure the pressure. All sample crystals were measured with 4-circle diffractometer and either X-ray or synchrotron radiation.

Our results not only provide new structural information about γ -CD-MOF crystals but also illustrate how experimental conditions influence the quality of diffraction data collected for such complex crystal structures.

Acknowledgements

We are grateful to Diamond Light Source Ltd., Dr. David Allan and Dr. Mark Warren for their help with synchrotron experiments.

This research is a part of Preludium Programme No 2015/17/N/ST5/01927, founded by the National Science Centre, Poland.

Ms. Ewa Patyk-Kaźmierczak is a beneficiary of the START scholarship granted by the Foundation for Polish Science.

References

- [1] R.A. Smaldone, R.S. Forgan, H. Furukawa, J.J. Gassensmith, A.M.Z. Slawin, O.M. Yaghi, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 8630.
- [2] E. Patyk, J. Skumiel, M. Podsiadło, A. Katrusiak, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 2146.
- [3] E. Patyk, A. Katrusiak, *Chem. Sci.*, **6** (2015) 1991.
- [4] E. Patyk, A. Jenczak, A. Katrusiak, *Phys Chem Chem Phys*, **18** (2016) 11474.
- [5] R. Granero-García, F.J. Lahoz, C. Paulmann, S. Saouane, F.P.A. Fabbiani, *CrystEngComm* **14** (2012) 8664.
- [6] L. Merrill, W.A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290.

HIDDEN PHASE OF 6-CHLORO-4,4,5,7-TETRAMETHYLDIHYDROCOUMARIN

Ida Bukalska, Kacper Rajewski, Andrzej Katrusiak

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

6-Chloro-4,4,5,7-tetramethyldihydrocoumarine at ambient pressure crystallize in monoclinic space group $P2_1/c$ $Z'=4$ [1]. In this structure in two out of four symmetry independent molecules (C and D) are disordered due to their C3 atoms stretched out to the opposite sides of the lactone rings. Increasing pressure up to 1.6 GPa without the isochoric *in situ* recrystallization did not reveal high-pressure phase transition. However recrystallization using diamond-anvil cell (DAC) [2] above 0.7 GPa exposed hidden triclinic $P\bar{1}$ β phase with Z' reduced to 2. Compressibility of new high-pressure phase was measured up to 2.85 GPa. We analyzed $\text{CH}\cdots\text{O}$ interactions and angle between aromatic rings in both phases. What is more with increasing pressure ordering the crystal structures of 6-chloro-4,4,5,7-tetramethyldihydrocoumarine can be observe.

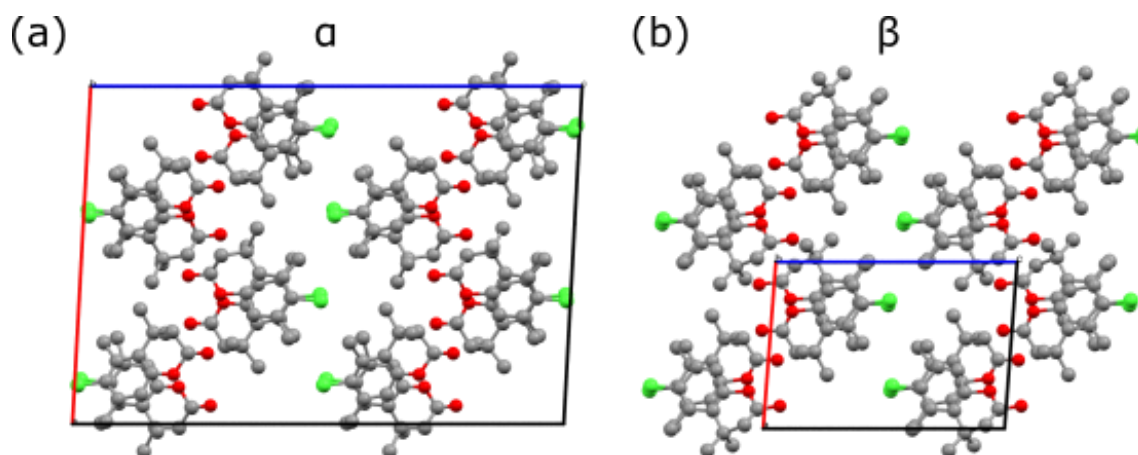


Figure 1 Crystal lattices of phase (a) α and (b) β of 6-Chloro-4,4,5,7-tetramethyldihydrocoumarine. Phase β is expanded for better comparison.

References

- [1] Katrusiak, A. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* 1989, **45** (2), 275–278.
- [2] Merrill, L.; Bassett, W. A. *Review of Scientific Instruments*, **45** (1974) 290-294.

INFLUENCE OF DIFFERENT SOLVENTS ON THE COMPRESSIBILITY OF NONCOVALENT POROUS MATERIAL AT HIGH-PRESSURE

Karolina Fercz, Kacper W. Rajewski, Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-649 Poznań, Poland, fercz.karolina@gmail.com

Nowadays porous materials, due to their wide applications such as gas sorption [1], catalysis [2] attracts a great interest of scientists. Years of studies gave us plenty of information how to design specific polymeric structures i.e.g. metal organic frameworks (MOF's), covalent organic frameworks (COF's), zeolites and porous coordination polymers (PCP's). Noncovalent porous materials (NPM's) have specific crystal structure and distinct from all of the above polymeric systems. Structure of NPM's is held together by weak noncovalent crystal-packing forces giving us ability to tune the functionality and shape of voids inside crystal structure.

We investigated the influence of different solvents on the compressibility of NPM [3] called WUT-Ni [Fig. 1] at high-pressure. At ambient pressure it crystallize in cubic space group $Fd-3$. Firstly we loaded diamond-anvill cell (DAC) with monocrystal of our sample and measured compressibility of crystal lattice for two different hydrostatic mediums (paraffin oil and isopropanol). No phase transition or negative area compressibility effects was observed until 3.5 GPa. Yet there is a clearly visible change of crystal lattice parameters for isopropanol due to accepting solvent molecules as a guest inside solvent accessible voids.

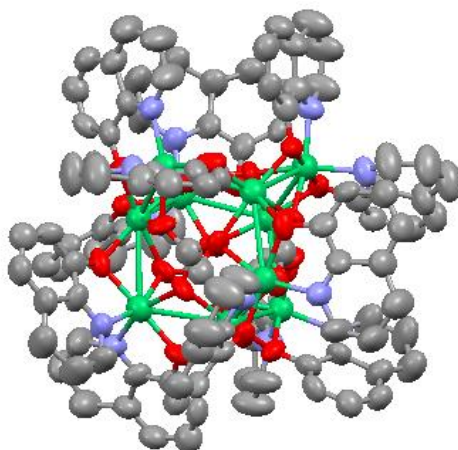


Fig. 1 Molecule of WUT-Ni. Hydrogen atoms were omitted for better clearance.

References

- [1] Sumida K., Long J. R., Chem. Rev. **2012**, 112, 724 – 781,
- [2] Slater A., Cooper A., Science, **2015**, 348, 988-1000,
- [3] Sokołowski K., Janusz Lewinski, Angew. Chem. Int. Ed. **2013**, 52, 13414 –13418.

DISAPPEARING POLYMORPHS OF 2,4,5-TRIIODOIMIDAZOLE

Kacper W. Rajewski, Andrzej Katrusiak

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

Phase α of triiodoimidazole (tIIm) crystallize in $P2_1/c$ space group where only one $I\cdots I$ contact between $NH\cdots N$ bonded chains is formed for three symmetry-independent molecules [1]. Our present study was aimed at obtaining a new form of tIIm similar to those of isostructural tClIm and tBrIm, as well as at exploring the surprisingly small contribution of $I\cdots I$ interactions to the cohesion forces in tIIm, contrasting with many $X\cdots X$ interactions in tClIm and in tBrIm. In order to obtain new forms of tIIm we have compressed the crystals grown at ambient conditions. Above 1.9 GPa it isostructurally transforms into phase β . Due to lack of sample we have repeated synthesis of triiodoimidazole using the same procedure as before and a new crystal form of phase γ with $Z'=4$ was obtained and phase α disappeared. The phenomenon of disappearing polymorphs is well described in literature [2]. However it is exceptionally unique that the phase transition has been revealed for the disappearing polymorphs and as a consequence both polymorphs α and β disappeared. Stability of all tIIm phases has been analyzed based on competition between halogen and hydrogen bonds and the amount and types of $I\cdots I$ interactions [3,4] present in crystal structures.

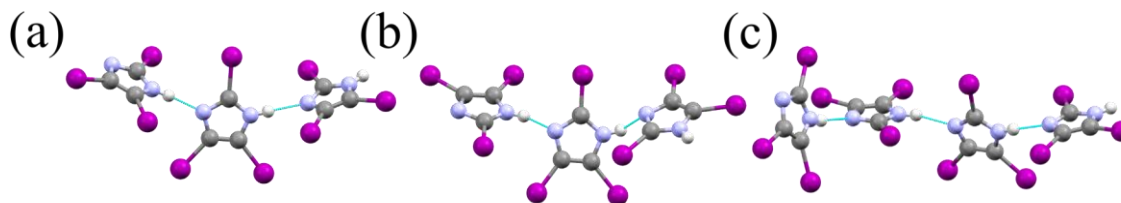


Figure 1. Z' independent $NH\cdots N$ bond chains in 2,4,5-triiodoimidazole polymorphs α , β and γ

Literatura

- [1] Andrzejewski, M.; Marciniak, J; Rajewski, K. W.; Katrusiak, A. Cryst. Growth Des., 2015, 15 (4), 1658-1665.
- [2] Dunitz, J. D.; Bernstein, J. Angew. Chemie Int. Ed. 2015, 54 (24), 6972-6993.
- [3] Metrangolo, P.; Resnati, G. IUCrJ 2013, 1 (1), 5-7.
- [4] Mukherjee, A.; Tothadi, S.; Desiraju, G. R. Acc. Chem. Res. 2014, 47 (8), 2514-2524..

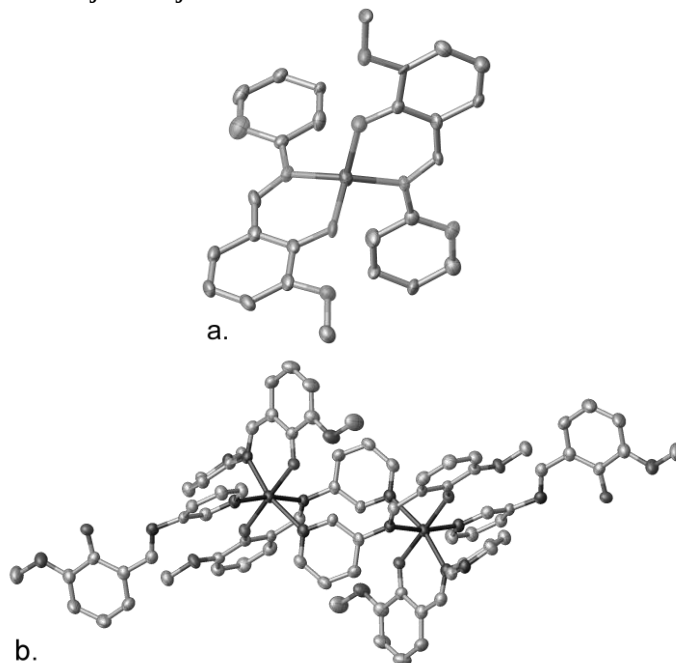
WPŁYW WARUNKÓW SYNTEZY NA STRUKTURĘ MOLEKULARNĄ KOMPLEKSÓW CYNKU NA PRZYKŁADZIE O-WANILINY I 3-AMINOPIRYDINY JAKO SUBSTRATÓW

Agnieszka Mielcarek, Anna Dołęga

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

Reakcja otrzymywania imin została po raz pierwszy zaproponowana w 1864 r. przez niemieckiego chemika Hugo Schiffa [1]. Klasyczna kondensacja Schiffa pomiędzy związkiem karbonylowym i aminą zachodzi według dobrze poznanego mechanizmu reakcji, w którym każdy etap jest odwracalny, zaś osiągnięte wydajności są wysokie [2]. Kompleksy metali grup przejściowych z zasadami Schiffa jako ligandami wykazują ciekawe właściwości katalityczne [3-5], fotochromowe, termochromowe [6] oraz aktywność biologiczną, w tym przeciwdrobnoustrojową (przeciwbakteryjną, przeciwgrzybową, przeciwwirusową, przeciwmalaryczną) [7] czy przeciwnowotworową [8].

Synteza kompleksów metali, które zawierają związek iminowy jako ligand lub jeden z ligandów, może być przeprowadzona dwojako. Pierwsze podejście syntetyczne polega na reakcji powstającej z aminy i związku karbonylowego *in situ* zasady Schiffa z solą metalu. W drugim podejściu do syntezy kompleksu używana jest sól metalu oraz przygotowana w osobnej reakcji zasada Schiffa.



Rys. 1. Struktury molekularne kompleksów cynku z OV3AP: a. Zn3APOV, b. ZnOV3AP. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości. Elipsoidy drgań termicznych 50%.

Oba rodzaje syntezy zostały zastosowane do otrzymania kompleksów cynku z (Z)-2-metoksy-6-(3-pyridyliminometyl)-fenolem (OV3AP). W reakcji o-waniliny, 3-aminopirydyny oraz dwuwodnego octanu cynku otrzymany produkt (Zn3APOV) ma charakter molekularnego związku kompleksowego. Zastosowanie w syntezie otrzymanego w osobnej reakcji OV3AP z tą samą solą cynkową prowadzi do utworzenia się kompleksowego polimeru koordynacyjnego (ZnOV3AP).

Literatura

- [1] H. Schiff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **131** (1864) 118–119.
- [2] N. E. Borisova, M. D. Reshetova, Y. A. Ustynyuk, *Chem. Rev.* **107** (2007) 46.
- [3] A. M. El-Hendawy, A. H. Alkubaisi, A. El-Ghany El-Kourashy, M. M. Shanab, *Polyhedron* **12** (1993) 2343.
- [4] M. G. Bhowon, H. Li Kam Wah, R. Narain, *Polyhedron* **18** (1998) 341.
- [5] J. Gao, F. R. Woolley, R. A. Zingaro, *Org. Biomol. Chem.* **3** (2005) 2126.
- [6] N. Galić, Z. Cimerman, V. Tomišić, *Spectrochim. Acta A* **71** (2008) 1274.
- [7] C. M. da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. B. Martins, A. de Fatima, *JARE* **2** (2011) 1-8
- [8] M. Wang, L.F. Wang, Y.Z. Li, Q.X. Li, Z.D. Xu, D.Q. Qu, *Transition Met. Chem.* **26** (2001) 307.

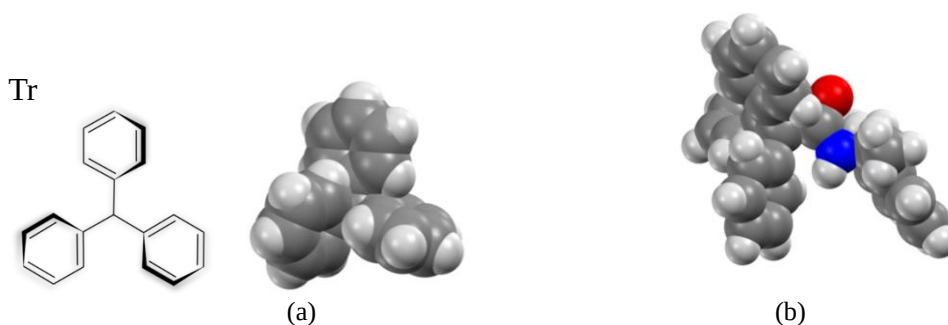
FUNKCJA OCHRONNA GRUPY TRYTYLOWEJ W UKŁADACH SUPRAMOLEKULARNYCH

Wioletta Bendzińska-Berus, Urszula Rychlewska

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

Grupa trytyłowa (trifenylometylowa, Tr) znana jest powszechnie jako grupa ochronna w syntezie organicznej[1], natomiast dotychczas niezbadane pozostają jej właściwości blokujące na poziomie supramolekularnym. Wynikają one z faktu, że duża objętościowo grupa trytyłowa może hamować uczestnictwo sąsiadujących z nią grup funkcyjnych w oddziaływaniach międzycząsteczkowych, a więc pełnić rolę grupy ochronnej w chemii supramolekularnej. Ponadto, wystąpienie zawady przestrzennej na poziomie molekularnym niejednokrotnie przekłada się na trudności z efektywnym upakowaniem cząsteczek w kryształ. Równoległe badania obu tych zjawisk przeprowadzono na grupie chiralnych trytyloacetamidów oraz bis-trytyloacetamidów. Badane związki zostały zsyntezowane w Pracowni Stereochemii Organicznej Wydziału Chemii UAM kierowanej przez dr. hab. Marcina Kwita.[2,3]

Zaprezentowany zostanie sposób upakowania w kryształach cząsteczek charakteryzujących się znacznym zatłoczeniem przestrzennym i jednakową chiralnością. Określony zostanie stopień zaangażowania grupy amidowej w oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe. Dotychczasowe badania wykazały, że w grupie bis-trytyloacetamidów obecność grup trytylowych przyłączonych do sztywnego szkieletu cykloheksanu w pozycji 1,2 prowadzi do generowania luk strukturalnych o dostatecznie dużej objętości, by pomieścić cząsteczki rozpuszczalnika. Na podstawie badań strukturalnych i analizy termicznej stwierdzono obecność kompleksów gość/gospodarz w stosunku 1:1, 2:1 oraz 1:1:1. Co znamienne, nie udało się, jak dotychczas, otrzymać kryształów jednoskładnikowych.



Rys. 1. (a) Grupa trytyłowa i (b) jej funkcja blokująca na przykładzie monotrytyloamidu.

Literatura

- [1] P. G. M. Wuts, T. W. Greene (2007) *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis* (4th ed.), Wiley, Canada.
- [2] N. Prusinowska, W. Bendzińska-Berus, M. Jelecki, U. Rychlewska, M. Kwit, *Eur. J. Org. Chem*, **4** (2015) 738.
- [3] N. Prusinowska, W. Bendzińska-Berus, J. Szymkowiak, B. Warżajtis, J. Gajewy, M. Jelecki, U. Rychlewska, M. Kwit, *RSC Advances*, **5** (2015) 83448.

CRYSTAL STRUCTURE OF AMMONIUM TETRATHIONATES

Agnieszka Brodzowska, Jarosław Chojnacki*Department of Inorganic Chemistry, Gdańsk University of Technology
G. Narutowicza Str. 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland*

Our recent research focus on quaternary ammonium polythionates. They find application *e.g.*, in metal leaching [1] or in cosmetic compositions [2]. Last year we presented the structures of ammonium polythionates with a mixed cationic or anionic network, namely $\{4 (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}, \text{S}_5\text{O}_6^{2-}\}$ and $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+, \text{K}^+, \text{S}_3\text{O}_6^{2-}\}$ [3]. In this contribution two new structures of ammonium tetrathionates: $\{3 (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+, \text{H}_3\text{O}^+, 4 \text{S}_4\text{O}_6^{2-}\}$ (**1**) and $\{2 (\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+, \text{S}_4\text{O}_6^{2-}\}$ (**2**) are determined by a single crystal X-ray diffraction analysis. Compound **1** also has mixed cationic network, while in the **2** there are only $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$ and $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ions. Preparation of the ammonium tetrathionates was carried out in acidic solution in the reaction of potassium tetrathionate with corresponding tetraalkylammonium halide, following Neesby *et al.* [4].

Tetrabutylammonium oxonium tetrathionate (**1**) crystallizes in the $P2_1/c$ space group ($a = 23.8462(2) \text{ \AA}$; $b = 12.91570(10) \text{ \AA}$; $c = 23.1366(2) \text{ \AA}$; $\beta = 110.006(10)^\circ$; $V = 6695.85 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$; $T = 120(2) \text{ K}$; $R_1 = 6.55\%$). In the asymmetric unit there are two $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ anions, three Bu_4N^+ cations and one H_3O^+ ion delocalized over two positions.

Tetrapentylammonium tetrathionate (**2**) crystallizes in the $P2_1/n$ space group ($a = 26.081(6) \text{ \AA}$; $b = 14.083(2) \text{ \AA}$; $c = 28.760(6) \text{ \AA}$; $\beta = 113.021(16)^\circ$; $V = 9722.25 \text{ \AA}^3$; $Z = 8$; $T = 120(2) \text{ K}$; $R_1 = 12.2\%$). Rather high value of R factor could be contributed to disorder of the anions and n -pentyl chains, which is hard to model. The asymmetric unit of **2** consists of four $(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{N}^+$ cations and two tetrathionate anions (Fig. 1).

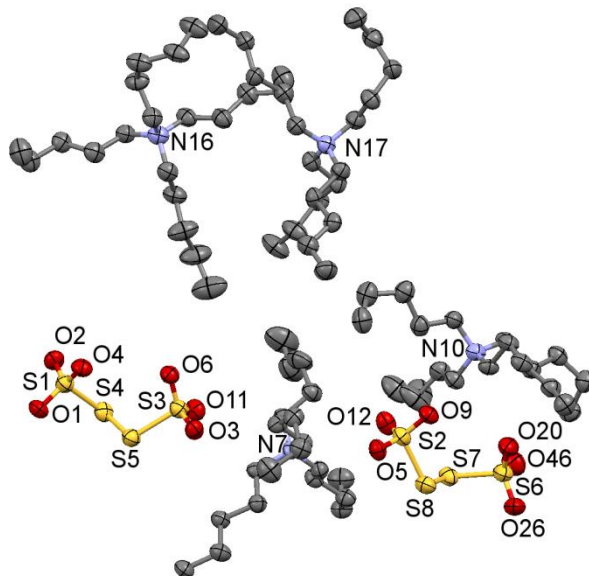


Fig. 1. Molecular structure of **2**. Hydrogen atoms omitted for clarity. Displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.

References

- [1] V. Smolyaninov, G. Shekhvatova, M. Vainshtein, *SpringerPlus*, **3** (2014) 180.
- [2] J. J. Clarey, Patent US 2901399, (1959).
- [3] A. Dąbrowska, J. Chojnacki, *57th Polish Crystallographic Meeting*, Wrocław, **A-38** (2015) 107.
- [4] T. E. Neesby, C. D. Smith, Patent US 2815344, (1957).

SOLID-STATE TRANSITION-METAL PHOTOACTIVE MATERIALS – TRACING STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS VIA COMBINED SPECTROSCOPIC AND CRYSTALLOGRAPHIC APPROACHES

Jarzemska K. N., Kamiński R.

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

Coordination complexes have gained a lot of attention thanks to their rich electronic and luminescent properties.¹ Especially interesting here are d^8 or d^{10} transition-metal systems, which frequently constitute the active sites of both biological and chemical catalysts, have versatile applications in solar-energy conversion and other fields ranging from molecular electronics and photocatalysts to light-emitting diodes (LEDs) and bio-labels. It is, thus, of high importance to sensibly control optical properties of such materials at the molecular level, in order to apply this knowledge to generate materials with particular properties across all the size scales from molecules to bulk materials, relevant for specific applications.

It occurs that short metal-metal contacts usually determine the nature of the lowest lying emissive states, and so are crucial to understand physical properties of the respective materials. In this contribution we shall present our most recent results regarding the analysis of charge transfer processes and structure-property relationships of selected coinage metal complexes (Cu, Ag, Ni, *etc.*) in the solid state.²⁻⁵ For the purpose of our investigations we combined advanced spectroscopic and crystallographic techniques supported by theoretical calculations.

References

- [1] Yam, V. W.-W.; Lo, K. K.-W. *Chem. Soc. Rev.* 1999, 28, 323.
- [2] Jarzemska, K. N.; Kamiński, R.; et al. *Inorg. Chem.* 2014, 53, 10594; Koshevoy, I. O.; Shakirova, et al. *Dalton Trans.* 2011, 40, 7927.
- [3] Filatov, A. S.; Hietsoi, O.; Sevryugina, Y.; Gerasimchuk, N. N.; Petrukhina, M. A. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1626.
- [4] Trzop, E.; Fournier, B.; Jarzemska, K.; Sokolow, J.; Kaminski, R.; et al. *Acta Cryst.* 2014, A70, C776.
- [5] Jarzemska, K. N.; Chen, Y.; et al. *Phys.Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 15792.

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE HYBRYDY ORGANICZNO-NIEORGANICZNEJ NA BAZIE KATIONU CYJANOPIRYDYNIOWEGO

Marcin Moskwa, Ryszard Jakubas

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

Połączenia hybrydowe, organiczno-nieorganiczne, są, od wielu lat, obiektem zainteresowań czołowych laboratoriów syntezujących nowoczesne materiały funkcjonalne (ferroiki, multiferroiki). Związki te zyskują coraz większe znaczenie w nowoczesnych technologiach, znajdując zastosowanie jako materiały elektrooptyczne, układy do pamięci komputerów i przetwarzania informacji, polimery funkcjonalne, różnego typu sensory oraz przetworniki¹.

Halogenoantymoniany(III) i halogenobizmutany(III) o ogólnym wzorze $R_xM_yX_z$ (gdzie: R – kation organiczny; M – Sb(III), Bi(III); X – Br, Cl, I) zawierające w strukturze różnego typu aminy (alifatyczne, aromatyczne lub acykliczne), tworzą grupę kryształów tzw. molekularno-jonowych. Materiały te charakteryzują się niezwykle różnorodnością form anionowych, od dyskretnych jednostek, poprzez jednowymiarowe polimery, aż do struktur warstwowych, a nawet trójwymiarowych². W większości kryształów, podsieć anionowa, zapewniająca stabilność termiczną oraz elastyczność, jest sztywne, natomiast w lukach tej podsieci umiejscowione są kationy organiczne, wykazujące często dynamiczny nieporządek (podsieć kationowa decyduje o elektrycznych właściwościach). Szczególnym zainteresowaniem cieszą się połączenia, zawierające w strukturze kationy polarne, asymetryczne, o znacznych momentach dipolowych. Obniżanie temperatury kryształu prowadzi do uporządkowania jednostek dipolowych i w wielu przypadkach ma ono charakter dalekozasięgowy/ferroelektryczny lub antyferroelektryczny.

Przedstawiony zostanie opis struktury krystalicznej oraz zwięzła charakterystyka właściwości fizykochemicznych (tj. termicznych, spektroskopii dielektrycznej oraz podczerwonej) nowego połączenia o stechiometrii R_2MX_5 na bazie kationu cyjanopirydyniowego.

Literatura

- [1] M. Dawber, K. M. Rabe, J. F. Scott *Rev. Mod. Phys.* **77**, 1083 (2005).
- [2] L. Sobczyk, R. Jakubas, J. Zaleski *Pol. J. Chem.* **71**, 265 (1997).

HIGH-PRESSURE STUDIES OF [4]HELICENE-TCNQ COMPLEX

Michał A. Dobrowolski, Mateusz Piędzio, Michał K. Cyrański

*Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland,
miked@chem.uw.edu.pl*

[4]helicene is a chemical compound composed of four conjugated aromatic rings [see fig. 1]. The molecule is deviated from planarity. This feature is a result of steric interactions between C-H atoms six-membered aromatic rings. The interplanar angle between pairs of adjacent rings of [4]helicene molecule is 26.8° . This compound forms a charge-transfer complex with 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ), where [4]helicene is an electron pair donor and TCNQ is an acceptor. The molecules are arranged in stacks resulting in a sandwich-like columns. Forming a complex causes that the aforementioned angle is reduced to a value of 25.4° . In this report we present the synthesis and structural analyses of [4]helicene-TCNQ complex under different pressures. The complex was studied at atmospheric pressure, 0.44 GPa, 1.68 GPa and 2.1 GPa. Geometrical changes and intermolecular interactions of [4]helicene -TCNQ complex are analyzed under high-pressure.

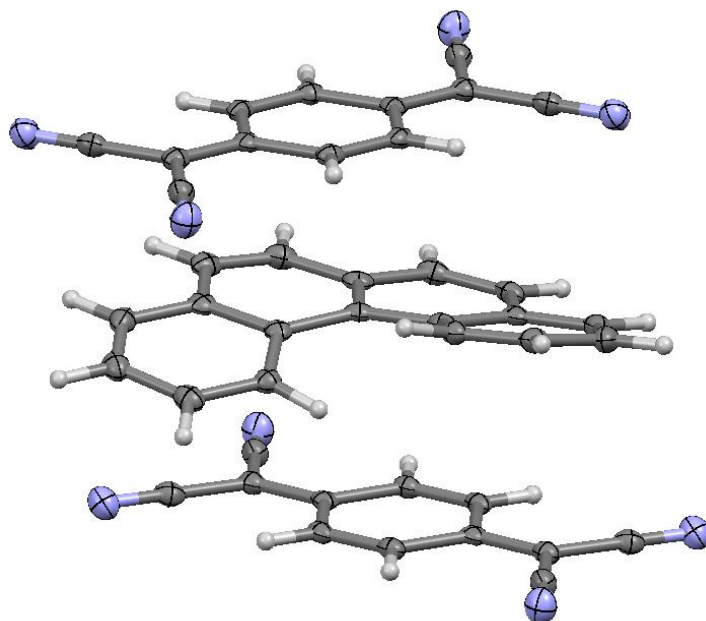


Fig. 1. [4]helicene-TCNQ complex.

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF
7-OXO-6-ARYL-4a,5,6,7,7a,8 (8a)-HEXAHYDRO-4(a)
H-THIENO[2,3-f]ISOINDOLE-8-CARBOXYLIC ACID**

**Yuriy I. Horak¹, Roman Z. Lytvyn¹, Vasyl Kinzhybalov², Yuriy V. Homza¹
Mykola D. Obushak¹**

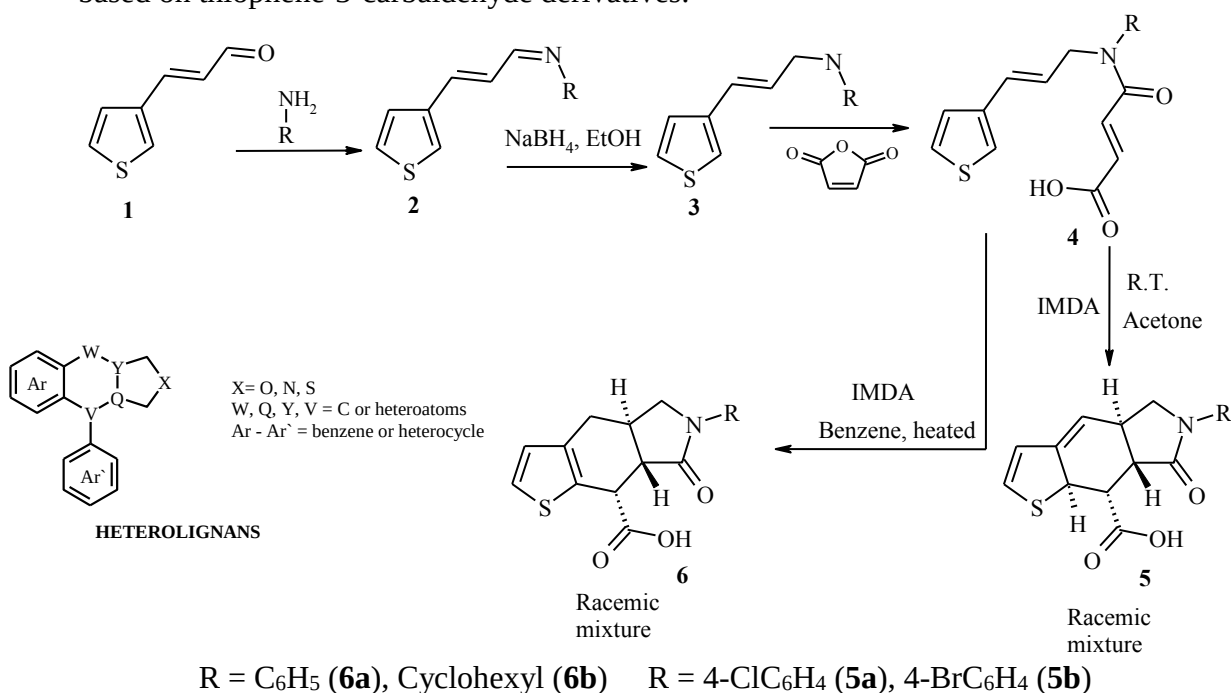
¹*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland*

Intramolecular Diels–Alder reaction (IMDA) is powerful and efficient instrument for the synthesis of alkaloids and other natural and biologically active compounds. The key step of such reactions is [2+4] cycloaddition where vinylfuran plays the role of internal diene. Contrary to that vinylthiophenes are much less studied in this kind of intramolecular cycloadditions.

Recently the attention of researchers was drawn by heterolignans. The most known heterolignan is azatoxine, which possesses antineoplastic activity. Besides that it's worth mentioning that a row of heterolignans exhibits antitumor, antireumatic and antiasthmatic activity. Thus, the synthesis of lignans analogues or their synthetic predecessors with arylfuran fragments is important problem.

We developed a simple method of obtaining aza-analogues of sesquiterpenes based on thiophene-3-carbaldehyde derivatives:



For implementation of current synthesis scheme we used the following strategy: at first we obtained Schiff bases **2** by interaction between thiophene-3-acrolein **1** and aromatic amines in anhydrous ethanol, which were then reduced with sodium borohydride to 3-thienylallylamines **3**. By studying the reaction of 3-thienylallylamines **3** with maleic anhydride we found that the reaction did not stop on the N-acylation step

A-32

(intermediate **4**), but depending on the reaction conditions different cycloadducts can be obtained. Thereby performing the synthesis at room temperature in dry acetone we obtained intermediate adducts **5**, and boiling reagents in benzene lead to final compounds **6**. Both products **5** and **6** are obtained as the mixtures of diastereomers.

Structural analysis was undertaken for compounds **5a**, **5b**, **6a** and **6b** to confirm the structures of intermediate and final products (Fig. 1). All compounds crystallize as racemic mixtures in centrosymmetric space groups (Table 1).

Table 1. Crystallographic parameters of compounds **5a**, **5b**, **6a** and **6b**.

Compound	5a	5b	6a	6b
Empirical formula	C ₁₇ H ₁₄ ClNO ₃ S	C ₁₇ H ₁₄ BrNO ₃ S	C ₁₇ H ₁₅ NO ₃ S	C ₁₇ H ₂₁ NO ₃ S
Temperature (K)	100	100	150	110
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	8.059(3)	8.104(3)	12.549(6)	9.628(4)
<i>b</i> (Å)	15.658(5)	15.833(5)	17.174(7)	16.712(6)
<i>c</i> (Å)	12.574(4)	12.652(4)	27.504(9)	10.257(4)
β (°)	106.06(3)	106.54(3)	90	108.75(3)
<i>V</i> (Å ³)	1524.8(9)	1556.2(9)	5926(4)	1562.8(11)
<i>Z</i>	4	4	16	4

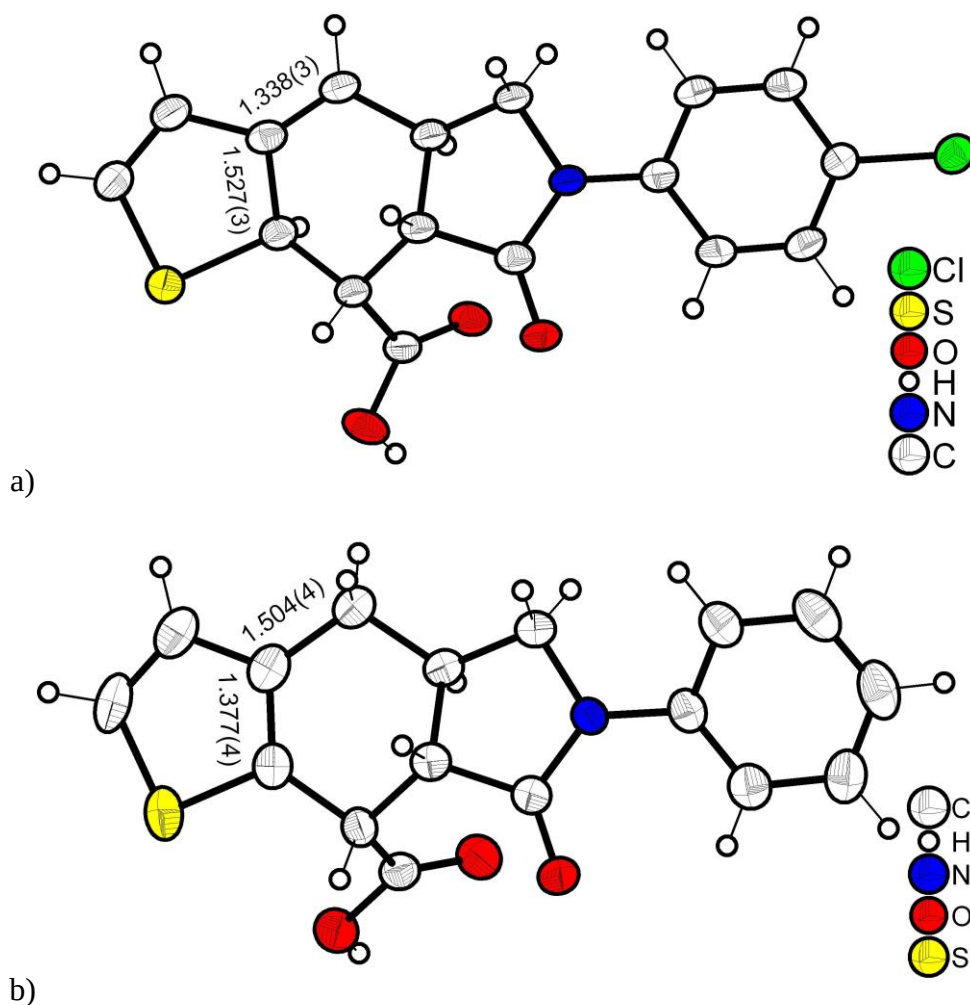


Fig. 1. Molecular structure of (a) substance **5a** and (b) substance **6a**. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

STRUKTURA POCHODNYCH HYDRAZYDOWYCH O AKTYWNOŚCI PRZECIWBAKTERYJNEJ

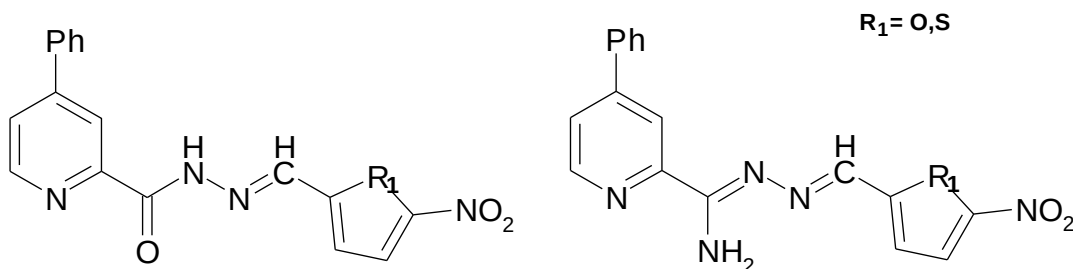
Ida Mazerant, Małgorzata Szczesio, Katarzyna Gobis, Marek L. Główka

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

*Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny
Laboratoryjnej, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Al. Gen. J. Hallera 107,
80-416 Gdańsk*

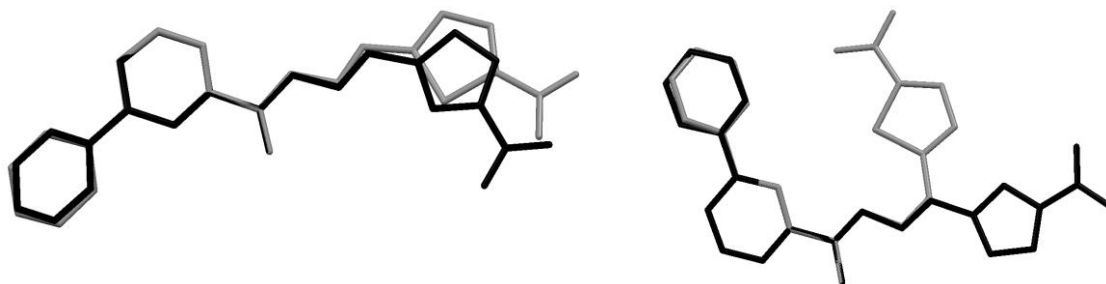
Gruźlica należy do chorób bakteryjnych. Trudniejsza w leczeniu od gruźlicy lekowrażliwej jest odmiana wielolekooporna. Stanowi ona efekt stopniowej akumulacji niezależnych mutacji dla poszczególnych leków i nie jest spowodowana pojedynczą, nową mutacją [1]. W konsekwencji wymusza zmianę metodyki leczenia i poszukiwania coraz nowszych leków.

W celu odnalezienia odpowiednich substancji poddaliśmy badaniom serie pochodnych hydrazydowych wykazujących działanie przeciwbakteryjne [2]. Z zastosowaniem metod krystalografii rentgenowskiej określiliśmy struktury nowych związków o potencjalnym działaniu przeciwgruźliczym (Rys.1.).



Rys.1. Badane związki

Przeprowadzone badania umożliwiły określenie struktur przestrzennych nowych związków oraz porównanie ich budowy z analogicznymi związkami zdeponowanymi w bazie CSD (Rys.2.).



Rys.2. Nałożenia otrzymanych struktur (kolor szary dla $R_1=S$, kolor czarny dla $R_1=O$)

A-33

Informacje o konformacji, wiązaniach wodorowych oraz grupach funkcyjnych badanych związków umożliwiają analizę zależności struktura - aktywność, która posłużyła do zaproponowania innych, nowych substancji o potencjalnie wyższej aktywności [3].

Literatura

- [1] Drug resistant tuberculosis In Poland, Ewa Augustynowicz-Kopeć, Zofia Zwolska; Zakład Mikrobiologii Instytutu Gruźlicy i Chorób Płuc w Warszawie.
- [2] Młochowski Jacek, Chemia związków heterocyklicznych, PWN, Warszawa 1994.
- [3] Szczesio M., Olczak A., Gobis K., Foks H., Główska M.L.: Acta Crys. (2012). C68, o373-o376

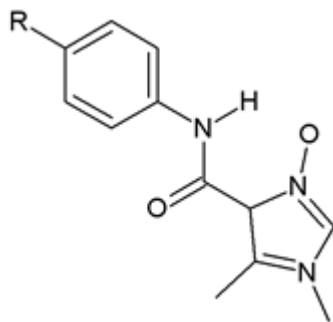
ODDZIAŁYWANIA NIEKOWALENCYJNE W KRYSZTAŁACH POCHODNYCH 3-TLENKU N-FENYLO-1,5-DIMETYLO-1H- IMIDAZOLO-4-KARBOKSYAMIDU

Marlena Łukomska-Rogala, Agnieszka Rybarczyk-Pirek, Marcin Palusiak

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

Pochodne imidazolu znajdują zastosowanie między innymi w agrochemii i medycynie [1-4]. Pewne leki zbudowane na bazie imidazolu lub benzimidazolu są stosowane w leczeniu takich schorzeń jak choroba Chagasa czy rzesistkowica [5,6]. Z powodu wielu poważnych efektów ubocznych wywoływanych przez niektóre leki, naukowcy poszukują nowych substancji o podobnym działaniu, ale mniejszej toksyczności. Takimi substancjami mogą być pochodne N-tlenku imidazolu, które, jak się okazało, wykazują działanie [7].

Kryształy sześciu nowych pochodnych 3-tlenku N-fenylo-1,5-dimetylo-1H-imidazolo-4-karboksyamidu poddano eksperymentowi dyfrakcyjnemu. Analiza strukturalna wykazała występowanie we wszystkich przypadkach wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego między donorowym ugrupowaniem NH grupy karboksamidowej a akceptorowym atomem tlenu grupy N-tlenkowej. Uzupełnienie badań strukturalnych obliczeniami kwantowo-chemicznymi pozwoliło zbadać wpływ podstawnika w pozycji *para* pierścienia benzenowego na geometrię samej cząsteczki oraz na moc analizowanego oddziaływania. Ponadto analiza wygenerowanych w oparciu o geometrię kryształu powierzchni Hirshfelda umożliwiła opis międzycząsteczkowych oddziaływań niekowalencyjnych występujących w sieci krystalicznej badanych związków.



Rys. 1. Wzór strukturalny badanych związków
(R=H, CN, CF₃, NO₂, OCH₃, Br).

Literatura

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

STRUKTURA KRystaliczna, BADANIA SPEKTROSKOPOWE I OBLICZENIA TEORETYCZNE FUMARANU PIPERAZYNY

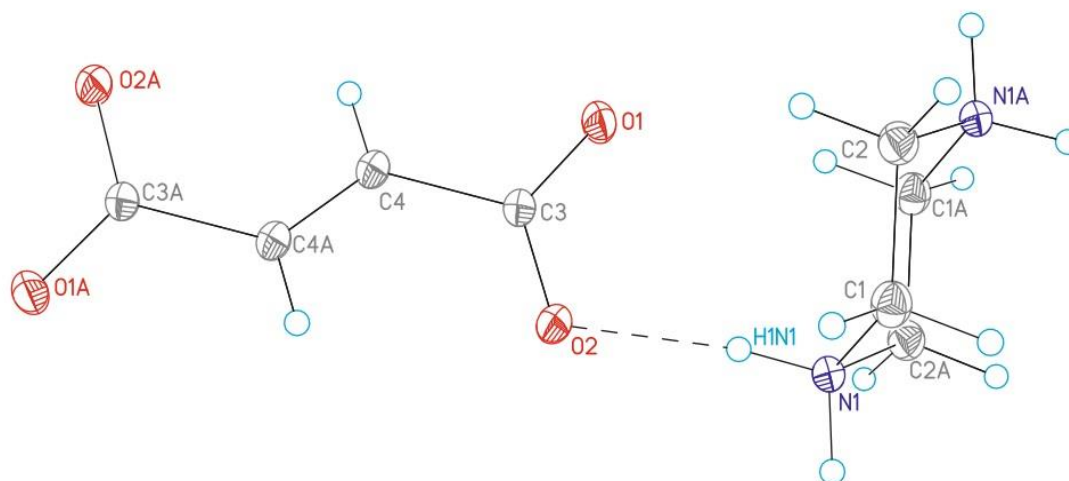
Katarzyna Pawlus

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

Prezentowany związek otrzymany został w reakcji kwasu fumarowego i piperazyny w roztworze wodnym. Krystalizuje w układzie trójskośnym, w typie grup przestrzennych ze środkiem symetrii, parametry komórki elementarnej są następujące: $a=5,8336(13)$ Å, $b=5,9064(12)$ Å, $c=6,9012(16)$ Å, $\alpha=94,77(8)^\circ$, $\beta=101,63(9)^\circ$, $\gamma=92,24(8)^\circ$, $Z=1$. W części asymetrycznej komórki elementarnej znajduje się połowa dikationu piperazynowego i połowa dianionu fumaranowego, każde z nich leży na środku symetrii. Obliczona została zoptymalizowana geometria cząsteczki metodą B3LYP/6-311++G(d,p).

Struktura krystaliczna fumaranu piperazyny stabilizowana jest przez wiązania wodorowe typu $N-H\cdots O$, gdzie donorem protonu są grupy aminowe dikationu, a akceptorami atomy tlenu grup karboksylanowych dianionu. Przeprowadzone obliczenia NBO (ang. *Natural Bond Orbital*) potwierdzają występowanie wiązań wodorowych typu $N-H\cdots O$. Aniony i kationy w kryształ tworzą łańcuchy wzdłuż kierunku b .

Zmierzono widma w podczerwieni i Ramana badanego związku. Pasma przypisane zostały do odpowiednich drgań na podstawie rozkładu energii potencjalnej PED.



Rysunek 1. Struktura krystaliczna fumaranu piperazyny

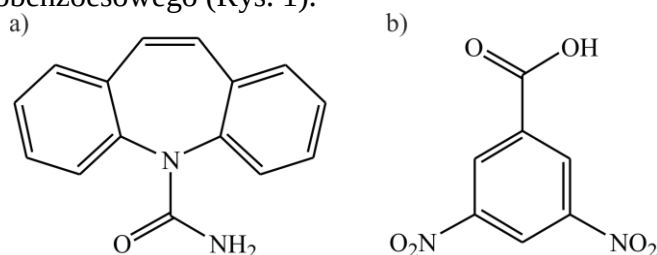
NOWE KOKRYSZTAŁY KARBAMAZEPINY ORAZ KWASU 3,5-DINITROBENZOESOWEGO

Sylvia Pawlędzio, Damian Trzybiński, Krzysztof Woźniak

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa*

Karbamazepina to jeden z najczęściej stosowanych farmaceutyków, znajdujących zastosowanie przy leczeniu schizofrenii, epilepsji, neuralgii czy choroby afektywnej dwubiegunowej.[1] Związek ten oprócz dowiedzionej aktywności biologicznej może stanowić również ciekawy obiekt badań strukturalnych.[2] Zainteresowanie badaczy na tym polu obejmuje badania dotyczące zjawiska polimorfizmu [3], przewidywania struktury [4] oraz inżynierii krystalicznej.[5] Interesujące poznawczo perspektywy stwarza zastosowanie karbamazepiny jako komponentu do celowego projektowania nowych wieloskładnikowych układów krystalicznych (soli, solwatów lub kokryształów).[6] Badania nad układami tego rodzaju, przy odpowiednim doborze komponentów, pozwalają na głębsze zrozumienie roli, jaką w strukturze krystalicznej mogą pełnić oddziaływania międzycząsteczkowe. Umożliwiają ponadto ustalenie zależności pomiędzy strukturą a właściwościami.

W niniejszym komunikacie przedstawione zostaną wyniki badań dotyczących otrzymywania, ustalania struktury oraz właściwości kokryształów karbamazepiny oraz kwasu 3,5-dinitrobenzoowego (Rys. 1).



Rys. 1. Wzory strukturalne karbamazepiny (a) oraz kwasu 3,5-dinitrobenzoowego (b).

Z uwagi na obecność dwóch grup nitrowych oraz grupy karboksylowej, zdolnych do tworzenia oddziaływań międzycząsteczkowych, zastosowanie tego kwasu wydaje się stanowić dogodny punkt wyjścia do otrzymania serii nowych wieloskładnikowych układów krystalicznych zbudowanych na bazie karbamazepiny.

Projekt finansowany przez NCN w ramach grantu Maestro: DEC-2012/04/A/ST5/00609.

Literatura

- [1] M. Elphick, *Psychopharmacology* (Berl.), **99** (1989) 532–536.
- [2] A. L. Grzesiak, M. Lang, K. Kim, A. J. Matzger, *J. Pharm. Sci.*, **92** (2003) 2260–2271.
- [3] R. K. Harris, P. Y. Ghi, H. Puschmann, D. C. Apperley, U. J. Griesser, R. B. Hammond, C. Y. Ma, K. J. Roberts, G. J. Pearce, J. R. Yates, C. J. Pickard, *Org. Proc. Res. Dev.*, **9** (2005) 902–910.
- [4] A. J. Cruz Cabeza, G. M. Day, W. D. S. Motherwell, W. Jones, *Cryst. Growth Des.*, **6** (2006) 1858–1866.
- [5] O. Almarsson, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, (2004) 1889–1896.
- [6] S. L. Childs, P. A. Wood, N. Rodríguez-Hornedo, L. Sreenivas Reddy, K. I. Hardcastle, *Cryst. Growth Des.*, **9** (2009) 1869–1888.

REVISED STRUCTURE OF TRANS-RESVERATROL: IMPLICATIONS FOR ITS PROPOSED ANTIOXIDANT MECHANISM

Bartosz Zarychta^{ab}, Christopher G. Gianopoulos^a, A. Alan Pinkerton^{ac}

^a*Department of Chemistry, School of Green Chemistry and Engineering, The University of Toledo, Toledo, OH 43606, USA*

^b*Department of Chemistry, Opole University, ul. Oleska 48, 45-052 Opole, Poland*

^c*Department of Medicinal and Biological Chemistry, University of Toledo, Toledo, OH 43606, USA*

The crystal structure of trans-resveratrol has been redetermined by X-ray diffraction. The newly refined structure demonstrates that the previously reported, dynamically disordered hydrogen-bonding network is rather the superposition of two crystallographically independent molecules of trans-resveratrol (Fig. 1). This latter arrangement possesses a well-defined hydrogen-bonding network in a unit cell of double the previously reported volume. While not meant as a criticism of the proposed antioxidant mechanism itself, the present studies clearly show that the X-ray diffraction data should no longer be used for its additional support [1].

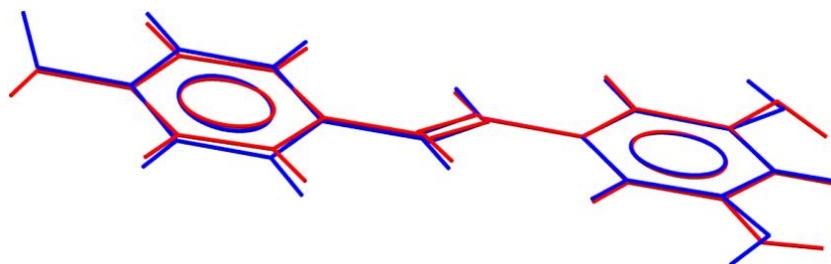


Fig. 1. Overlay diagram of A and B molecules of trans-resveratrol showing the different orientation of the OH groups.

References

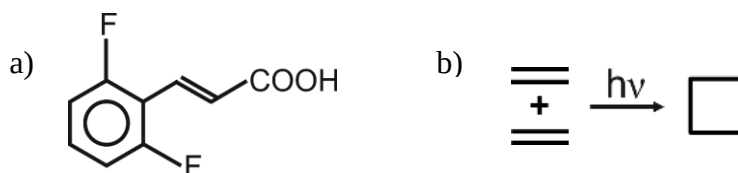
- [1] B. Zarychta, C.G. Gianopoulos, A.A. Pinkerton, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **26** (2016) 1416.

MONITOROWANIE FOTOINDUKOWANYCH ZMIAN STRUKTURALNYCH W WARUNKACH WYSOKIEGO CIŚNIENIA

Tomasz Galica, Julia Bąkiewicz, Krzysztof Konieczny, Ilona Turowska-Tyrk

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

Dwa kryształy kwasu 2,6-difluorocynamonowego (Rys.1a) zostały zbadane w ciśnieniu 0.5 oraz 1.0 GPa w komorze typu Boehlera-Almaxa. Badany związek ulega reakcji fotodimeryzacji [2+2] (Rys.1b) w warunkach atmosferycznego oraz wysokiego ciśnienia.



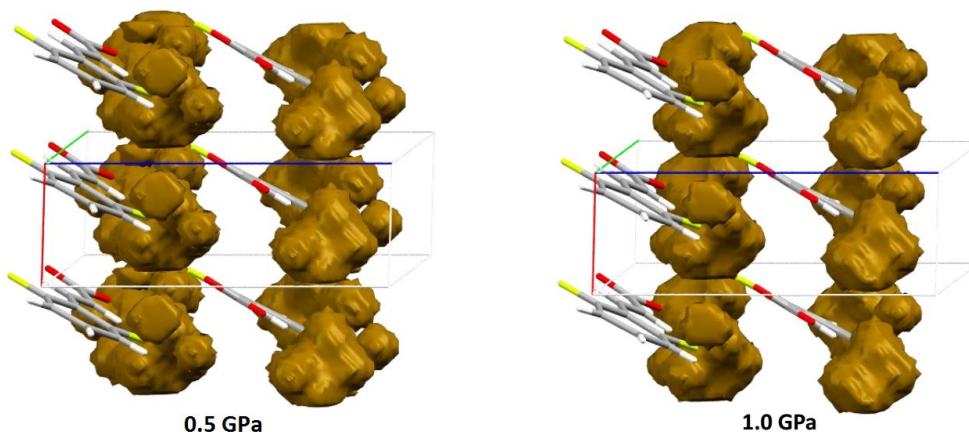
Rys.1 (a)

Wzór badanego związku. (b) Schemat reakcji fotodimeryzacji [2+2].

Reakcja była wywoływana stopniowo, na każdym etapie wyznaczano struktury krystaliczne oraz monitorowano parametry elementarnej. Dla różnych ciśnień parametry zmieniały się w różny sposób. Wraz z postępem reakcji wielkość zmian strukturalnych malała.

Cząsteczki monomeru w wyznaczonych strukturach układały się głowa-do-głowy w translacyjnie równoważne stosy wzdłuż osi **a**. Reakcja zachodziła pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami w obrębie jednego stosu.

Szybkość reakcji rosła wraz ze wzrostem ciśnienia. Jedną z przyczyn tego faktu jest zmniejszenie odległości pomiędzy reagującymi atomami z 3.8271(3) Å w 0.5 GPa do 3.7896(4) Å w 1.0 GPa. Drugim istotnym czynnikiem jest zmniejszenie objętości wolnej przestrzeni pomiędzy stosami (z 53 Å³ do 38 Å³ w jednej komórce elementarnej), co stabilizuje korzystną dla reakcji geometrię.



Rys. 2. Stosy cząsteczek i wolnych przestrzeni w kryształach w 0.5 GPa i 1.0 GPa

BADANIA STRUKTURALNE KETOKSYMU 2-HYDROKSY-5-METYLO-NONYLOFENONU

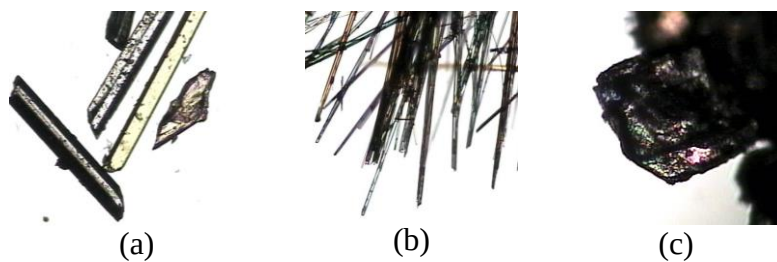
Ilona B. Materek, Anna E. Koziol

Wydział Chemii UMCS, ul Pl Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin

Hydroksyoksymy aromatyczne są dobrymi odczynnikami stosowanymi w ekstrakcji metali przejściowych z roztworów chlorkowych, siarczanowych, azotanowych oraz amoniakalnych. Ze względu na swoje właściwości chemiczne są one powszechnie stosowane w hydrometalurgii. Jest to ogromną zaletą tej grupy związków, ponieważ hydrometalurgia jest wysoce pożądanym procesem odzysku metali ze względu na bezpieczeństwo dla środowiska. Ponadto, są to jedyne związki należące do ekstrahentów chelatujących, posiadające znaczenie praktyczne [1]. Popularność zyskały pod koniec lat 60 ubiegłego wieku, gdzie po raz pierwszy zostały zastosowane w instalacji *Ranchers Bluebird Mine* w Stanach Zjednoczonych do oddzielenia metalicznej miedzi od żelaza, a następnie do zatężenia miedzi na drodze ekstrakcji. Najbardziej popularnym i najczęściej stosowanym związkiem z grupy hydroksyoksymów jest ketoksym 2-hydroksy-5-nonyloacetofenonu, obecnie produkowany przez niemiecką firmę BASF i dostępny pod handlową nazwą LIX 84 [2].

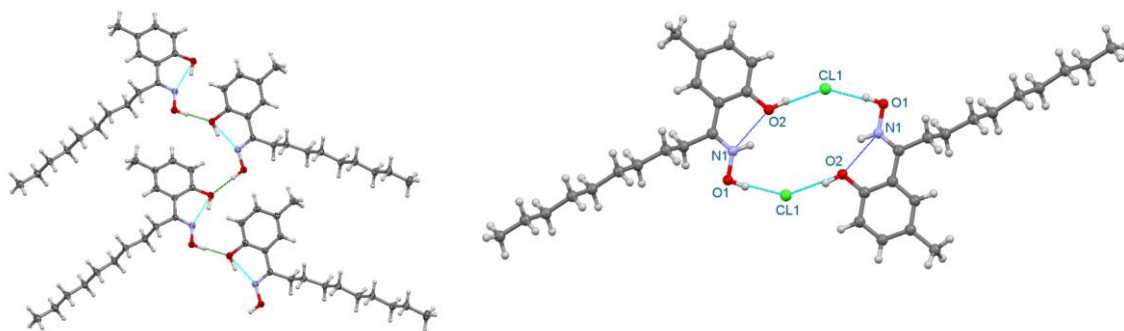
Prezentowane badania strukturalne dotyczą krystalicznego oksymu 2-hydroksy-5-metylo-nonylofenonu, który jest izomerem konstytucyjnym ekstrahenta LIX 84 i jego dwóch pochodnych. Są to: cząsteczka obojętna [HL], forma anionowa w kompleksie z miedzią [CuL₂] oraz forma protonowana [HLH⁺]Cl⁻. Obojętna cząsteczka związku występuje w postaci izomeru *E* i podobnie jak komercyjny ekstrahent, wykazuje właściwości kompleksujące jony miedzi.

Kryształy poszczególnych form chemicznych różnią się morfologią (Rys.1). Kryształy cząsteczki obojętnej są jasnożółtymi, wydłużonymi słupkami (a). Kompleks z miedzią krystalizuje w postaci długich, brązowych igieł (b), natomiast chlorowodorek krystalizuje jako jasnożółte bryłki (c).



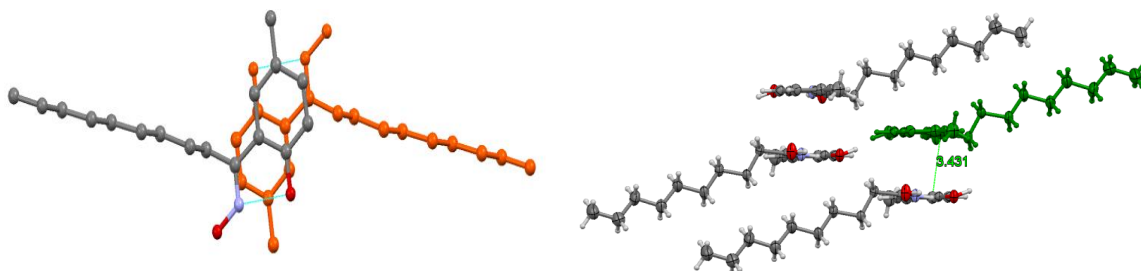
Rys. 1. Morfologia kryształów HL (a), L₂Cu (b) oraz HL·HCl (c)

Analiza struktury kryształu ujawniła, że cząsteczki HL tworzą łańcuchy wokół osi śrubowej 2₁, dzięki występowaniu międzycząsteczkowych wiązań wodorowych O_{oksym}-H...O_{hydroksyl}. W kryształach związku HL·HCl wiązania wodorowe łączą dwa kationy ketoksymowe i dwa aniony chlorkowe, czego skutkiem jest utworzenie cyklicznego motywu centrosymetrycznego (Rys. 2).



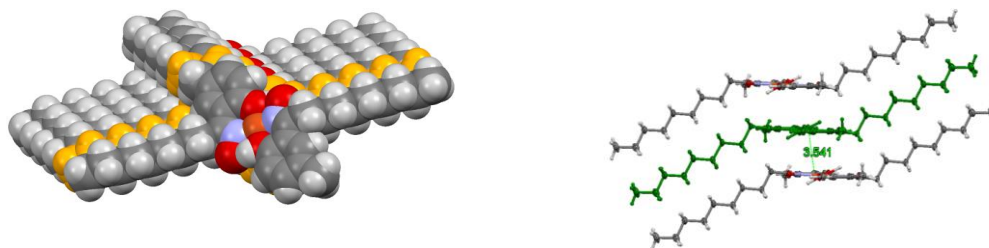
Rys. 2. Międzycząsteczkowe wiązania wodorowe w kryształach związków HL oraz HL·HCl

Anion chlorkowy jest podwójnym akceptorem wiązania wodorowego O-H...Cl⁻. Protonowana cząsteczka w kryształach jest jednocześnie zaangażowana w oddziaływanie międzycząsteczkowe C_{fenyl}-H...O_{oksym}. Ponadto, fragmenty aromatyczne kationu nakładają się i obserwowane jest zjawisko π -stackingu (Fig. 3). Utworzony motyw jest typowym układem centrosymetrycznym z przesunięciem środków pierścieni aromatycznych. Odległość międzypłaszczyznowa wynosi 3.431 Å.



Rys. 3. Występowanie zjawiska π -stackingu w kryształach związku HL·HCl

Oddziaływania stakingowe są również główną siłą stabilizującą strukturę kryształu kompleksu L₂Cu. W przeciwieństwie do dimerycznego ułożenia cząsteczek w kryształach związku HL·HCl, sfery koordynacyjne atomu centralnego nakładają się, tworząc nieskończone stosy wzdłuż osi krystalograficznej *b*. Odległość pomiędzy dwoma sąsiadującymi równoległymi fragmentami wynosi 3.541 Å.



Rys. 4. Stacking sfer koordynacyjnych w kryształach związku L₂Cu

Literatura

- [1] D.S. Flett, J. Melling, *Hydrometallurgy*, **4**, (1979), 135.
- [2] J. Szymanowski, *Hydroxyoximes and Copper Hydrometallurgy*, CRC Press, Boca Raton, (1993) 14–31.

POLIMORFIZM KRYSZTAŁÓW *N*-(4-METYLO-FENYLO)-1-[3-(TRIFLUOROMETYLO)FENYLO]-1*H*-TETRAZOLO-5-AMINY

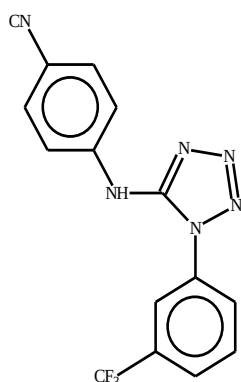
Ilona B. Materek¹, Anna E. Koziol¹, Anna Bielenica²

¹*Wydział Chemii UMCS, Lublin*

²*Uniwersytet Medyczny, Warszawa*

Badana pochodna jest produktem dipodstawienia 1*H*-tetrazolo-5-aminy. Przegląd literatury wykazał, że układ ten jest bardzo często spotykany w strukturach kompleksów z metalami takimi jak Sr, Co, Mn, Cd, Zn, Cu, Ba, Fe oraz Ag, ze względu na dużą zdolność atomów azotu do koordynacji jonów metali. Dość często spotykanymi związkami są takie, które posiadają drugi pierścień tetrazolowy podstawiony do aminowego atomu azotu. Natomiast nie są znane związki, w których oba aminowe atomy azotu byłyby podstawione dwoma pierścieniami aromatycznymi.

Badaniom strukturalnym zostały poddane dwie odmiany polimorficzne nowej pochodnej - *N*-(4-metylo-fenylo)-1-[3-(trifluorometylo)fenylo]-1*H*-tetrazolo-5-aminy (C₁₅H₉N₆F₃). Pierwsza forma (**I**) została otrzymana w wyniku krystalizacji z roztworu alkoholu, natomiast druga (**II**), podczas próby kokrystalizacji związku **I** z kwasem fumarowym w roztworze etanolu.



	Forma I		Forma II	
parametry kom.	13.909(4)	90	15.924(2)	90
el. [Å, °]	14.894(2)	90.83(2)	13.878(6)	98.69(5)
	7.121(2)	90	13.074(4)	90
objętość [Å ³]	1464.87(6)		2856.49(4)	
układ krystalogr.	jednoskośny		jednoskośny	
grupa przestrz.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>		<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
<i>Z</i> / <i>Z'</i>	4 / 1		8 / 2	
gęstość [g/cm ³]	1.498		1.536	

Dane krystalograficzne zawarte w tabeli wykazują, że dwie odmiany polimorficzne różnią się między innymi parametrami komórki elementarnej oraz gęstością. Ponadto forma **II** w przeciwieństwie do pierwszej, krystalizuje z dwiema cząsteczkami w części symetrycznie niezależnej. W kryształach formy **I** występuje uporządkowanie grupy trójfluorometylowej, zaś w kryształach formy **II** wykazuje ona nieporządek. Cząsteczki w kryształach formy **I** oraz **II** różnią się konformacją, ze względu na możliwość rotacji wokół wiązań pojedynczych N-C w obrębie cząsteczki.

W kryształach obu form występuje wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe C_{ar}-H...N stabilizujące strukturę związku. Dominującym typem międzycząsteczkowych wiązań wodorowych są wiązania typu C-H...N oraz C-H...F.

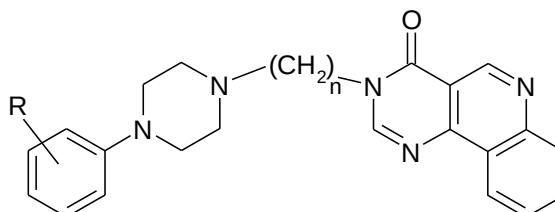
DŁUGOŁĄNCUCHOWE ARYLOPIPERAZYNY JAKO POTENCJALNE LEKI PRZECIWDEPRESYJNE

Małgorzata Szczesio, Ida Mazerant, Magdalena Dryniak, Andrzej Olczak,
Wiesława Lewgowd i Marek L. Główka

*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
Zakład Farmacji Szpitalnej, Wydział Farmaceutyczny, Łódzki Uniwersytet Medyczny
ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź*

Depresja staje się coraz powszechniejszą chorobą – znakiem naszych czasów i dotyka nie tylko dorosłych ale i dzieci. Szacuje się, że jest to problem około 10% społeczeństwa naszego kraju [1].

W obliczu narastającego problemu poszukiwane są nowe, skuteczne antydepresanty. Bardzo popularną i liczną grupę stanowią długołańcuchowe arylopiperazyny (LCAP), wykazujące powinowactwo do serotoninowego receptora 5-HT_{1A} [2]. Przedstawimy porównanie struktury zbadanych przez nas LCAP w postaci chlorowodorków i wolnych zasad, różniących się długością łącznika oraz podstawnikiem R przy pierścieniu (Schemat).



Schemat

Nazwa	R	n	Parametry komórki elementarnej [Å; °]	
1	H	2	8,29720(10) 11,46910(10) 12,00340(10)	112,917(1) 100,141(1) 100,437(1)
2	m-Cl	2	9,3607(2) 12,7445(3) 16,5625(4)	85,580(2) 84,4400(10) 83,161(2)
3	m-CF ₃	2	8,200(4) 8,389(4) 16,469(8)	94,625(7) 95,487(7) 106,829(7)
4	m-Cl	3	7,1742(2) 8,2541(3) 20,2493(7)	85,318(2) 84,798(2) 79,6630(10)
5	o-F	3	20,6231(2) 6,99320(10) 15,8216(2)	90 103,861(6) 90
6	p-F	3	7,1077(2) 17,0028(4) 21,7028(5)	67,3703(11) 88,7860(14) 85,6567(12)

Literatura

- [1] Report of WHO (<http://www.who.int/en>)
[2] Lewgowd W., Bojarski A.J., Szczesio M., Olczak A., Główka M.L., Mordalski S., Stańczak A.,
European Journal of Medicinal Chemistry 46 (8), pp. 3348-3361

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FOUR SIMPLE ORGANIC-INORGANIC SALTS: SULFATES OF 2-AMINOPYRIDINIUM DERIVATIVES

Tamara J. Bednarchuk, Vasyl Kinzhybalo, Adam Pietraszko

*Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences,
Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland*

The design and synthesis of hybrid materials that consist of various organic components with inorganic acids has attracted an immense interest in the past few decades due to their potential applications in chemistry. Such materials, fabricated by the combination of inorganic and organic components are endowed with advantages of both building elements, which in result give rise to diverse structural chemistry [1-3] and novel physical properties [4].

This study is a continuation of our investigations in the field of simple organic sulfates [5]. We successfully synthesized a set of 4 new sulfates/hydrogen sulfates with 2-amino-4-methyl-3-nitropyridine and 2-amino-3-methylpyridine (Table 1, Fig. 1-2).

Compound	I	II	III	IV
Empirical formula	C ₆ H ₉ N ₃ O ₆ S ₁	C ₁₂ H ₁₆ N ₆ O ₈ S ₁	C ₆ H ₁₀ N ₂ O ₄ S ₁	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₅ S ₁
Chemical formula	C ₆ H ₈ N ₃ O ₂ (HSO ₄)	(C ₆ H ₈ N ₃ O ₂) ₂ SO ₄	C ₆ H ₉ N ₂ (HSO ₄)	(C ₆ H ₉ N ₂) ₂ SO ₄ ·H ₂ O
Space group	<i>P</i> -1	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	7.835(3)	10.557(4)	8.029(3)	10.909(4)
<i>b</i> (Å)	8.105(3)	13.632(4)	10.647(4)	10.700(4)
<i>c</i> (Å)	15.881(4)	12.211(4)	11.541(4)	14.267(4)
α (°)	97.03(3)	90	82.95(3)	90
β (°)	90.21(3)	97.12(3)	87.95(3)	110.34(3)
γ (°)	90.15(3)	90	67.93(3)	90
<i>V</i> (Å ³)	1004.9(6)	1743.8(10)	907.3(6)	1561.5(10)
<i>Z</i>	4	4	4	4

Table 1. Crystallographic data for compounds **I-IV**.

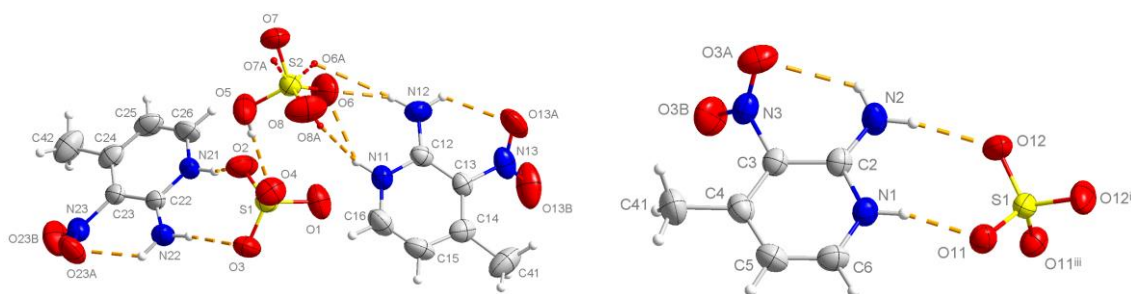


Figure 1. The ionic entities of the compound **I** (left) and compound **II** (right). Displacement ellipsoids for non-H atoms are drawn at the 50% probability level.

The experimental data reveal the existence of stable infinite $[\cdots\text{H}-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}^-]_{\infty}$ chains in compounds **I**, **III**, and infinite inorganic chain of sulfate-water $[\cdots\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{O}-\text{H}^+]_{\infty}$ in the compound **IV** (Fig. 3). The presence of 2-amino-4-methyl-3-nitropyridinium and 2-amino-3-methylpyridinium units plays a

crucial role in stabilizing anion-anion and anion-water clusters. Charge-assisted hydrogen-bonded (2+1)-unit with sulfate anion was found in compound **II**.

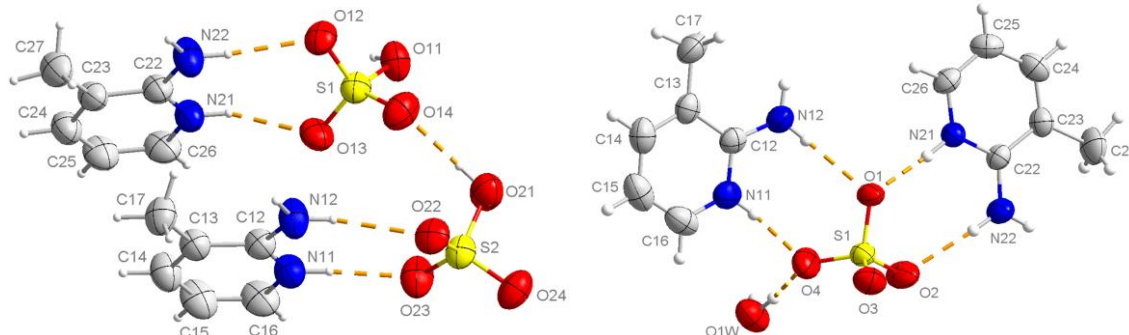


Figure 2. The structural units of the compound **III** (left) and compound **IV** (right). Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

The three dimensional network is ensured by hydrogen bonds, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ and weak $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, which occur between the organic cations, sulfate (or hydrogen sulfate) anions and water molecules (in compound **IV**). Additionally, in compounds **I–II** the hydrogen atoms of amino groups are engaged in the intramolecular $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds with oxygen atoms of nitro groups. Furthermore, $\text{N}-\text{O}\cdots\pi$ interactions are observed in complexes **I** and **II**. The packing of the crystals are stabilized by weak $\pi-\pi$ interactions.

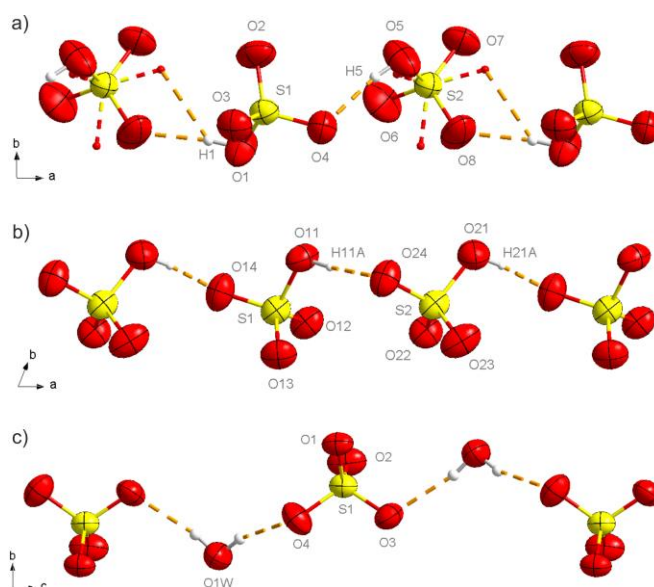


Figure 3. The chain patterns formed by: hydrogen sulfate anions propagating along the a axis in (a) compound **I** and (b) compound **III**; (c) the inorganic anion chain propagating along the c axis in compound **IV**.

Literature

- [1] T.J. Bednarchuk, V. Kinzhybalo & A. Pietraszko, *Acta Cryst.* **C72** (2016) 432.
- [2] T.J. Bednarchuk, V. Kinzhybalo, O. Bednarchuk & A. Pietraszko, *J. Mol. Struct.* **1120** (2016) 138.
- [3] T.J. Lukianova, V. Kinzhybalo & A. Pietraszko, *Acta Cryst.* **E71** (2015a) m191.
- [4] Z. Czapla, S. Dacko, & A. Wařkowska, *J. Phys.: Condens. Matter.* **15** (2003) 3793.
- [5] T.J. Lukianova, V. Kinzhybalo & A. Pietraszko, *Acta Cryst.* **E71** (2015b) 1444.

MODELOWANIE ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO W π -KOMPLEKSIE AZOTANU MIEDZI(I)

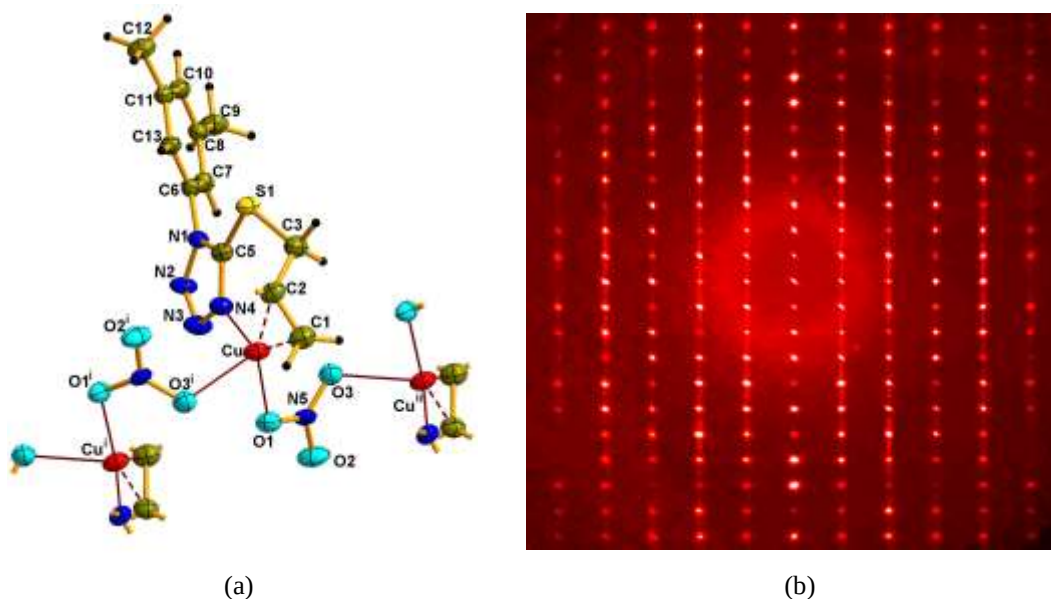
**Dorota Komornicka¹, Vasyl Kinzhybalo¹, Yurii I. Slyvka², Nazar T. Pokhodylo²,
Myhailo Yu. Luk'yanov², Marek Wołczyrz¹, Marian G. Mys'kiv²**

¹ Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław

² Wydział Chemii, Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franki,
Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lwów, Ukraina

Pierwsze badania dotyczące absorpcji etylenu w wodnym roztworze chlorku miedzi(I) wykonane ponad sto lat temu spowodowały rozwój zainteresowania chemią związków π -koordynacyjnych miedzi(I). Obecnie π -kompleksy Cu(I) z olefinami badane są z uwagi na ich znaczenie w biochemii oraz zastosowanie jako katalizatory w syntezach organicznych, dzięki ich aktywności fluorescencyjnej oraz innym przydatnym właściwościom [1]. W ostatnich latach, szczególną uwagę zwrócono na syntezę i badanie π -koordynacyjnych związków miedzi(I) z pochodnymi allylowymi heterocyklicznymi związków organicznych. Stwierdzono, że połączenie elastycznej grupy allylowej z heterocyklicznym rdzeniem odgrywa ważną rolę w stabilizacji miedzi na +1 stopniu utlenienia w związkach z solami miedzi(I), które są bardzo nietrwałe lub w ogóle nie istnieją w stanie wolnym [2-5].

Podczas badań nad związkami kompleksowymi miedzi(I) został otrzymany kompleks z 5-(aliltio)-1-(3,5-dimetylofenylo)-1*H*-tetrazolem o składzie $[\text{Cu}(m\text{-C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S})\text{NO}_3]$, który krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ ($a=7,94 \text{ \AA}$, $b=12,76 \text{ \AA}$, $c=14,71 \text{ \AA}$). Otoczenie koordynacyjne miedzi to piramida trygonalna. Ligand organiczny koordynuje w sposób chelatujący, a azotan pełni funkcję mostkowego liganda, co prowadzi do powstania łańcuchów równoległych do kierunku osi a (rys. 1a). Łańcuchy łączą się w warstwy prostopadłe do kierunku osi c .

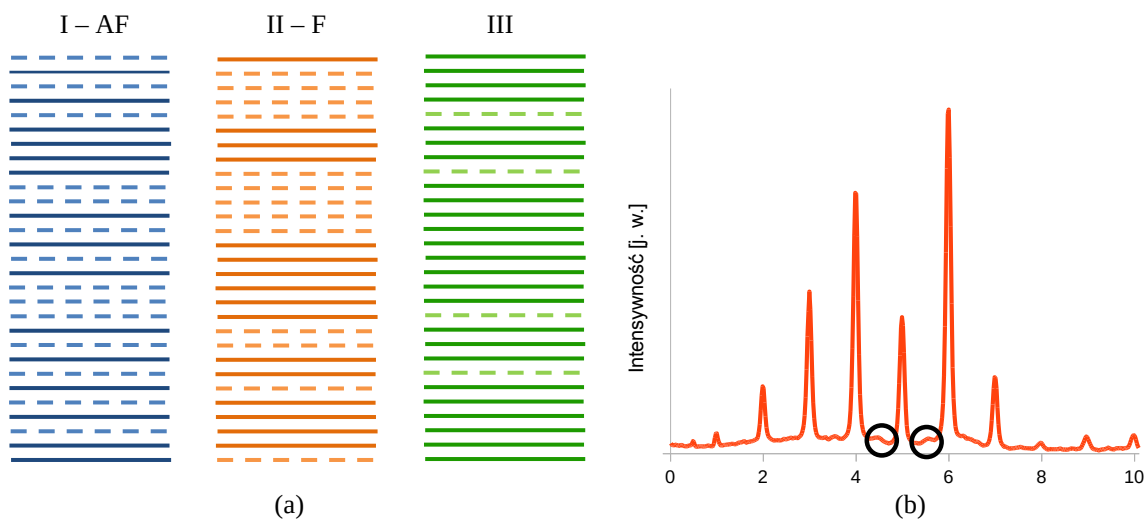


Rys. 1. (a) Fragment struktury $[\text{Cu}(m\text{-dmphast})\text{NO}_3]$. (b) Warstwica $h2l$ ze smugami rozpraszania dyfuzyjnego (brak smugi przechodzącej przez środek warstwicy, dla $h = 0$).

Pomiary dyfraktometryczne wykazały obecność rozpraszania dyfuzyjnego, co jest wyjątkowym zjawiskiem w tej grupie związków. Smugi rozpraszania dyfuzyjnego układają się równolegle do osi c^* sieci odwrotnej i przechodzą przez refleksy braggowskie. Wygaszone są tylko smugi na płaszczyźnie $0kl$ (rys. 1b). Smugi dyfuzyjne wskazują na nieporządek występujący pomiędzy płaszczyznami atomowymi rozciągającymi się prostopadle do kierunku osi c .

Przeprowadzono modelowanie rozpraszania dyfuzyjnego mające na celu uzyskanie informacji o strukturze lokalnej badanego związku. Silne wiązania występujące w warstwach ab powodują, że warstwy te są silnie skorelowane; zatem łańcuchy $[\text{Cu}(m\text{-dmphast})\text{NO}_3]_\infty$, które mogą występować w dwóch odmianach chiralnych w całej strukturze, w wybranej warstwie ab występują tylko w jednej postaci. Wobec tego zweryfikowane zostały modele z nieporządkiem występującym pomiędzy idealnie uporządkowanymi warstwami.

Rozważano modele posiadające uporządkowanie warstw typu *ferro* (F, sąsiadujące warstwy o tej samej chiralności) oraz *antyferro* (AF, sąsiadujące warstwy o przeciwnej chiralności) – rys. 2a. Okazało się, że w strukturze nie mogą występować duże obszary zawierające uporządkowanie typu AF, gdyż powodowałaby to zmianę struktury średniej, a taka zmiana nie jest obserwowana. Ponadto, zostały sprawdzone modele z różną zawartością warstw o odmiennej chiralności. Okazało się, że warstwy takie występują w dużo mniejszej liczbie (ok. 10% wszystkich warstw). W strukturze występują także dodatkowe korelacje pomiędzy warstwami, które powodują powstawanie subtelnych efektów na smugach dyfuzyjnych w postaci słabego wzmocnienia intensywności w połowie odległości pomiędzy refleksami braggowskimi (rys. 2b). Prowadzi to do lokalnego podwojenia komórki elementarnej w kierunku osi c (rys. 2a – model III).



Rys. 2. (a) Schematyczne modele warstwowe $[\text{Cu}(m\text{-dmphast})\text{NO}_3]_\infty$. (b) Profil smugi 10l z zaznaczonymi miejscami z widocznym wzmocnieniem intensywności pomiędzy refleksami braggowskimi.

Literatura

- [1] Naohiko Yoshikai, Eiichi Nakamura. *Chem. Rev.*, **112**(4) (2012) 2339-2372.
- [2] Yu. Slyvka, E. Goreschnik, A. Pavlyuk, M. Mys'kiv, *Centr. Eur. J. Chem.*, **11** (2013) 1875–1901.
- [3] E. A. Goreschnik, Yu. I. Slyvka, M. G. Mys'kiv, *Inorg. Chim. Acta*, **377** (2011) 177-180.
- [4] Yu. I. Slyvka, *J. Struct. Chem.*, **56** (2015) 998-999.
- [5] E. Goreschnik, G. Veryasov, D. Morozov, Yu. Slyvka, B. Ardan, M. Mys'kiv, *J. Organomet. Chem.*, **810** (2016) 1–11.

RACEMIC AND ENANTIOPURE THIOUREA DERIVATIVES AT HIGH PRESSURE

**Damian Paliwoda¹, Andrzej Okuniewski², Jarosław Chojnacki²,
Michael Hanfland¹ and Barbara Becker²**

¹*European Synchrotron Radiation Facility, 71 Avenue des Martyrs,
38043 Grenoble Cedex 9, France*

²*Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry,
Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland*

It is commonly known that many of biologically active substances are chiral and can interact differently with living organisms. Hence, enantiomer resolution and asymmetric synthesis are of great importance for the pharmaceutical, chemical, and food industries.

Separation techniques that are most frequently used employ crystallization methods. In the solid state, enantiopure and racemic substances tend to form crystals with different symmetry. According to Wallach's rule [1,2], racemates form denser crystals than enantiomers. However, the validity of the rule is often broken and many exceptions have been reported so far [3].

High pressure favours high density solids and therefore can be applied for enantiomeric resolution of the chiral compounds defying Wallach's rule [4]. It has been estimated by Jacques, Collet, and Wilen that the racemates less dense than the enantiomers should be spontaneously separated below 1 GPa [5].

Recently we have reported our X-ray diffraction studies on racemic and chiral *N*-benzoyl-*N'*-(1-phenylethyl)thiourea [6]. The formation of NH...S bonded centrosymmetric dimers has been observed in racemic crystals (**1**), while in more densely packed *S*-enantiomer (**2**) the NH group does not interact with any acceptor.

Here we report our high pressure study of these compounds up to at least 3.45 GPa. A series of high-pressure single-crystal diffraction experiments on **1** (monoclinic crystals, space group *C2/c*) and **2** (orthorhombic crystals, space group *P2₁2₁2₁*) have been performed at High Pressure ID09A Beamline at ESRF (Grenoble, France) using parallel monochromatic X-ray beam ($E = 30$ keV, $\lambda = 0.413$ Å) focused to 30×30 µm on the sample loaded into membrane Diamond Anvil Cell and topped by silicon oil.

The most unusual negative linear compressibility observed for **1**, molecular arrangements and pressure-dependent structural transformations in **1** and **2** will be presented.

References

- [1] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **286** (1895) 90.
- [2] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.* **286** (1895) 119.
- [3] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9811.
- [4] J. Marciniak, M. Andrzejewski, W. Cai, A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 4309.
- [5] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Krieger Publishing Company: Malabar, FL, (1994).
- [6] A. Okuniewski, J. Chojnacki, B. Becker: *Synthesis, structure and properties of racemic and enantiopure N-benzoyl-N'-(1-phenylethyl)thiourea*. 55th Polish Crystallographic Meeting, Wrocław, **B20** (2013) 194.

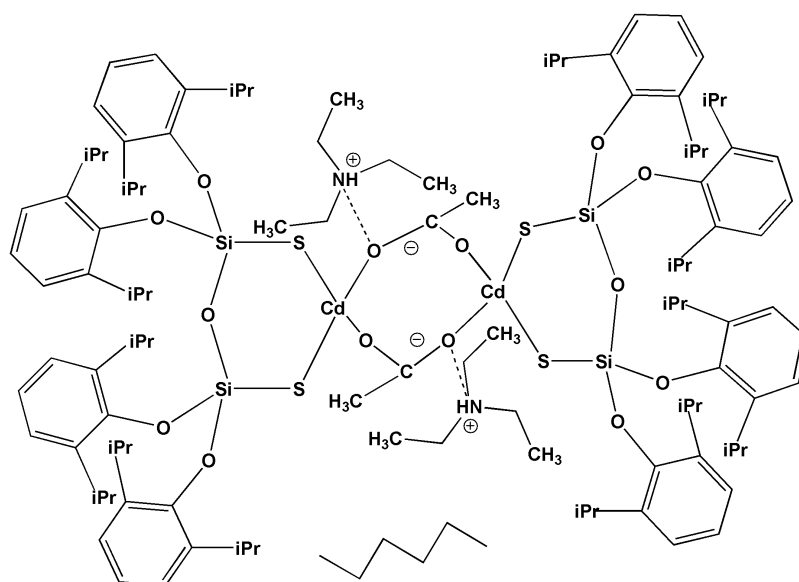
STRUKTURA KRystaliczna NOWYCH POCHODNYCH DISILOKSANU-1,3-DITIOLU

Anna Ciborska, Anna Dołęga

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

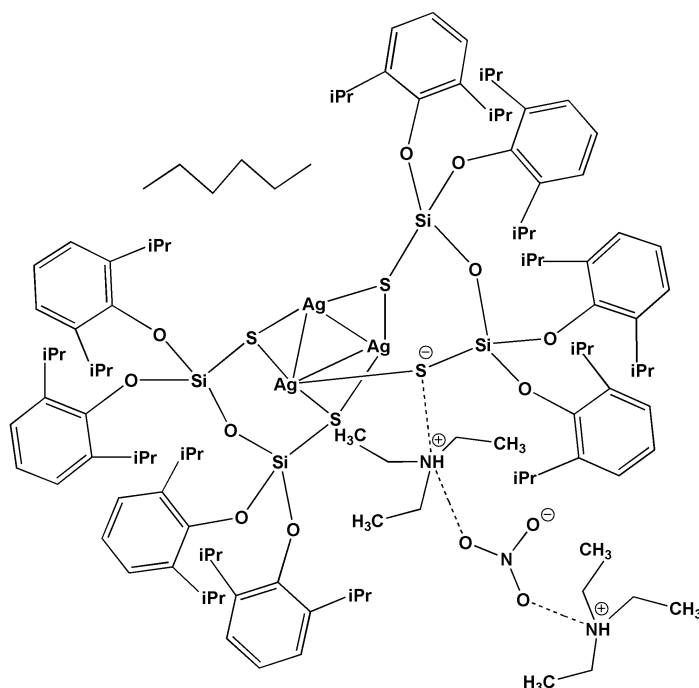
Rozwój nowych ścieżek syntezy prekursorów służących do otrzymywania nowych materiałów stanowi stale aktywny obszar badań naukowych. Wynika to z faktu ich potencjalnego zastosowania w technologii nowych materiałów i katalizie [1,2]. Prezentowane wyniki są częścią naszych badań nad funkcjonalizowanymi pochodnymi organoksylanów, organoksylanotiole oraz organoksylanoli [3,4].

Obecnie przedstawiamy wyniki badań strukturalnych dwóch anionowych kompleksów metali **(1)**, **(2)** zawierających nowy ligand oksodisiladitiolanowy o właściwościach chelatujących.



Rys. 1

Produkt reakcji octanu kadmu z disilokso-1,3-ditiolem **(1)** jest kompleksem dwurdzeniowym. Krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/n$ ($Z = 2$, $a = 15.038(2)\text{\AA}$, $b = 22.686(5)\text{\AA}$, $c = 19.020(3)\text{\AA}$, $\beta = 101.093(12)^\circ$). Geometria ligandów wokół atomu Cd jest tetraedryczna. Każdy atom Cd związany jest z dwoma atomami siarki liganda oksodisiladitiolanowego oraz dwoma atomami tlenu jonów octanowych pełniących rolę ligandów mostkujących. Dodatkowo w kryształach na jeden kompleksowy anion przypadają dwa jony trietyloamoniowe związane wiązaniami wodorowymi z atomami tlenu jonów octanowych oraz cząsteczka heksanu. Długość wiązania Cd-S wynosi $2.4542(8)\text{\AA}$ i pozostaje zgodna z długościami wiązań Cd-S w innych połączeniach zawierających tego typu jednostki koordynacyjne [4].



Rys. 2

Związek disiloksanu-1,3-ditiolu (**2**) z jonami srebra to kompleks trójdzeniowy. Związek ten krystalizuje w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej $P\bar{1}$ ($Z = 2$, $a = 15.740(4)\text{\AA}$, $b = 18.567(5)\text{\AA}$, $c = 23.991(8)\text{\AA}$ oraz $\alpha = 108.21(2)^\circ$, $\beta = 101.15(2)^\circ$, $\gamma = 98.54(2)^\circ$). Długości wiązań Ag-S mieszczą się w zakresie od $2.398(2)\text{\AA}$ do $2.437(2)\text{\AA}$. Wartości te pozostają w zgodzie z długościami wiązań Ag-S w innych połączeniach zawierających podobne jednostki koordynacyjne [5]. Natomiast odległości Ag...Ag ($2.924(1)\text{\AA}$, $2.950(1)\text{\AA}$, $2.975(1)\text{\AA}$) są nieznacznie większe od wiązania metalicznego Ag-Ag ($2.88\text{\AA}$), ale mniejsze niż suma słabych oddziaływań van der Waalsa metal-metal ($3.44\text{\AA}$). Podobne oddziaływania Ag...Ag zostały opisane w literaturze [6]. Jonom kompleksowym towarzyszą jony trietyloamoniowe oraz dodatkowo azotan trietyloamoniowy co pokazano na Rys. 2. Ugrupowania te łączą się za pomocą wiązań wodorowych N-H...O i N-H...S. Ze względu na trudne do modelowania, znaczne nieuporządkowanie cząsteczek rozpuszczalnika oraz jonów, trietyloamoniowych usunięto je z ostatecznego stosując funkcję squeeze w programie Platon.

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

Literatura

- [1] Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications. Edited by Guido Kickelbick (2007) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN 978-3-527-31299-3.
- [2] K.L. Fajdala, T.D. Tilley; Chem. Mater. 16 (2004) 1035-1047.
- [3] A. Dołęga, A. Jabłońska, A. Pladzyk, Ł. Ponikiewski, W. Ferenc, J. Sarzyński, A. Herman, Dalton Trans. **43** (2014) 12766-12775
- [4] A. Ciborska, E. Conterosito, M. Milanesio, K. Kazimierzczuk, K. Rzymowska, K. Brzozowski and A. Dołęga, Eur. J. Inorg. Chem. **19** (2015) 3059-3065
- [5] J. Chojnacki, B. Becker, A. Koniz, M. J. Potrzebowski and W. Wojnowski, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1999) 3063-3068.
- [6] A.A. Ibrahim, H. Khaledi, H. Mohd Ali, Polyhedron **81** (2014) 457-464.

SZEŚCIORDZENIOWE KLASTERY RENU JAKO PRODUKTY OTRZYMYWANE METODAMI ELEKTROCHEMICZNYMI

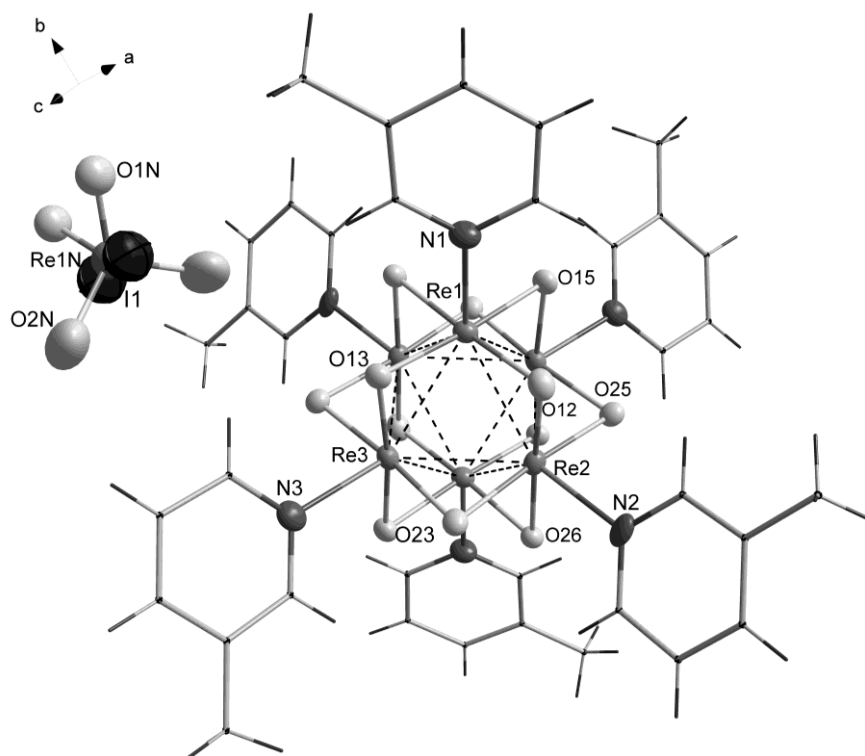
Monika K. Krawczyk¹, Marta S. Krawczyk², Tadeusz Lis³

¹*Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Wrocławski, Pl. Maxa Born'a 9, 50-204 Wrocław*

²*Wydział Farmaceutyczny z O. Analityki Medycznej, Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu, ul. Borowska 211, 50-556 Wrocław*

³*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Prowadząc badania nad reakcjami halogenków renu(III) z aminami w obecności wody w łagodnych warunkach syntezy [1,2], interesujące wydawało się sprawdzenie, jakie produkty można wyizolować, gdy do badanych układów zostanie przyłożona różnica potencjałów. Eksperymenty wykazały, że metody elektrochemiczne są alternatywnym podejściem syntetycznym umożliwiającym otrzymanie sześciordzeniowych klastery renu.



Rysunek. Struktura związku kompleksowego $[\text{Re}_6(\mu\text{-O})_{12}(\text{3-Mepy})_6]^+ 0.38\text{I}^- 0.62(\text{ReO}_4^-) \cdot 1.5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{3-Mepy})$ krystalizującego w typie grup przestrzennych C2/c . Dla przejrzystości rysunku usunięto cząsteczki H_2O i nieskoordynowanej 3-Mepy.

Literatura

- [1] M. S. Krawczyk, M. K. Krawczyk, M. Siczek, T. Lis, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 6578.
- [2] M. S. Krawczyk, M. K. Krawczyk, M. Siczek, T. Lis, *Polyhedron* 97 (2015) 248.

PRZEJŚCIE FAZOWE I STRUKTURA KRYSZTAŁU [NEt₄][NMe₄][ZnBr₄]

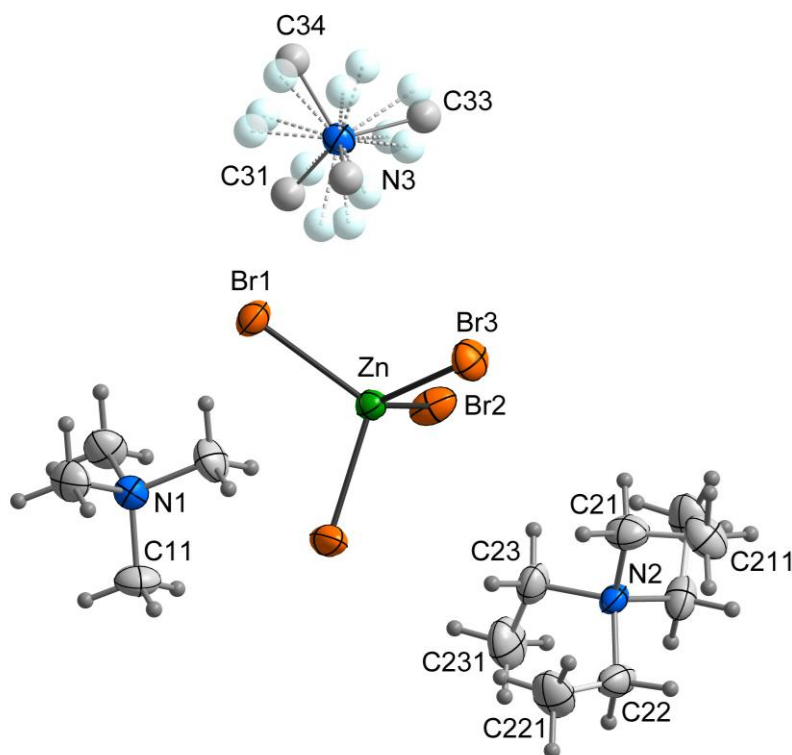
M. K. Krawczyk¹, A. Ingram², R. Cach¹, Z. Czapl², O. Czupiński³, S. Dacko¹

¹*Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Wrocławski, Pl. Maxa Born¹ 9,
50-204 Wrocław*

²*Katedra Fizyki, Politechnika Opolska, ul. Ozimska 75, 45-271 Opole*

³*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

Otrzymano nowy kryształ o wzorze [NEt₄][NMe₄][ZnBr₄], który scharakteryzowano rentgenostrukturalnie w temperaturze pokojowej. Badana sól zbudowana jest z dwóch rodzajów kationów: N(CH₃)₄⁺ i N(C₂H₅)₄⁺ oraz anionu [ZnBr₄]²⁻ (Rys.). Satisfakcjonujące rozwiązanie znaleziono w układzie tetragonalnym, w typie grup przestrzennych $P\bar{4}2_1m$. W kryształcie zarówno anion (atomy Zn, Br1 i Br3) jak i kation [NEt₄]⁺ (atomy N2, C21, C211, C23, C231) leżą na płaszczyźnie zwierciadlanej m . Jon [ZnBr₄]²⁻ ma geometrię nieznacznie zdeformowanego tetraedru. W kryształcie jon [NMe₄]⁺ występuje w dwóch jednakowo obsadzonych pozycjach szczególnych o symetriach położenia $\bar{4}$ i $2mm$ (kation [NMe₄]⁺ nieuporządkowany w czterech pozycjach).



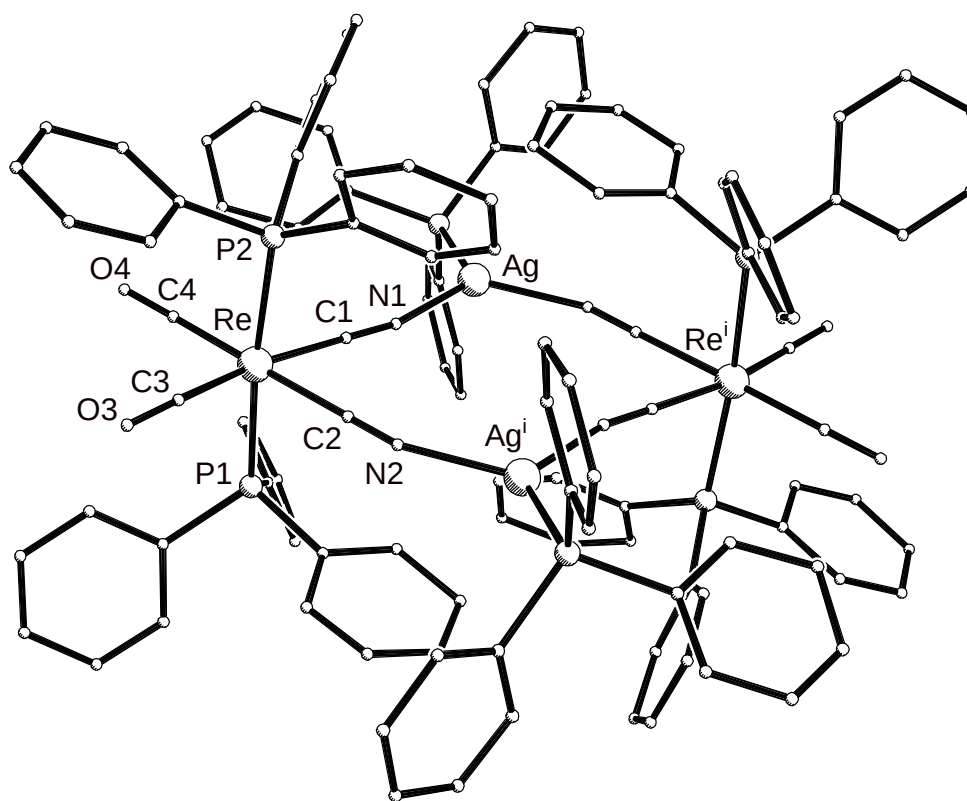
Rys. Struktura kryształu [NEt₄][NMe₄][ZnBr₄].

CZTERORDZENIOWY HETEROMETALICZNY KOMPLEKS RENU I SREBRA

M. K. Krawczyk^{*}, R. Bikas, M. S. Krawczyk, T. Lis

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

Otrzymano i zbadano rentgenograficznie nowy heterometaliczny kompleks renu ze srebrem o wzorze $[\text{Re}(\mu\text{-CN})\text{Ag}(\mu\text{-CN})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$. Kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym, w typie grup przestrzennych *P*-1. Jest to cykliczny czterordzeniowy kompleks o strukturze zbliżonej do geometrii kwadratu, który zawiera rdzeń zbudowany z dwóch atomów Re i dwóch atomów Ag mostkowanych ligandami CN^- .



Rysunek. Struktura molekularna kompleksu $[\text{Re}(\mu\text{-CN})\text{Ag}(\mu\text{-CN})(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]_2$
Kod symetrii (i) = $-x, -y, -z$.

(*) Aktualny adres: Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Wrocławski, Pl. Maxa Borna 9, 50-204 Wrocław

STRUKTURA ZWIĄZKU KOORDYNACYJNEGO KADMU Z POCHODNĄ IMIDAZOLU I LIGANDEM SILANOTIOLANOWYM

Piotr Maślewski, Anna Dołęga

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

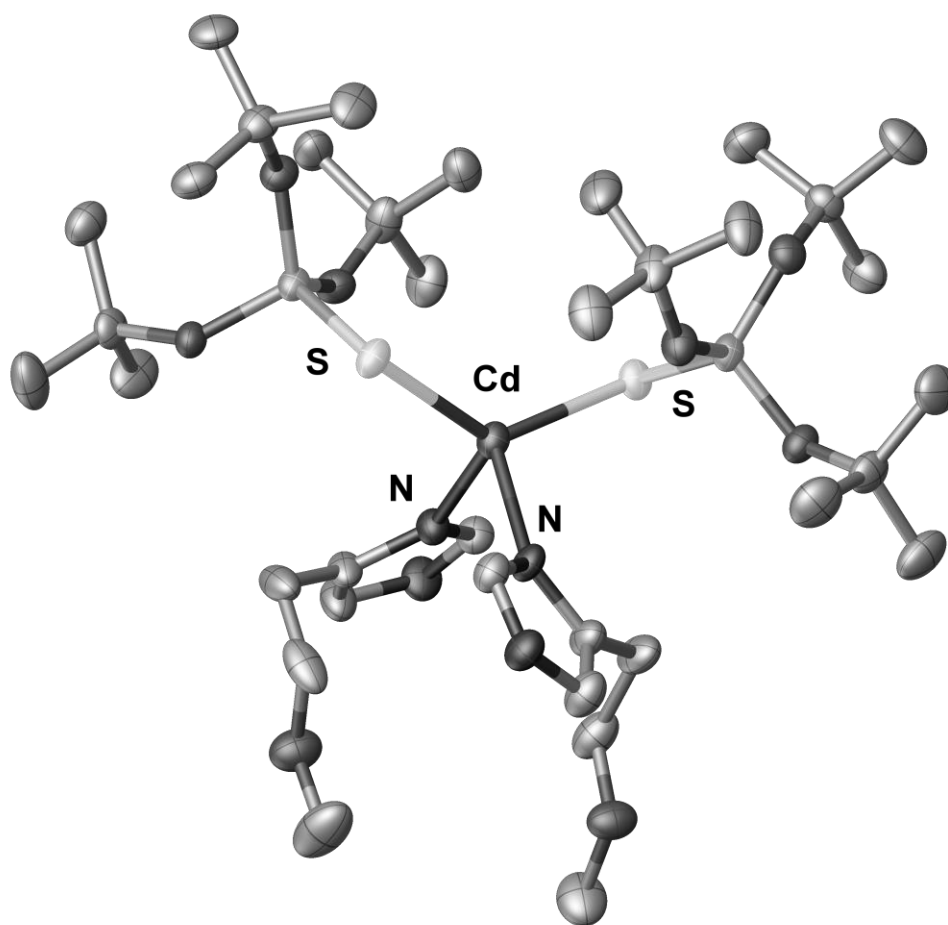
Kadm jest pierwiastkiem toksycznym dla istot żywych, posiadającym tendencję do akumulowania się w ich organizmach. Jego obecność prowadzi do m.in. zaburzenia procesów metabolicznych, stresu oksydacyjnego oraz procesu kancerogenezy. Na poziomie molekularnym kadm wykazuje własności podobne do atomu cynku, rywalizując z nim o miejsce wiązania metalu w białkach, co prowadzi do utraty ich zdolności katalitycznych. Pierwiastek ten wykazuje szczególnie duże powinowactwo do białek zawierających reszty cysteiny, tworząc z nimi układy o dużej trwałości. Innym ligandem często biorącym udział w wiązaniu jonów metali przez proteiny jest pierścień imidazolowy, pochodzący z reszt histydyny. W metaloproteinach cynkowych atom metalu najczęściej jest koordynowany przez reszty cysteiny i histydyny. Dla białek tego typu, w dwóch trzecich przypadków jon metalu wiązany jest przynajmniej przez jedną resztę obu aminokwasów. [1,2,3]

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano heteroleptyczny związek kompleksowy kadmu z metoksyetyloimidazolem oraz tri-*tert*-butoksylanotiolem. Jest to układ o LK=4 posiadający po dwa ligandy S- i N-donorowe, o wzorze sumarycznym $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2]$. W pracy przedstawiona zostanie analiza strukturalna otrzymanego związku.

Wzór związku	$[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2]$
Układ krystalograficzny	Trójskośny
Grupa przestrzenna	$\bar{P}1$
Wymiary komórki elementarnej	
a [Å]	13.8340(11)
b [Å]	14.1329(11)
c [Å]	14.2225(11)
α [deg]	77.689(6)
β [deg]	79.219(6)
γ [deg]	63.917(6)
Objętość [Å ³]	2426.25

Tab. 1. Wybrane dane krystalograficzne otrzymanego kompleksu.

A-49



Rys. 1. Struktura $[\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O})_2\{\text{SSi}(\text{OtBu})_3\}_2]$.

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

Literatura

- [1] M.P. Waalkers, *Mutat. Res.*, **533** (1999) 107-120.
- [2] H. Siegel, A. Saha, N. Saha, P. Carloni, L.E. Kapinos, R. Griesser, *J. Inorg. Biochem.*, **78** (2000) 129-137
- [3] I. Bertini, A. Rosato, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **18** (2007) 2546-2555

A NOVEL CRYSTAL STRUCTURE OF CAFFEIC ACID MONOHYDRATE

Michał Gacki, Karolina Kafarska, Jakub Wojciechowski, Wojciech M. Wolf

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

Natural antimicrobial compounds have been found in herbs, vegetables and fruits [1]. Caffeic acid i.e the (3,4-dihydroxycinnamic acid) (CA) is an important hydroxycinnamates derivate, the major subgroup of phenolic compounds. CA has two hydroxyl groups at the phenyl ring, which together with the carboxylic moiety are responsible for the two distinctively different binding modes of the title compound. It belongs to the large group of humic substances, which play a key role in the biodegradation processes. They easily form complexes with ions widely existing in the environment [2]. Moreover, caffeic acid shows interesting biological activity as an antioxidant, anti-cancer and anti-inflammatory agent [3].

This communication presents novel crystal structure of caffeic acid monohydrate. In the crystal acid molecules form dimmers connected by hydrogen bonds involving carboxylic groups additionally stabilized by waters.

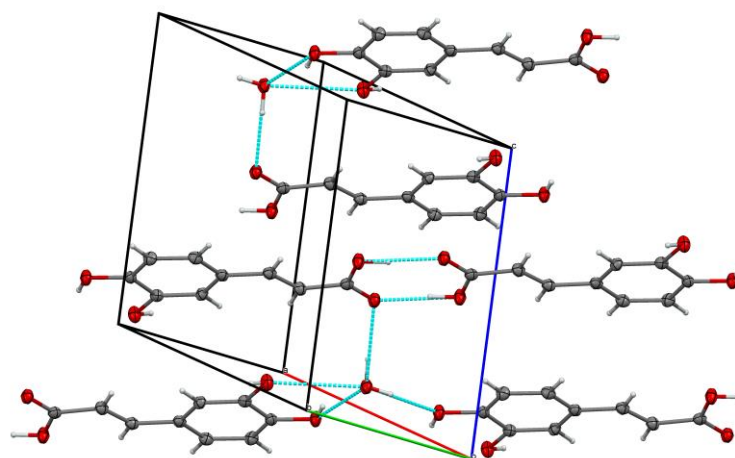


Fig. 1. A view of crystal packing of caffeic acid monohydrate. Hydrogen bonds are represented by blue dashed lines.

References

- [1] M. Kalinowska., J. Piekut., A. Bruss., *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **122** (2014) 631-638
- [2] G. M. Lombardo, G. Portalone., *Dalton Trans.*, **41** (2012) 14337
- [3] J. Chao, Y. Liu, *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, **132** (2014) 152-159

CRYSTAL STRUCTURES AND IR SPECTROSCOPY OF TWO NOVEL Ca(II) COMPLEXES WITH NON-STEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUGS

Michał Gacki, Karolina Kafarska, Jakub Wojciechowski, Wojciech M. Wolf

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

Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAID) belong to large group of drugs with diverse chemical compositions and different therapeutic potentials [1]. It is well known that the majority of NSAID's are carboxylic acids with the carboxylate group available for metal-ligand interactions [2]. Ketoprofen (Hket), (2-(3-benzoylphenyl)propanoic acid) [3] and mefenamic acid (Hmef), (2-(2,3-dimethylphenyl)aminobenzoic acid) are widely used as an analgesics and anti-rheumatics for the treatment of headache as well as dental and postoperative pains [1].

The aim of our work was to obtain novel coordination Ca(II) compounds with either ketoprofen or mefenamic acid. Studies on metal complexes with non-steroidal anti-inflammatory drugs, have shown that those compounds are less toxic and more active as compared to free ligands [4].

This communication describes IR spectroscopy and crystal structures of $[\text{Ca}(\text{ket})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$ **1** and $\{[\text{Ca}(\text{mef})_2 \cdot (\text{EtOH})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ **2**. In both compounds crystal packing is dominated by one dimensional infinite polymeric chains. Coordination polyhedra are strongly deformed dodecahedrons (Fig. 1).

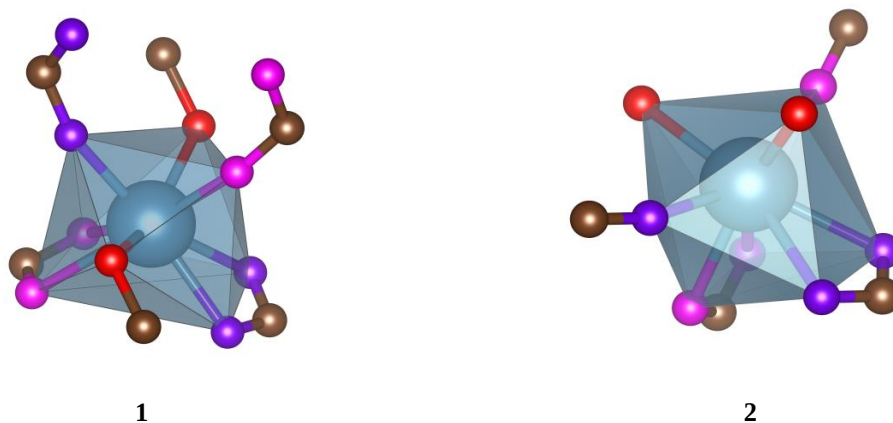


Fig. 1. A view of coordination polyhedra generated for Ca(II) complex with mefenamic acid **1** and ketorprofen **2**

References

- [1] S. Siva, S. Kothai Nayaki, N. Rajendiran, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, (2014) doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2014.12.002>
- [2] C. Nunez, A. Fernandez-Lodeiro, J. Fernandez-Lodeiro, J. Carballo, J. Luis Capelo, C. Lodeiro, *Inorg. Chem. Commun.*, **45** (2014) 61-65
- [3] R. Mullangi, M. Yao, N.R. Srinivas, *Biomed. Chromatogr.*, **17** (2003) 423–434
- [4] M. A. Carvalho, E. G. R. Arruda, D. M. Profirio, A. F. Gomes, F. C. Gozzo, A. L. B. Formiga, P. P. Corbi, *J. Mol. Struct.*, **1100** (2015) 6-13

REAL SPACE BOND INDICATORS FOR INTRAMOLECULAR HYDROGEN BOND

Magdalena Pruska, Magdalena Malecka

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

pruska.magdalena@onet.eu

Seven theoretical molecules containing six- and five- membered rings are reported with special focus on intramolecular hydrogen bonds (O/N-H ... O/N). Geometry of theoretical moieties were optimized with using B3LYP method with 7 various database functions. The geometrical and topological parameters based on QTAIM theory [1] were analyzed and compared with, Electron Localizability Indicators (ELI-D) [2] and delocalization index[3]. The typical descriptors: the volume of the ELI-D basin, the electron population within the ELI-D basin (ELI pop), ELI-D value at attractor position (ELI_{max}), for C=C, C-C, C=O/N, C-O/N bonds and for hydrogen interaction O/N-H...O/N were defined.

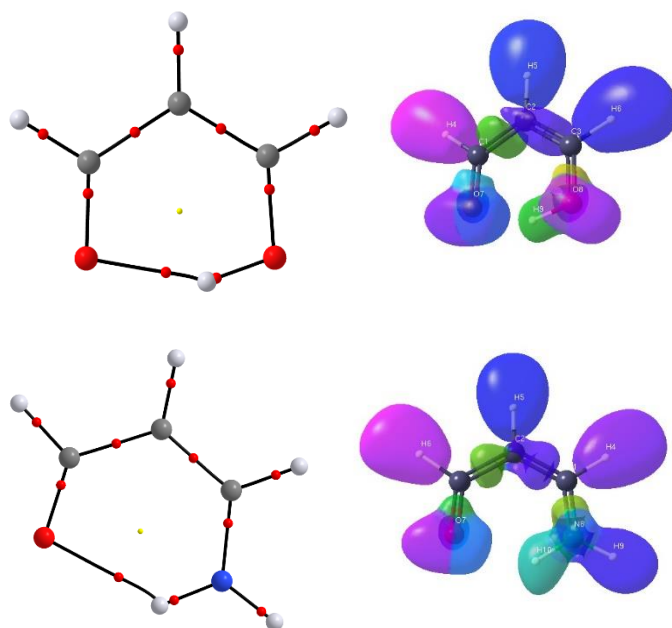


Figure 1. The molecular graphs (on left) with theoretical ELI-D localization domain representations (on right) for intramolecular O-H...O (upper row) and N-H...O (lower row).

Reference

- [1] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford University Press. **1990**
- [2] M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem*, 2004, **97**, 651–6581
- [3] R. F. W. Bader; M. E. Stephens, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 7391–7399

X-RAY DIFFRACTION OF IONIC LIQUID CRYSTALS

Anna Bihun, Błażej Dziuk*Faculty of Chemistry, Opole University, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland*

Ionic liquids are described as chemical compounds composed of an organic cation and an organic or inorganic anion. Melting point of the ionic liquids is by definition lower than the boiling point of water, which distinguishes them from the molten salts, for which melting temperatures are much higher. The ionic liquids are commonly liquid at or below room temperature, and often, there is a need to store them under special conditions (e.g. the absence of moisture). Main difference from typical salts is considerably lower melting temperature [1-2].

Ionic liquids are a group of potential solvents and/or catalysts used in various types of reactions including: Diels-Adler, Friedel-Crafts, Heck and Morita-Baylis-Hillman reactions, esterification, condensation, hydrogenation, and polymerization of olefins [3]. An example of the ionic liquid used in the polymerization of ethylene is 1-(3-triethoxysilyl)propyl-3-methylimidazolium chloride [4]. However, in publications, this imidazolium ionic liquid is described in a liquid form, and there is still missing reports about structural studies of the crystalline form.

We have presented the synthesis of functionalized ionic liquid, 1-(3-triethoxysilyl)propyl-3-methylimidazolium chloride (Fig. 1), which is sensitive to air and moisture and characterized by a wide range of melting temperature. The resulting product was a slightly yellow liquid, which partly crystallized into large crystals (Fig. 2).

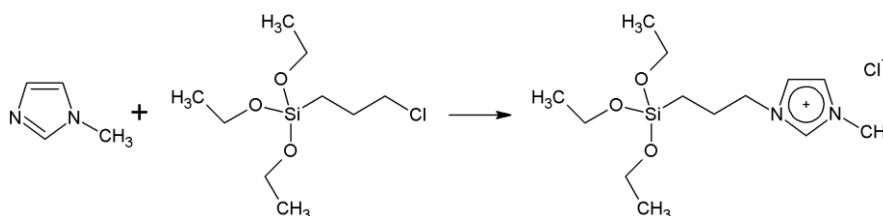


Fig. 1. The synthesis of 1-(3-triethoxysilyl)propyl-3-methylimidazolium chloride



Fig. 2. Photo of 1-(3-triethoxysilyl)propyl-3-methylimidazolium chloride

Preparing of imidazolium ionic liquid crystals suitable for the X-ray analysis is extremely difficult, mainly because of the strong hygroscopic nature of the compound and a very wide range of its melting point (from 20 to 54 °C, $T_{\text{peak}} = 47.9$ °C). For this reason, a series of attempts to develop the best method of preparing crystal for the X-ray analysis, were undertaken. Thanks to one of methods we were able to start the short data

collection measure. During the test, measurement has managed to determine the preliminary unit cell parameters of the studied ionic liquid. The correctness of 57% of reflections enables the software calculated following unit cell: $a = 7.99$ (2) $b = 20.44$ (3) $c = 21.78$ (4) and the volume of the unit cell is established by $V = 3471$ (12). These parameters are not found in Cambridge Structural Database (CSD) [23], the large volume of the unit cell may suggest that we are dealing with ionic liquid crystals. However, the measurement was aborted because of poor quality of the reflections, which did not allow solving the structure. Nevertheless, it can be assumed that the best method will allow performing a complete measurement after further improvement.

Bibliography

- [1] T. Welton, *Chem. Rev.*, **99** (1999) 2071.
- [2] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.*, **102** (2002) 3667
- [3] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A Gen.*, **373** (2010) 1
- [4] Ochędzan-Siodłak, A. Bihun, *Polym. Int.*, **64** (2015) 1600

KRYSTALIZACJA *IN SITU* I BADANIA STRUKTURALNE HYDRATÓW 3-PIROLINY

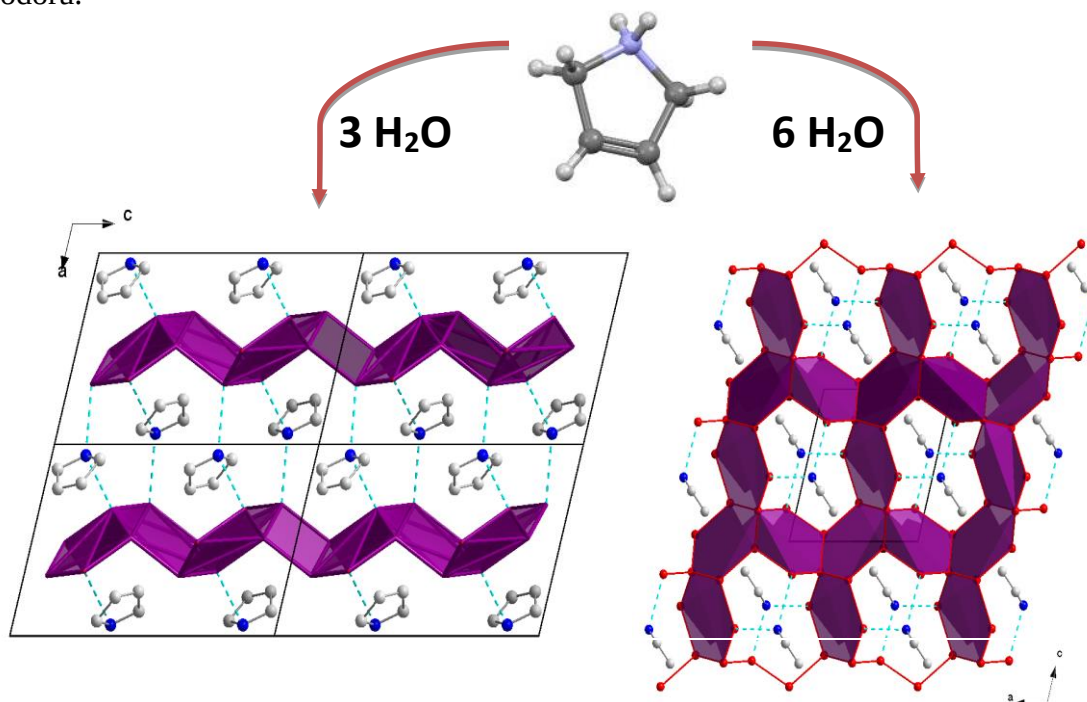
Patryk Rzepiński, Łukasz Dobrzycki, Michał K. Cyrański, Roland Boese

*Wydział Chemii, Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów
im. J. Czochralskiego, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa*

3-pirolina, zwana również 2,5-dihydropirole (C₄H₇N), jest pięcioczłonową aminą cykliczną zawierającą podwójne wiązanie. W temperaturze pokojowej jest cieczą. Obecność atomu azotu z wolną parą elektronową może mieć wpływ na powstawanie rozmaitych hydratów o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Przebadanie możliwości tworzenia tego typu układów jest celem niniejszego projektu.

Wykorzystując metodę krystalizacji *in situ* [1] sprzężonej z laserem IR otrzymano dwa hydraty 3-piroliny zawierające trzy lub sześć cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę aminy (Rys.1). Trihydrat krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$ ($V = 690 \text{ \AA}^3$), gdzie cząsteczki wody tworzą warstwy. Cząsteczki aminy łączą się z cząsteczkami H₂O poprzez wiązanie wodorowe N $\cdots$ H – O. Heksahidrat, krystalizujący w grupie przestrzennej $P2_1/m$ ($V = 538 \text{ \AA}^3$), zawiera trójwymiarową sieć oddziaływujących ze sobą cząsteczek H₂O. W strukturze cząsteczki 3-piroliny wbudowane są do sieci cząsteczek H₂O, a układ jest przykładem semiklatratu [2].

Wszystkie struktury posiadają nieuporządkowane cząsteczki 3-piroliny i wody. Nieporządek cząsteczek wody przejawia się w alternatywnych położeniach atomów wodoru.



Rys. 1. Upakowanie komórek elementarnych otrzymanych hydratów 3-piroliny

Podziękowania

Praca została finansowana przez Narodowe Centrum Nauki w ramach konkursu OPUS 2 (UMO-2011/03/B/ST4/02591).

Literatura

- [1] R. Boese, M. Nussbaumer, "In Situ crystallisation Techniques", in: "Organic Crystal Chemistry", Ed. D. W. Jones, Oxford University Press, Oxford, England, (1994), 20-37
- [2] D. L. Fowler, W. V. Loebenstein, D. B. Pall, C. A. Kraus., *J. Am. Chem. Soc.* (1940), 62, 1

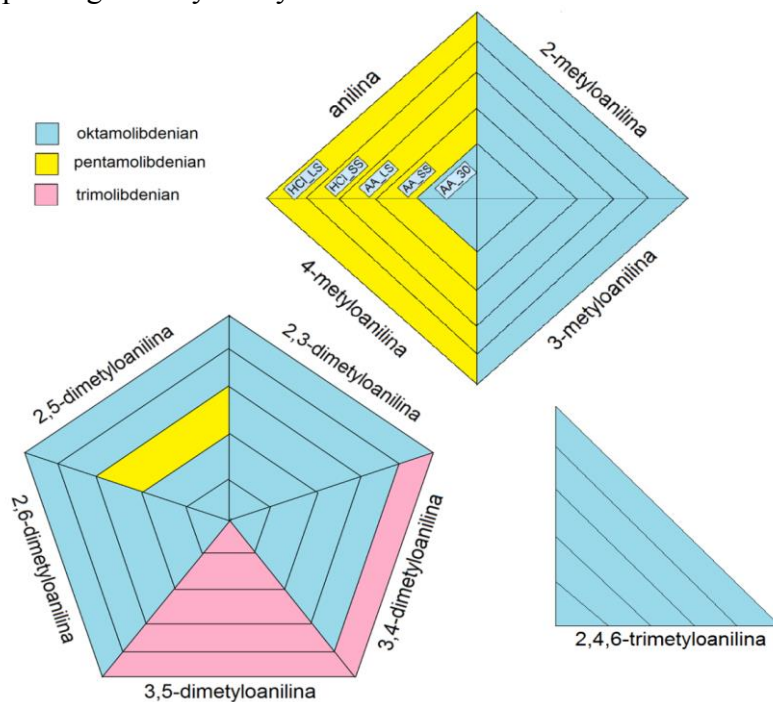
POLIMOLIBDENIANY METYLOPOCHODNYCH ANILINY

B. Bożek¹, P. Serda², W. Łasocha^{1,2}¹*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska;*²*Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Polska*

Ze względu na wzrastające zainteresowanie reakcjami utleniania cykloalkanów oraz epoksydacji naturalnych olefin istotne staje się znalezienie odpowiednich katalizatorów dla powyższych procesów. Od niedawna prowadzone są badania w których testowane są związki molibdenu jako potencjalne katalizatory dla tego typu reakcji [1].

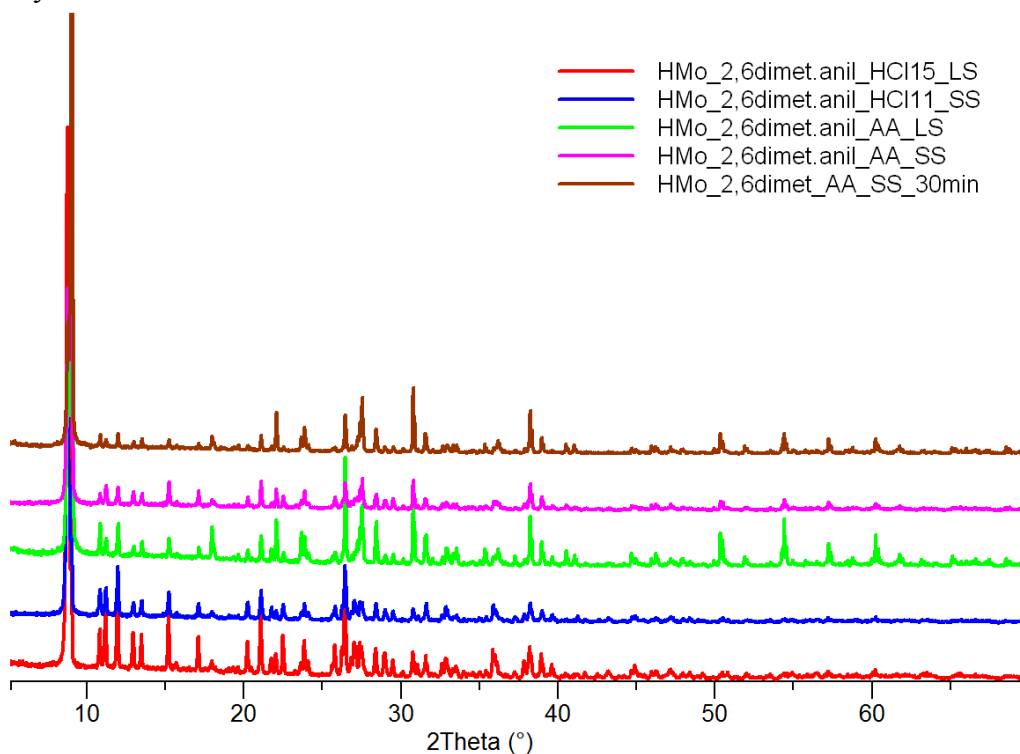
Celem badań była synteza i charakterystyka polioksomolibdenianów aniliny i jej pochodnych. Wybrano pochodne aniliny zawierające jedną, dwie oraz trzy grupy metylowe (2-metyloanilinę, 3-metyloanilinę, 4-metyloanilinę, 2,3-dimetyloanilinę, 2,5-dimetyloanilinę, 2,6-dimetyloanilinę, 3,4-dimetyloanilinę, 3,5-dimetyloanilinę i 2,4,6-trimetyloanilinę). Badano powyższą grupę związków, celem sprawdzenia, czy podobne związki (metyloaniliny) tworzyć będą podobne typy molibdenianów w analogicznych warunkach syntezy.

Dla każdego z otrzymanych preparatów przeprowadzono pomiar dyfrakcji proszkowej w temp. pokojowej przy użyciu dyfraktometru x'pert pro mpd. Następnie przeprowadzono analizę fazową, analizy chemiczne i badania strukturalne, które potwierdziły wcześniejszą tezę o korelacjach pomiędzy rodzajem aminy a powstającymi związkami. Zauważono także, że wpływ na rodzaj powstającego molibdenianu mają warunki syntezy (czas reakcji i rodzaj zakwaszenia). W celu porównania typu otrzymanych związków oraz rodzaju użytej aminy, wyniki syntez zilustrowano w sposób graficzny na Rys. 1.

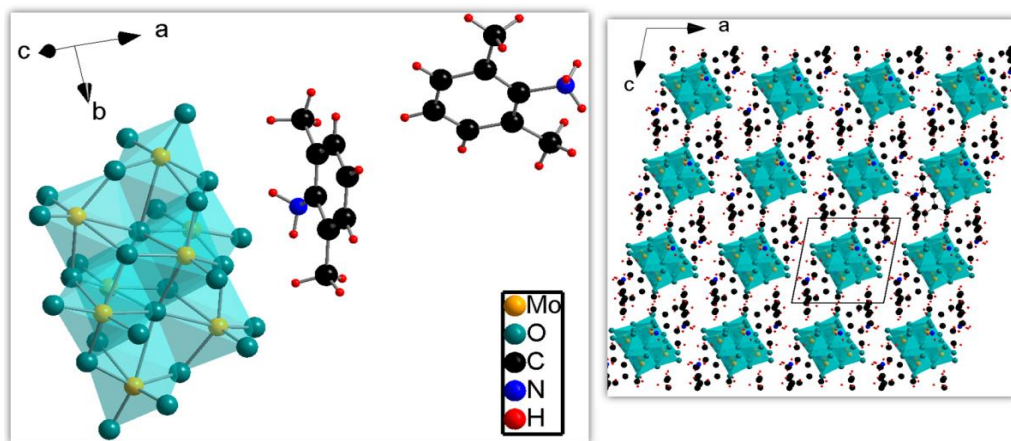


Rys. 1. Zestawienie typów otrzymanych związków. Oznaczenia: AA-acetic acid, LS i SS oznaczają krótkie i długie syntezy.

Poniżej przedstawiono strukturę (Rys.3) oraz proszkowe obrazy dyfrakcyjne (Rys.2.) dla jednego ze związków otrzymanego w wyniku syntez z użyciem 2,6-dimetyloaniliny w różnych warunkach.



Rys. 2. Dyfraktogramy związków otrzymanych w wyniku syntezy z 2,6-dimetyloaniliną



Rys. 3. Jednostka asymetryczna i upakowanie molekuł dla oktamolibdenianu 2,6-dimetyloaniliny. Grupa przestrzenna: P -1; parametry komórki elementarnej: $a=10.508(5)$, $b=11.578(5)$, $c=11.686(5)$, $\alpha=118.591(5)$, $\beta=93.740(5)$, $\gamma=101.146(5)^\circ$, $V=1204.12\text{\AA}^3$

W dalszych etapach badań zaplanowano wykonanie analiz fizykochemicznych przy użyciu takich technik jak IR, SEM, TG/DSC, XRPD vs. temp. a następnie przeprowadzenie testów katalitycznych w procesach utlenienia.

Literatura

- [1] Tatiana R. Amarante, Patricia Neves, Cátia Tomé, Marta Abrantes, Anabela A. Valente, Filipe A. Almeida Paz, Martyn Pillinger, Isabel S. Gonçalves, Inorg. Chem. 2012, 51, 3666–3676

PRODUKTY REAKCJI 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLU Z 2-FORMYLOBENZONITRYLEM

Anna Kwiecień, Zbigniew Ciunik

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

Reakcja pomiędzy 4-amino-1,2,4-triazolem a różnymi pochodnymi benzaldehydu może prowadzić zarówno do imin [1–3] jak i stabilnych hemiaminali [4–6]. O produkcie końcowym decydują zarówno warunki reakcji jak i właściwości podstawników znajdujących się przy pierścieniu benzaldehydowym. W przypadku podstawników elektronodonorowych oraz reakcji prowadzonej pod chłodnicą zwrotną w etanolewym roztworze z dodatkiem kwasu solnego jako katalizatora otrzymuje się zwykle iminy [7]. Kiedy reakcję prowadzono na substratach zawierających podstawniki wyciągające elektrony w rozpuszczalnikach aprotycznych w temperaturze pokojowej bez dodatku kwasu hemiaminale otrzymywano jako główny produkt.

Wpływ podstawników na reaktywność pierścienia aromatycznego został opisany za pomocą równania Hammetta [8] które można zapisać w postaci:

$$\log_{10}(k/k_0) = \rho\sigma \text{ lub } \log_{10}(K/K_0) = \rho\sigma$$

Równanie to ma zastosowanie do opisu wpływu podstawnika X w pozycji *meta* i *para* na reaktywność grupy funkcyjnej Y w pochodnych benzenu *m*- lub *p*-XC₆H₄Y. *k* lub *K* są to odpowiednio stała szybkości reakcji i stała równowagi dla danej reakcji pochodnej *m*- lub *p*-XC₆H₄Y, podczas gdy *k*₀ lub *K*₀ odnoszą się do reakcji związku C₆H₅Y (X = H). ρ jest stałą charakterystyczną dla danej reakcji podstawnika Y w szeregu substratów o analogicznej budowie. σ jest stałą charakterystyczną dla danego podstawnika *m*- lub *p*-X i obrazuje właściwości elektronowe danego podstawnika. Duża dodatnia wartość stałej σ świadczy o zdolności podstawnika do wyciągania elektronów z pierścienia aromatycznego przy pomocy efektu indukcyjnego i/lub rezonansowego w porównaniu do wpływu atomu wodoru; duża ujemna wartość stałej σ świadczy o większej możliwości dostarczenia elektronów do pierścienia w porównaniu do atomu wodoru.

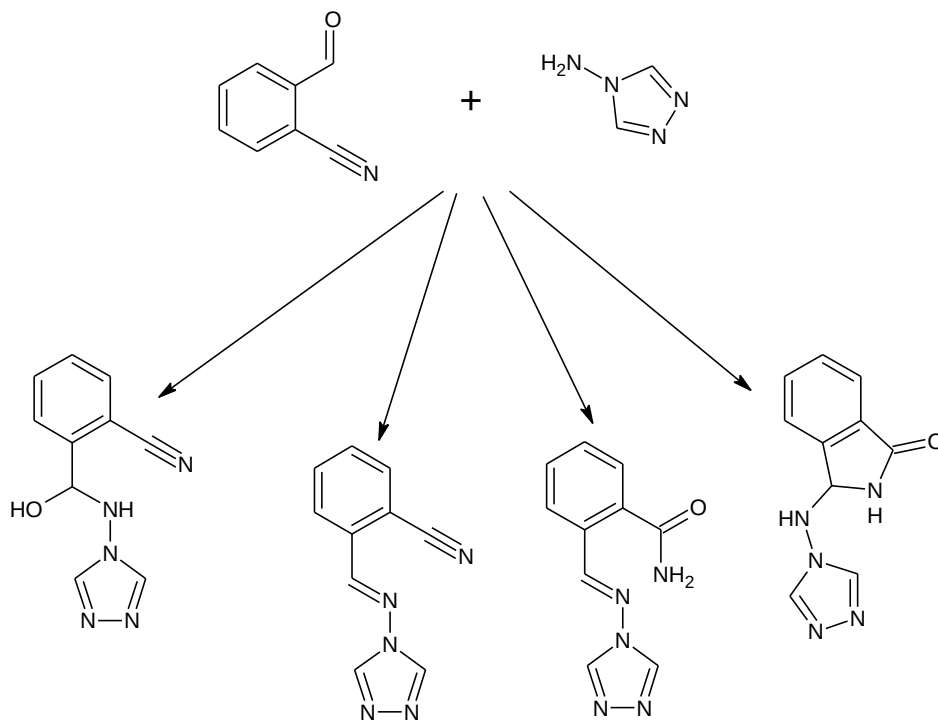
Równanie Hammetta nie znajduje zastosowania w przypadku położenia podstawników w pozycji *orto*, gdyż w tym przypadku duże znaczenie odgrywają efekty steryczne.

W przypadku zastosowania w reakcji otrzymywania hemiaminali 2-formylobenzonitrylu jako aldehydu poza spodziewanymi produktami jakimi są imina w środowisku kwaśnym i hemiaminal w obojętnym, udało się otrzymać pewne mniej oczywiste produkty wynikające z bliskiego sąsiedztwa grupy formylowej i cyjanowej. W pracy przedstawione zostaną struktury krystaliczne produktów reakcji zachodzącej pomiędzy 4-amino-1,2,4-triazolem a 2-formylobenzonitrylem zachodzących w różnych warunkach:

- zasady Schiffa powstające w środowisku kwaśnym
- hemiaminali - powstających w rozpuszczalnikach aprotycznym (acetonitryl), krystalizujących w wyniku powolnego odparowania rozpuszczalnika (5 ml, 3-4 dni)

A-56

- benzamidu - tworzącego się w acetonitrylu po długim czasie (zamknięte naczynie, kilka tygodni)
- laktamu - synteza w metanolu w temperaturze wrzenia, krystalizacja z mieszaniny metanol:toluen 1:1



Rys. 1. Schematy i produkty reakcji zachodzącej pomiędzy 4-aminotriazolem a 2-formylobenzonitrylem

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] Z. Ciunik i K. Drabent, *Polish Journal of Chemistry*, **75** (2001) 1475-1482.
- [2] Z. Ciunik, K. Drabent i L. Szterenberga, *Journal of Molecular Structure*, **64** (2002) 175-182.
- [3] S. Berski, Z. Ciunik, K. Drabent, Z. Latajka i J. Panek, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (2004) 12327-12332.
- [4] M. Barys, Z. Ciunik, K. Drabent i A. Kwiecień, *New Journal of Chemistry*, **34** (2010) 2605-2611.
- [5] A. Kwiecień, M. Barys i Z. Ciunik, *Molecules*, **19** (2014) 11160-11177.
- [6] S. Berski i L. Z. Ciunik, *Molecular Physics*, **113** (2015) 765-781.
- [7] Y. P. Kitaev, V. I. Savin, V. V. Zverev i G. V. Popova, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **7** (1971) 522-526.
- [8] A. D. McNaught i A. Wilkinson, „IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")” Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.

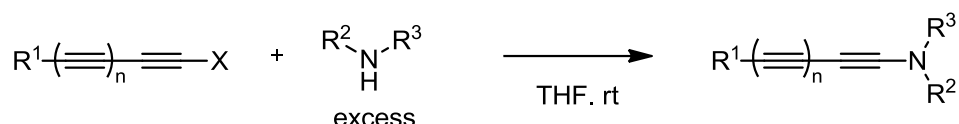
STRUKTURY KRystaliczne POLIYNÓW Z AMINOWĄ GRUPĄ KOŃCOWĄ

Patrycja Męcik, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

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

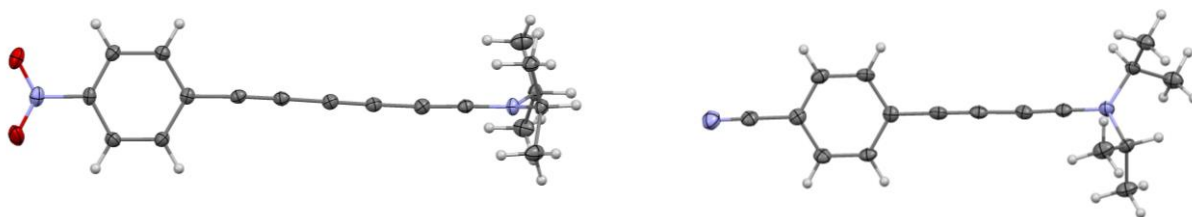
Poliyny to związki które zawierają w swoim łańcuchu naprzemiennie położone wiązania potrójne i pojedyncze[1]. Posiadają one wiele interesujących właściwości takich jak przewodnictwo elektryczne[2], właściwości optoelektroniczne[3]. Ciekawym zjawiskiem wśród tych związków jest również możliwość polimeryzacji w kryształ. Polimeryzacja tego typu zachodzi przy udziale ciepła lub promieniowania elektromagnetycznego, bez udziału katalizatora[4].

W pracy zostały przedstawione poliyny z aminową grupą końcową. Otrzymane zostały w reakcji 1-halogenopoliynu i aminy w odpowiednich ilościach, w temperaturze pokojowej. Przeprowadzono syntezę serii związków o różnych długościach łańcucha poliynowego i z różnymi aminami.



Rys.1. Reakcja otrzymywania.

Udało się otrzymać monokryształy i wyznaczyć struktury w cieple stałym dla poniżej przedstawionych związków. Badania rentgenograficzne potwierdziły obecność otrzymanych produktów. Związki te krystalizują w grupie przestrzennej $P2_1/c$ w układzie jednoskońnym. Przeprowadzono analizę długości wiązań pomiędzy atomami i oddziaływań jakie występują w tych związkach



Rys. 2. Struktury badanych związków.

Literatura

- [1] S. Szafert, J.A. Gladysz, Chem. Rev., 103(2003), 4175-4206.
- [2] A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. Int. Ed., 40 (2001), 2581-2590.
- [3] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, Chem. Rev., 88 (1988), 183-200.
- [4] A. Sun, J. W. Lauher, N. S. Goroff, Science 2006, 312(2006), 1030-1034.

ROZPOZNANIE MOLEKULARNE W SOLACH BRUCYNY Z KWASEM *N*-(3-NITROBENZOILO)ASPARAGINOWYM

Agata Białońska, Zbigniew Ciunik, Emilia Ganczar

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

Otrzymywanie i krystalizacja frakcyjna soli diastereomerycznych jest jedną z najczęściej stosowanych metod prowadzących do rozdzielenia mieszanin racemicznych. Technika ta wymaga zastosowania czynnika rozdzielającego, którym w przypadku rozdzielania racemicznych kwasów jest optycznie czysta chiralna amina [1,2]. Założenie tej metody jest takie, że otrzymane w reakcji sole diastereomeryczne zawierające przeciwne enancjomery rozdzielanego kwasu krystalizują w oddzielnych frakcjach, ze względu na ich różną rozpuszczalność.

Na posterze prezentowane będą wyniki szeregu prób krystalizacji soli diastereomerycznych brucyny z kwasem *N*-(3-nitrobenzoilo)-DL-asparaginowym, kwasem *N*-(3-nitrobenzoilo)-D-asparaginowym oraz z kwasem *N*-(3-nitrobenzoilo)-L-asparaginowym. W wyniku tych prób otrzymano sól diastereomeryczną brucyny z kwasem *N*-(3-nitrobenzoilo)-D-asparaginowym, sól diastereomeryczną brucyny z kwasem *N*-(3-nitrobenzoilo)-L-asparaginowym, roztwór stały oraz sól podwójną. Przeprowadzone próby pokazują, że dobierając odpowiednie warunki krystalizacji można skutecznie przeprowadzić rozdział mieszaniny racemicznej kwasu *N*-(3-nitrobenzoilo)-DL-asparaginowego poprzez krystalizację frakcyjną soli diastereomerycznych brucyny. W trzech uzyskanych strukturach: soli podwójnej, roztworu stałego i soli diastereomerycznej brucyny z kwasem *N*-(3-nitrobenzoilo)-D-asparaginowym, kationy brucyny tworzą charakterystyczne dla siebie połączone warstwy. Wyjątkiem jest otrzymana struktura krystaliczna soli brucyny z kwasem *N*-(3-nitrobenzoilo)-L-asparaginowym, w której kationy brucyny tworzą strukturę trójwymiarową. W odróżnieniu od większości rozdziałów mieszanin racemicznych *N*-podstawionych pochodnych aminokwasów, w pierwszej frakcji skutecznego rozdzielenia racemicznego kwasu *N*-(3-nitrobenzoilo)-DL-asparaginowego poprzez krystalizację frakcyjną soli diastereomerycznych brucyny znajdują się aniony kwasu *N*-(3-nitrobenzoilo)-L-asparaginowego.

Otrzymane wyniki są pierwszym przypadkiem prób rozdzielenia poprzez otrzymanie i krystalizację frakcyjną soli diastereomerycznych, w którym, w zależności od warunków krystalizacji, sole diastereomeryczne brucyny tworzą oddzielne frakcje, roztwór stały lub sól podwójną.

Literatura

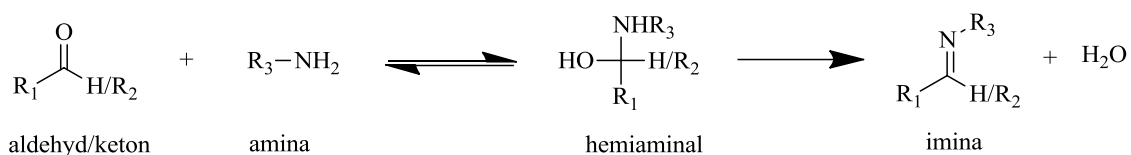
- [1] J. Jacques, S. Collet, S.H. Wilen, *Enantiomers, Racemates, and Resolutions*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991
- [2] J.T. Wróbel, *Preparatyka I Elementy Syntezy Organicznej*, Warszawa, 1983, 822-835

HEMIAMINALE NA BAZIE 4-AMINO-3,5-DIETYŁO-4H-1,2,4-TRIAZOLU

Robert Wróbel, Katarzyna Wajda-Hermanowicz, Zbigniew Ciunik

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

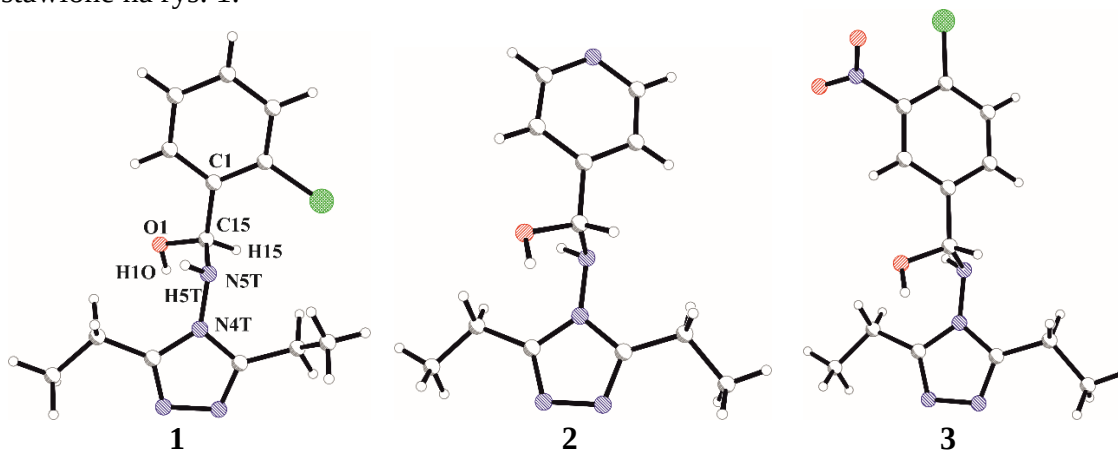
Wiele reakcji chemicznych przebiega z utworzeniem nietrwałego produktu przejściowego. Jedną z takich reakcji jest addycja nukleofilowa pierwszorzędowej aminy do aldehydu lub ketonu, prowadząca do nietrwałego, elektroobojętnego hemiaminalu od którego w kolejnym etapie reakcji odłącza się cząsteczka wody i powstaje trwała imina [1].



Schemat 1. Reakcja addycji nukleofilowej aminy do związku karbonylowego.

Aby otrzymać trwałe aminoalkohole zarówno w fazie stałej jak i roztworze, zaczęliśmy wykorzystywać funkcjonalizowane aldehydy i aminy o określonych właściwościach elektronowych [2] co prowadzi do zmiany profilu energetycznego reakcji otrzymywania imin [3]. Odpowiedni dobór podstawników umożliwia otrzymanie związków trwałych w fazie stałej w skali lat a w roztworze DMSO- d_6 z okresem połowicznego rozkładu do ok. ½ roku [4]. Niektóre z hemiaminali wykazują właściwości antybakteryjne zbliżone do erytromycyny [5].

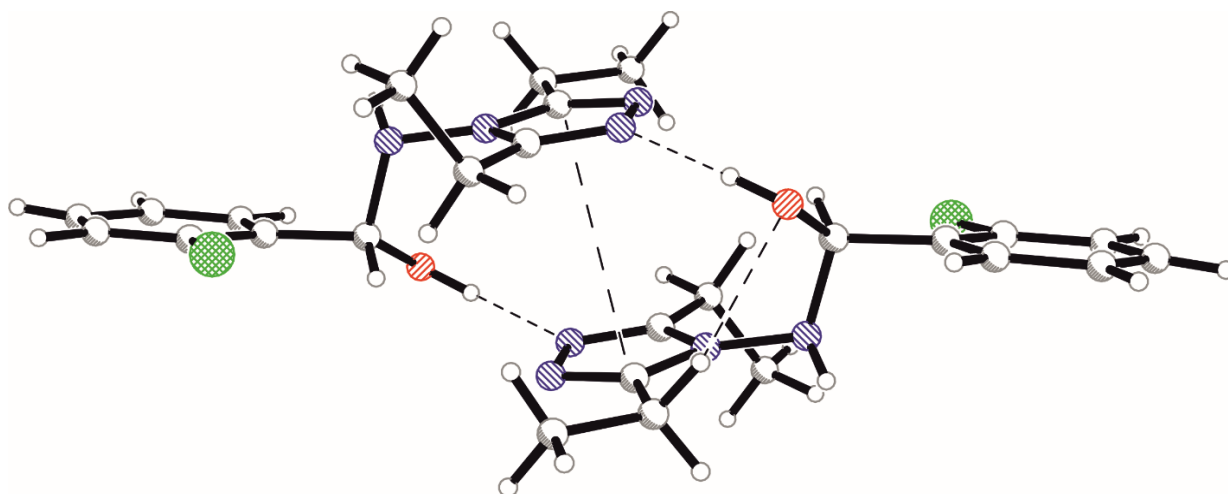
W reakcji 4-amino-3,5-dietylo-4H-1,2,4-triazolu z 2-chlorobenzaldehydem, 4-pirydynokarboaldehydem i 4-chloro-3-nitrobenzaldehydem udało się wyizolować trzy stabilne hemiaminale: 2-chlorofenyl[(3,5-dietylo-4H-1,2,4-triazol-4-yl)amino]-metanol (1), [(3,5-dietylo-4H-1,2,4-triazol-4-yl)amino][pirydyn-4-yl]metanol (2) oraz (4-chloro-3-nitrofenyl)[(3,5-dietylo-4H-1,2,4-triazol-4-yl)amino]metanol (3) przedstawione na rys. 1.



Rys. 1. Struktury molekularne 1, 2 i 3.

Związki **1** i **2** krystalizują w typie grup przestrzennych $P2_1/c$ w układzie jednoskośnym, natomiast **3** w typie grup przestrzennej $P\bar{1}$ w układzie trójskośnym. Przedstawione cząsteczki są zbudowane z dwóch pierścieni, triazolowego i fenyloвого, połączonych *antiperiplanarnie* łańcuchem atomów N4T-N5T-C15-C1 co prowadzi do najczęściej spotykanej w tej grupie związków – konformacji rozciągniętej. Atomy N5T i C15 posiadają hybrydyzację sp^3 w wyniku czego są centrami stereogenicznymi. W kryształach wszystkie cząsteczki występują w postaci diastereomerycznych par RS i SR.

Struktury krystaliczne otrzymanych związków są stabilizowane za pomocą międzycząsteczkowych wiązań wodorowych O-H $\cdots$ N, N-H $\cdots$ O, N-H $\cdots$ N, wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych C-H $\cdots$ O oraz oddziaływań stakingowych w przypadku **1** dochodzą dodatkowe wiązania halogenowe C-Cl $\cdots$ N. Wszystkie wymienione wyżej oddziaływania wpływają na zwiększenie trwałości hemiaminali w roztworze DMSO- d_6 .



Rys. 2. Oddziaływania międzycząsteczkowe N-H $\cdots$ O oraz staking pierścieni triazolowych łączące przeciwne diastereomery w **1**.

Literatura

- [1] M. B. Smith, J. March, *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, 6th Edition, (2007) 1281.
- [2] M. Barys, Z. Ciunik, K. Drabent, A. Kwiecień, *New J. Chem.*, **34** (2010) 2605-2611.
- [3] S. Berski, L. Z. Ciunik, *Mol. Phys.* **113** (2015) 765–781
- [4] K. Wajda-Hermanowicz, D. Pieniążczak, A. Zatajska, R. Wróbel, K. Drabent, Z. Ciunik, *Molecules* **20** (2015) 17109-17131.
- [5] M. Barys, Z. Ciunik, K. Drabent, B. Szponar, A. Gamian, Patent, (2013) PL 214249 B1, PL 382801 A1.

STRUKTURA KRystaliczna DWURDZENIOWEGO KOMPLEKSU RENIANU(VII) SREBRA(I) Z TRIAZOLOWĄ ZASADĄ SCHIFFA

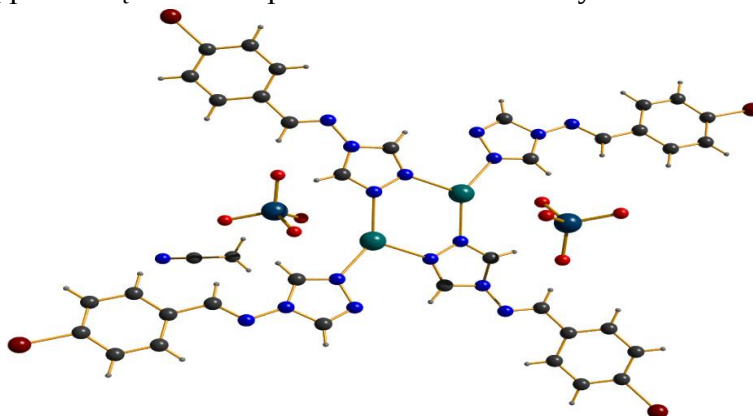
Agata Białońska, Sebastian Koniarz, Krzysztof Drabent

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

Projektowanie hybrydowych materiałów sorpcyjnych opiera się na odpowiednim doborze ligandów i jonów metali. Selektywność sorpcji zależy m.in. od posiadanych przez układ rozmiarów luk, w których będą umieszczane molekuly gościa [1]. Również istotne znaczenie ma odpowiedni dobór anionu, który może moderować rozmiar otrzymanych kanałów.

W ostatnim czasie pokazaliśmy, że dwurdzeniowy kompleks miedzi(I) z *N*-[(*E*)-(4-chlorobenzylideno)]-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminą tworzy sieć krystaliczną o interesujących właściwościach sorpcyjnych i związanym z sorpcją efektem „oddechu” [2]. Te interesujące właściwości kryształów kompleksu miedzi(I) przyczyniły się do poszukiwania analogicznych związków kompleksowych srebra(I) z *N*-podstawionymi-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminami. Do syntezy zastosowano renian(VII) srebra(I) należący do grupy związków heterometalicznych zawierających w składzie jon metalu o konfiguracji elektronowej d^{10} (np. Cu^+ , Ag^+) oraz jon metalu przejściowego o konfiguracji d^0 (np. Re^{7+} , W^{6+}). Charakterystyczną cechą tych układów jest wykazywanie przejść MMCT. Funkcjonalizowanie tych związków metali cząsteczkami organicznymi umożliwia modyfikacje właściwości optycznych i fotokatalicznych [3].

Na posterze prezentowana będzie struktura krystaliczna dwurdzeniowego kompleksu renianu(VII) *N*-[(*E*)-(4-bromobenzylideno)]-4*H*-1,2,4-triazolo-4-amina srebra(I). Kryształy wykazują symetrię grupy przestrzennej *P*-1. Dwa ligandy skoordynowane są terminalnie poprzez atom azotu N1 a dwa pozostałe ligandy tworzą podwójny mostek pomiędzy jonami metalu Ag(I) . W związku tym sfera koordynacyjna jonu srebra(I) ma geometrię trygonalną. Wolne przestrzenie pomiędzy dwurdzeniowymi jednostkami okupowane są przez cząsteczki rozpuszczalnika – acetonitrylu.



Rys. Struktura molekularna związku kompleksowego srebra(I)

Literatura

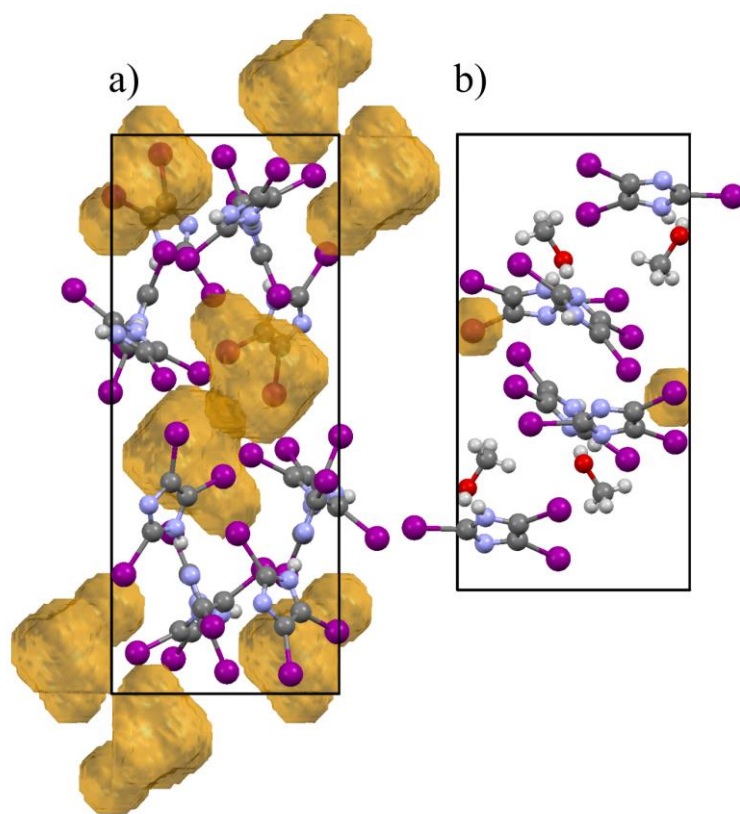
- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004), 43, 2334–2375
- [2] A. Białońska, K. Drabent, B. Filipowicz, M. Siczek, *CrystEngComm*, (2013), 15, 9859–9862
- [3] H. Lin, X. Wu, P. A. Maggard *Inorg. Chem.* (2009), 48, 11265–11276

WPLYW SOLWATACJI NA OBJĘTOŚĆ CZĄSTECZKOWĄ

Jędrzej Marciniak

Uniwersytet Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b,
61-614 Poznań, Polska

W warunkach wysokiego ciśnienia materiały poddane są siłom, które silnie promują gęste upakowanie i maksymalne zagospodarowanie przestrzeni. Wysokie ciśnienie wpływa na różnicę energii między cząsteczkami o odmiennym otoczeniu i może wywołać zmiany w konformacji, przemiany fazowe, solwatację, kokrystalizację i inne przemiany. Gdy rekrytalizowaliśmy α -2,4,5-trijodoimidazol ($Z'=3$) z metanolewego roztworu w ciśnieniu 0.2 GPa, otrzymaliśmy hemisolwat 2(2,4,5-trijodoimidazol) $\cdot$ CH₃OH, w którym metanol znajduje się między dwoma cząsteczkami trijodoimidazolu. Później, hemisolwat został otrzymany w ciśnieniu atmosferycznym, polimorf α zniknął i został zastąpiony nowym polimorfem γ ($Z'=4$). Przeprowadziliśmy analizę bazy struktur organicznych Cambridge Structural Database i porównaliśmy objętość czystych związków oraz ich solwatów. Informacje uzyskane w ten sposób podpowiadają, którą formę można selektywnie otrzymać w wysokim ciśnieniu.



Rysunek 1. Porównanie powierzchni kontaktów wyznaczających luki w strukturze α -2,4,5-trijodoimidazolu (a) i jego solwatu 2(2,4,5-trijodoimidazol) $\cdot$ CH₃OH. Parametry wyznaczające luki zostały tak dobrane, aby pokazać największe luki w strukturze solwatu, po czym zastosowano je również do analizy struktury 2,4,5-trijodoimidazolu.

Literatura

- [1] Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. a.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; van de Streek, J.; Wood, P. A. *J. Appl. Crystallogr.* **2008**, 41, 466–470.
- [2] Andrzejewski, M.; Marciniak, J.; Rajewski, K. W.; Katrusiak, A. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15, 1658–1665.

NOWE WYSOKOCIŚNIENIOWE ODMIANY POLIMORFICZNE TLENKU ARSENU(III)

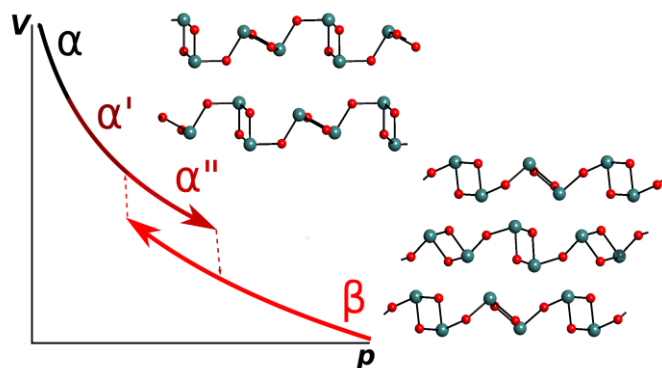
**Piotr A. Guńka, Kamil F. Dziubek, Maciej Dranka, Michael Hanfland,
Andrzej Katrusiak, Janusz Zachara**

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

Do niedawna znane były tylko dwie krystaliczne warstwowe odmiany polimorficzne tlenku arsenu(III) – kładetyt I i kładetyt II. Pierwszy z nich jest minerałem występującym w przyrodzie, a drugi został otrzymany w latach 40. XX wieku w laboratorium i nie został do tej pory zaobserwowany w skorupie ziemskiej.

Modelowanie struktur krystalicznych obu tych odmian pozwoliło wykazać, że kładetyt II ma wyższą energię sieci niż kładetyt I w całym przebadanym zakresie ciśnień do 25 GPa. Ponadto stwierdzono, że struktura kładetytu II nie jest stabilna powyżej 15 GPa i odmiana ta będzie ulegać przemianom polimorficznym. W celu weryfikacji tych przewidywań wykonano pomiary dyfrakcji synchrotronowego promieniowania rentgenowskiego na monokryształach kładetytu II, umieszczonych w komorze diamentowej pod ciśnieniem do 20 GPa.

Stwierdzono, że kładetyt II ulega kilku odwracalnym przemianom polimorficznym zachodzącym w sposób monokryształ w monokryształ, co pozwoliło na wyznaczenie struktur krystalicznych trzech nowych warstwowych odmian As_2O_3 . Kładetyt $\text{II}\alpha$ (układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, $Z = 4$) trwały pod ciśnieniem atmosferycznym ulega przemianie ciągłej (przemiana II rodzaju) pod ciśnieniem 2 GPa do odmiany $\text{II}\alpha'$ ($P2_1/a$, $Z = 8$) i następnie pod ciśnieniem 6 GPa następuje kolejna przemiana ciągła do odmiany $\text{II}\alpha''$ ($P2_1/a$, $Z = 24$). Pod ciśnieniem 11 GPa zachodzi przemiana nieciągła (I rodzaju) do polarnej fazy $\text{II}\beta$ ($P2_1$, $Z = 4$). Przy obniżaniu ciśnienia faza $\text{II}\beta$ przechodzi w fazę $\text{II}\alpha'$ z pominięciem fazy $\text{II}\alpha''$, a dalsze obniżanie ciśnienia prowadzi do odtworzenia fazy $\text{II}\alpha$. Zmiany zachodzące w wyznaczonych strukturach polegają na zmniejszaniu odległości międzywarstwowych oraz rozciąganiu, spłaszczaniu i różnicowaniu sąsiednich warstw.



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

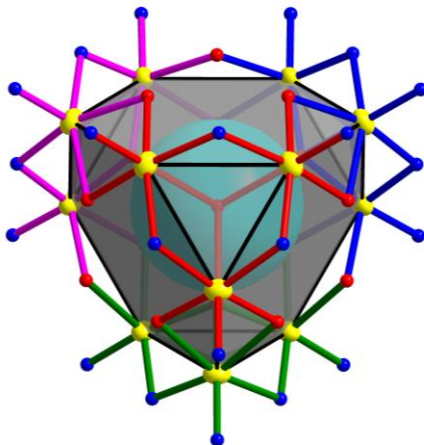
NOWE STRUKTURY KEGGINA NA PRZYKŁADZIE DWUNASTORDZENIOWYCH KLASTEROWYCH KOMPLEKSÓW RENU

Milosz Siczek

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

Struktury Keggina są układami tworzonymi najczęściej przez heteropolikwasy. Układy takie składają się z dwunastu oktaedrycznie otoczonych atomów metali tworzących rodzaj klatki, wewnątrz której zamykany jest tetraedrycznie otoczony heteroatom (P, S, Al) [1]. Związki o strukturze Keggina tworzą najczęściej pierwiastki takie jak wolfram, molibden, żelazo, mangan. Do tej pory nieznane były struktury tego typu dla renu.

W wyniku reakcji redukcji nadrenianu sodu otrzymano nowy rodzaj struktury Keggina zawierający jony sodu wewnątrz dwunastordzeniowego klasterowego kompleksu o wzorze $\text{Na}_8[\text{Re}_{12}(\text{O})_4(\text{NO})_{24}(\text{OH})_{12}] \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$. Otrzymane kryształy zbudowane są z anionu kompleksowego o wzorze $[\text{NaRe}_{12}(\text{O})_4(\text{NO})_{24}(\text{OH})_{12}]^{7-}$ oraz siedmiu kationów sodowych otoczonych cząsteczkami wody. Anion kompleksowy składa się z dwunastu atomów renu tworzących czworościan ścięty, w którego środku znajduje się atom sodu. W anionie wyróżnić można cztery podjednostki, z których każda składa się z trzech atomów renu połączonych wspólnym atomem tlenu $\mu_3\text{-O}$. Każda podjednostka związana jest z trzema kolejnymi podjednostkami poprzez podwójny mostek tlenowy. Każdy atom renu łączy się z trzema sąsiednimi atomami renu wiązaniem pojedynczym.



Literatura

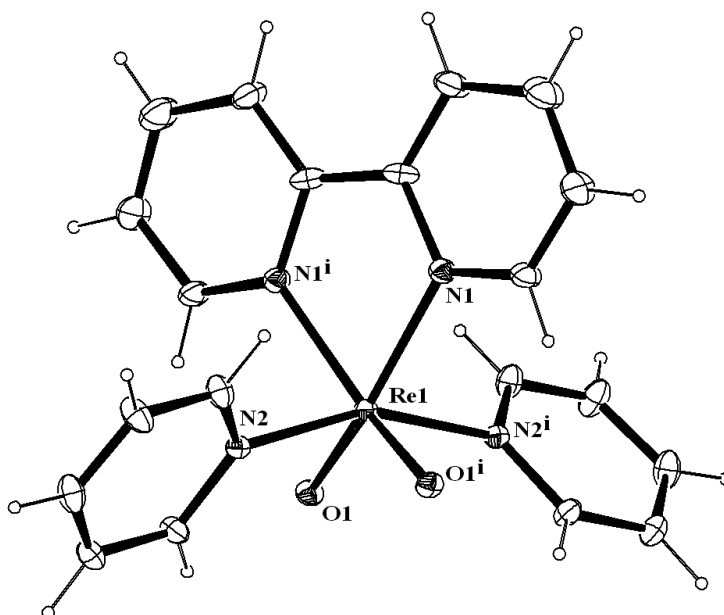
- [1] Kudo T. *Nature*, (1984), **312**, 537 - 538

OTRZYMYWANIE METODĄ SOLWOTERMALNĄ NOWYCH MATERIAŁÓW NA BAZIE RENU(V)

Andrzej Kochel

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

Związki kompleksowe o wzorze ogólnym $[\text{ReO}_2\text{L}_1\text{L}_2]\text{X}$ (L-amina aromatyczna, X^- anion nieorganiczny) otrzymano metodą solwotermalną w reaktorze ciśnieniowym Berghoff. Powstały kompleks $[\text{ReO}_2(2,2'\text{-bpy})(\text{py})_2]\text{Cl}$ krystalizuje w układzie rombowym, $a=16.6257(3)$, $b=11.9848(3)$ $c=14.4753(3)$ Å, $V=3127.16(11)$ Å³, $Z=4$. W cząsteczce występują wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania typu C-H...O i C-H... π , stabilizują one dodatkowo strukturę krystaliczną zwiększając trwałość kompleksu. Otrzymany kompleks wykazuje aktywność katalityczną w reakcji utleniania wiązań podwójnych.



Rys 1. Kation kompleksowy $[\text{ReO}_2(2,2'\text{-bpy})(\text{py})_2]^+$, (i 0.5+x, -0.5+y, 1+z).

TRINUCLEAR CAGE-LIKE Zn(II) MACROCYCLIC COMPLEXES: ENANTIOMERIC SELF-SORTING AND GAS ADSORPTION PROPERTIES

**Jan Janczak¹, Daniel Prochowicz², Janusz Lewiński², David Fairen-Jimenez³,
Tomasz Bereta⁴, Jerzy Lisowski⁴**

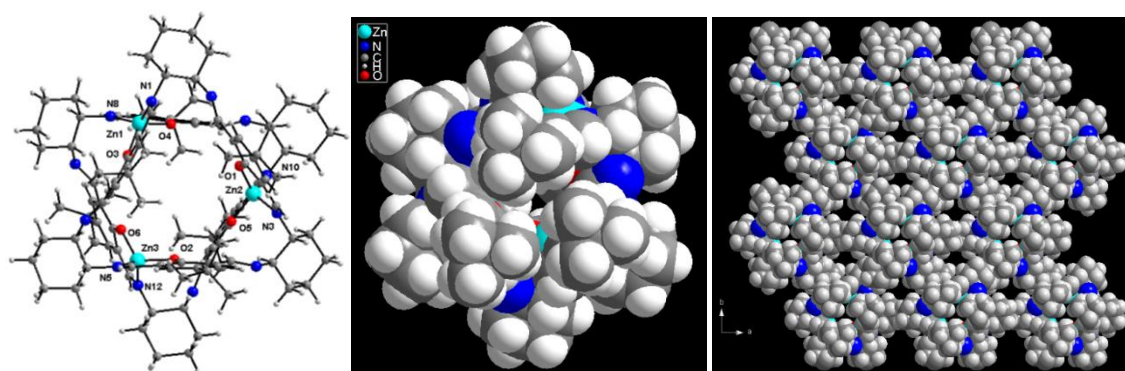
¹*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
P. O. Box 1410, 50-950, Wrocław, Poland, email: j.janczak@int.pan.wroc.pl*

²*Department of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664
Warsaw, Poland*

³*Department of Chemical Engineering & Biotechnology, University of Cambridge,
Pembroke Street, Cambridge CB2 3RA, United Kingdom*

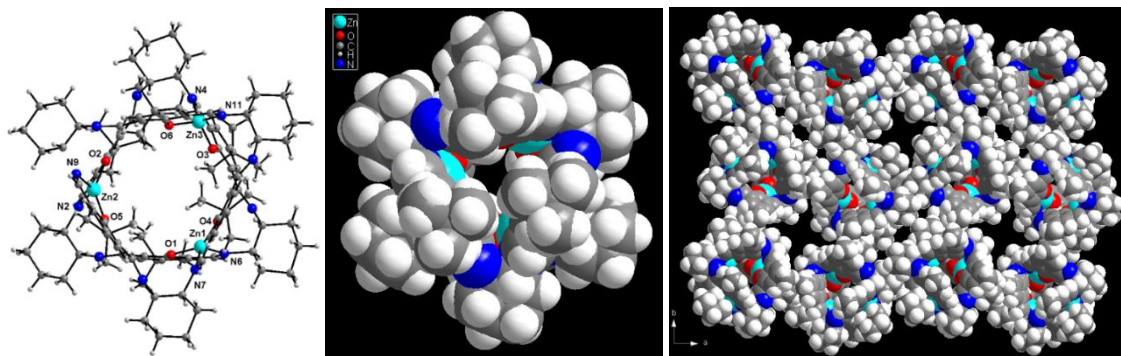
⁴*Department of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,
Poland*

Three zinc(II) ions in combination with two units of enantiopure 3+3 triphenolic Schiff base macrocycles form cage-like chiral complexes. The formation of these complexes is accompanied by the enantioselective self-recognition of chiral macrocyclic units. Thus, the mixed complex containing two different macrocycles of the same chirality can be formed, while the mixed complex containing macrocycles of opposite chirality is not formed. The X-ray crystal structures of these trinuclear complexes show formation of hollow metal-organic molecules (Fig. 1). The packing mode of these cages depends on the solvent and the type of substituent on the macrocycle. In some of the crystal forms, these cage-like complexes are arranged in a window-to-window fashion which results in formation of 1-D channels and combination of intrinsic porosity with extrinsic porosity. The microporous nature of the crystals of $[\text{Zn}_3\mathbf{1}_2]$ form grown from methanol is reflected in its gas adsorption properties. The comparison of the structures of the $[\text{Zn}_3\mathbf{1}_2]$ and $[\text{Zn}_3\mathbf{3}_2]$ complexes with that of the free macrocycle $\text{H}_3\mathbf{1}$ reveals a striking structural similarity. In the latter compound two macrocyclic units stitched together by hydrogen bonds form a cage very similar to that formed by two macrocyclic units stitched together by zinc(II) ions in a $[\text{Zn}_3\mathbf{1}_2]$ complex. This structural similarity is manifested also by the gas adsorption properties of the free $\text{H}_3\mathbf{1}$ macrocycle [1].

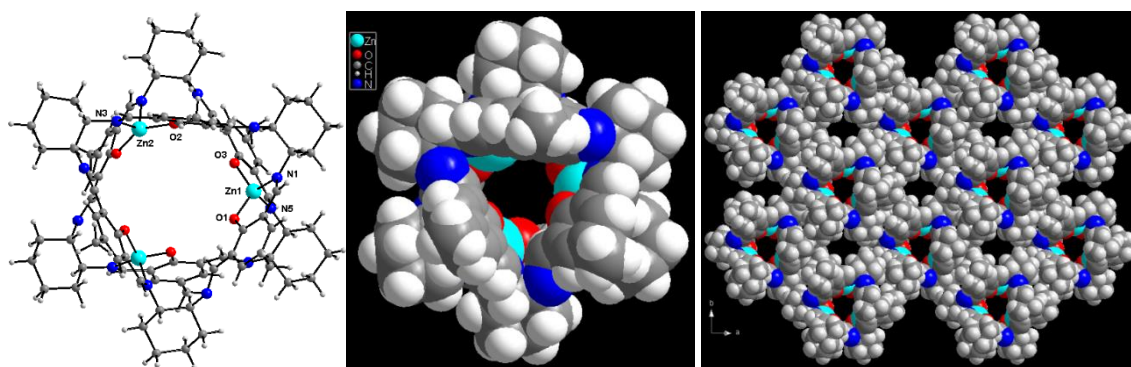


(a)

A-65



(b)



(c)

Fig. 1. Comparison of molecular structures of $[Zn_31_2]$ form grown from toluene (a), $[Zn_31_2]$ form grown from ethanol/dichloromethane (b) and $[Zn_34_2]$ (c).

The chiral nature of the studied enantiopure zinc cages and the binding of small solvent and gas molecules demonstrated above indicate the possibility of enantioselective binding of small chiral guests (Fig. 2).

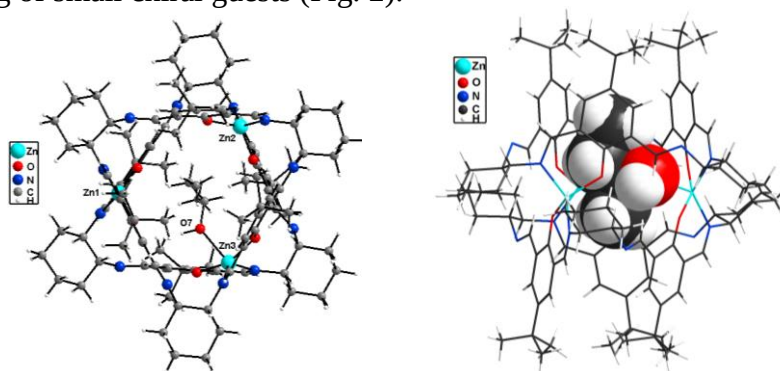


Fig. 2. Top and side view of the $[Zn_31_2(S-CH_3CHOHCH_2CH_3)]$ cage with the coordinated (S)-2-butanol molecule in spacefill representation.

Literatura

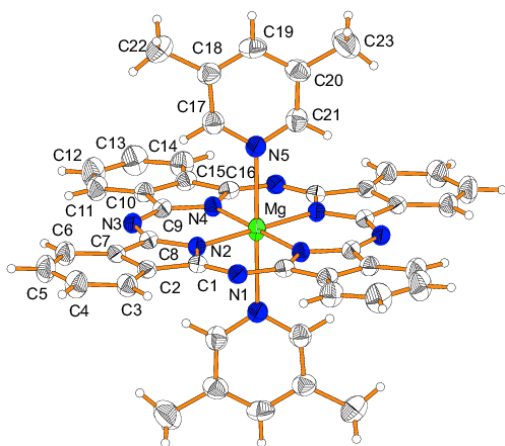
- [1] J. Janczak, D. Prochowicz, J. Lewinski, D. Fairen-Jimenez, T. Bereta, J. Lisowski, *Chem. Eur. J.*, 2015, 22, 598.

REACTIVITY OF MAGNESIUM PHTHALOCYANINE IN DRY 3,5-LUTIDINE, IN 3,5-LUTIDINE/DMSO AND IN 3,5-LUTIDINE/ACETYLACETONE SYSTEMS

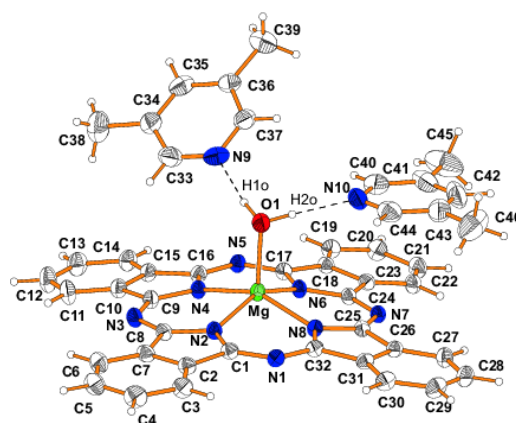
Vasyl Kinzhybalov, Ryszard Kubiak, Jan Janczak

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

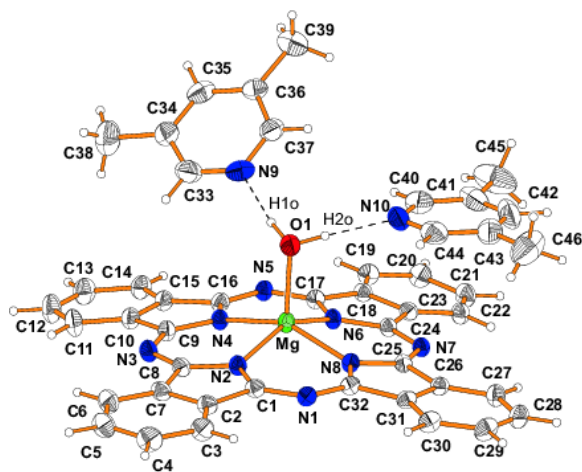
Reactivity of magnesium phthalocyanine (MgPc) in the dry 3,5-lutidine (3,5-lut), in the 3,5-lut/DMSO and in 3,5-lut/acetylacetone (acacH) systems has been investigated. Reaction of MgPc with dry 3,5-lut leads to formation of $\text{MgPc}(3,5\text{-lut})_2$ compound (1), in which the Mg atom is characterised by rarely encountering in magnesium phthalocyanines 4+2 type of coordination. Depending on the thermal conditions and the 3,5-lut quantity in the system the solvothermal reaction of MgPc with 3,5-lut/DMSO system leads to formation of three crystalline complexes: $\text{MgPc}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (3,5\text{-lut})$ (2), $\text{MgPc}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2(3,5\text{-lut})$ (3) and $2[\text{MgPc}(\text{H}_2\text{O})] \cdot 7(3,5\text{-lut})$ (4). The presence of water in the crystalline complexes is governed by a high affinity of MgPc to water. In these complexes in the solid-state the central Mg atom of MgPc exhibits 4+1 coordination. The reaction of MgPc in the case of 3,5-lut/acacH system leads to formation of crystalline $\text{Mg}(\text{acac})_2(3,5\text{-lut})_2$ compound (5). The molecular structure of the 1-5 complexes is illustrated in Fig. 1. All compounds were also characterised by thermogravimetric analysis and the compounds 1 - 4 were also characterized by UV-Vis spectroscopy in solution, whereas compound 5 was characterised by vibrational spectroscopy (IR and Raman).



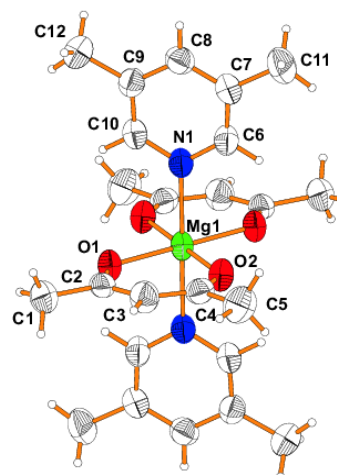
(1)



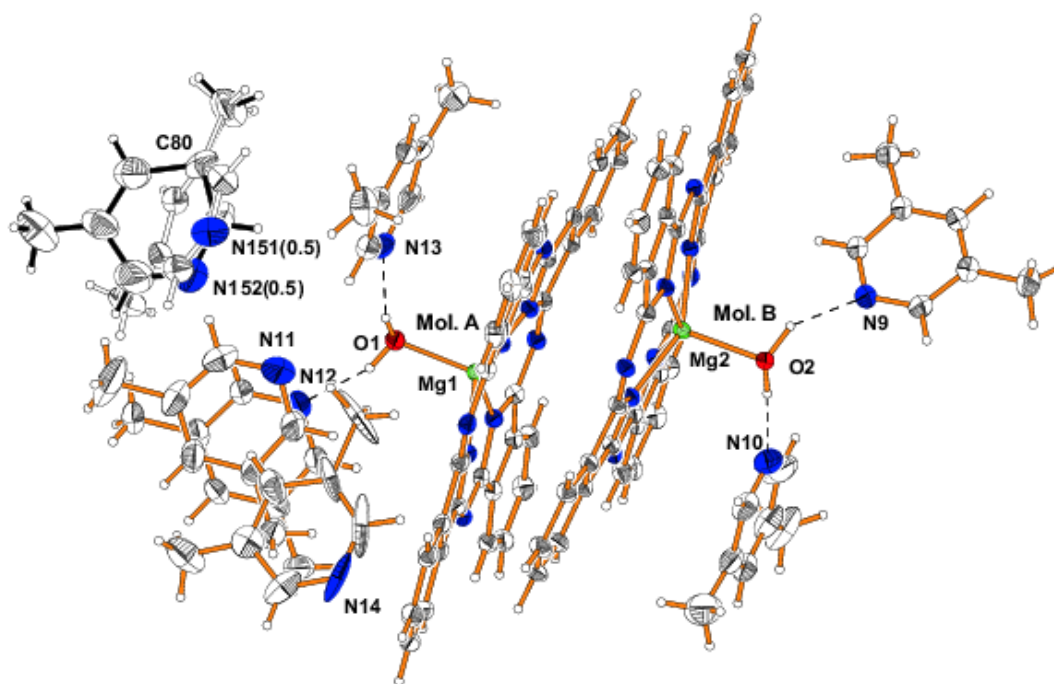
(2)



(3)



(5)



(4)

Fig. 1. Molecular structure of 1-5.

A PORTABLE LIGHT-DELIVERY DEVICE FOR *IN SITU* PHOTOCRYSTALLOGRAPHIC EXPERIMENTS AT HOME LABORATORY

Sylvia E. Kutyla, Radosław Kamiński, Katarzyna N. Jarzemska

*Biological and Chemical Research Centre, Department of Chemistry,
University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland*

Photocrystallography is an area of science dedicated to exploration of light-induced structural changes in crystals. Early photocrystallographic reports come from 1960s, whereas nowadays photocrystallography is experiencing its dynamic development. Photocrystallographic experiments provide valuable information on how crystalline samples interact with light, yielding light-induced structural changes. Studied processes include, among others, solid state chemical reactions, as well as, isolation and characterisation of various metastable states. Thus, some instrumentation development efforts in the field are dedicated to facilitate such experiments using home X-ray source. Consequently, in this presentation we describe a portable, easy-to-use and adjustable light-delivery device for home single-crystal diffractometers (Fig. 1). The whole system consists of adjustable laser-focusing optics and a holder, which can be conveniently mounted to a goniometer, as an additional sample conditioning device. The light-delivery device was designed to possibly reduce any goniometer movement limitations. It allows to conveniently perform photocrystallographic experiments without violation of the X-ray safety protocols, also when changing the light source is necessary. Test *in situ* photocrystallographic experiments on the literature-reported **Ni(NO₂)₂(dppe)** complex (Fig. 2) [1] confirmed the effectiveness and applicability of the device for conducting linkage isomer single-crystal-to-single-crystal transformations.

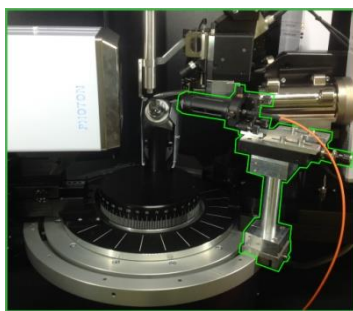


Figure 1. Newly desinged system installed on a Bruker AXS diffractometer.

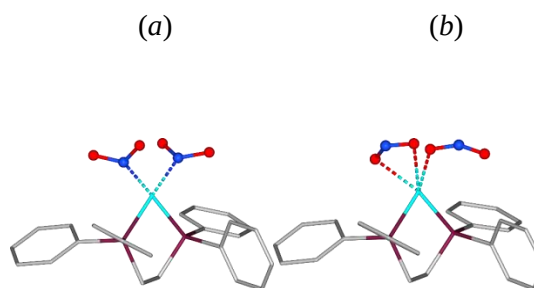


Figure 2. Molecular structure of Ni complex before (a) and after irradiation (LED =365nm, t=50minut) (b).

Literature

- [1] Warren, M. R.; Easun, T. L.; Brayshaw, S. K.; Deeth, R. J.; George, M. W.; Johnson, A. L.; Schiffrers, S.; Teat, S. J.; Warren, A. J.; Warren, J. E.; Wilson, C. C.; Woodall, C. H.; Raithby, P. R. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5468.

CRYSTAL STRUCTURES OF NOVEL RHENIUM (RE^{III/IV}) AND RHENIUM–MANGANESE (RE^{VII}-MN^{II}) COMPLEXES

Dimitrios A. Kalofolias¹, Milosz Siczek², Constantinos J. Milios¹, Tadeusz Lis²

¹*Department of Chemistry, University of Crete, Voutes 71003, Herakleion, Greece*

²*Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, Wrocław 50-383, Poland*

The employment of the H₃L {2-(β-naphthalideneamino)-2-hydroxymethyl-1-propanol} organic ligand for the first time in rhenium chemistry has led to the isolation and structural characterization of three new complexes, [Re^{IV}(HL)Cl₂(PPh₃)] (**1**) (where HL is the double deprotonated H₃L ligand and PPh₃ = triphenyl phosphine), [Re^{III}(napt)Cl₂(PPh₃)₂] (**2**) (where napt is the deprotonated 2-hydroxy naphthaldehyde) and [Re^{VII}O₄Mn^{II}(H₂O)(OPPh₃)₄](Re^{VII}O₄) (**3**). Single crystal X-ray crystallographic measurements reveals that complexes **1** and **2** crystallizes in monoclinic P2₁/n and P2₁/c space groups, respectively. Both complexes contain paramagnetic metal centers (Re^{IV} and Re^{III} for complex **1** and complex **2**, respectively) and thus are possible candidates to study magnetic phenomena of molecular origin (e.g. Single Molecule Magnets (SMMs) [1] [2]). Complex **3** crystallizes in tetragonal P4/n space group with manganese and disordered water molecule located on a four-fold axis (Figure 1, bottom). Cluster **3** is one of a few examples of hetero-nuclear rhenium–manganese complexes where the bridging between the two different cations is occurred by an oxo-bridge with almost linear arrangement (Mn-O-Re ≈ 171°). One {Re^{VII}O₄}⁻¹ unit is coordinated to manganese center via O1B atom, while another {Re^{VII}O₄}⁻¹ unit acts as counter ion to neutralize the total charge of the complex. There are three reported oxo-bridged rhenium-manganese complexes where perrhenate anion acts as capping ligand and coordinates to the manganese site by three oxygen atoms [3 - 5]. On the contrary there are only two Re-Mn complexes in the literature where the different metal centers are bridged by one oxygen atom [6] [7].

A-68

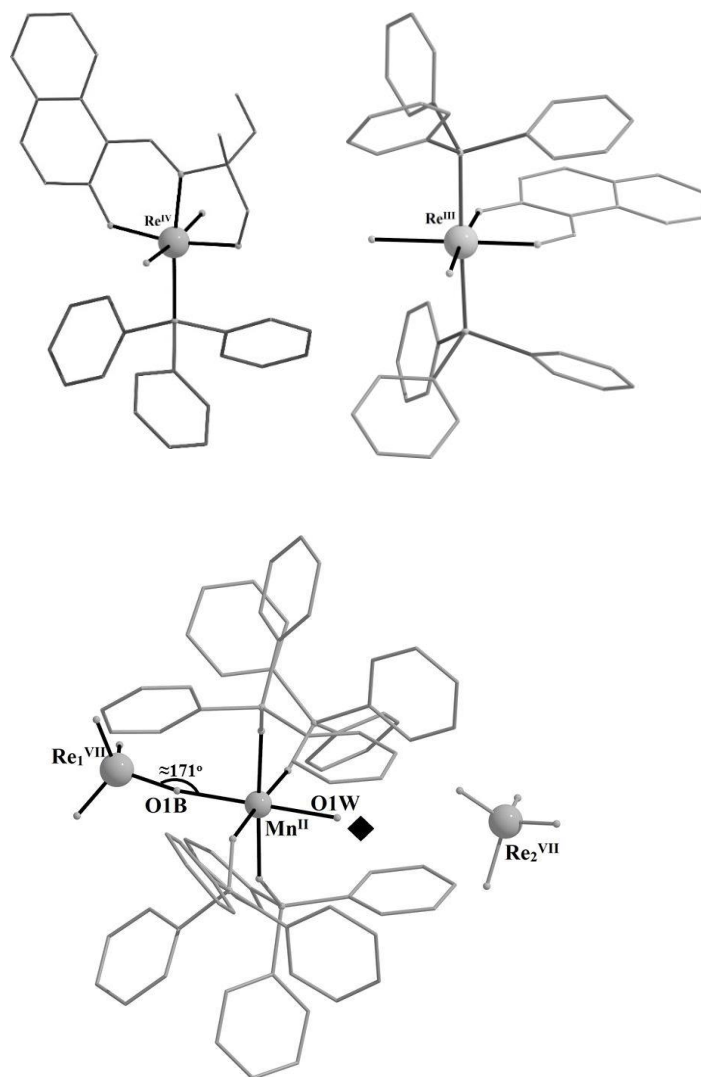


Figure 1: The molecular structures of complex **1** (top left), complex **2** (top right) and complex **3** (bottom). Disorder of Re1 atom at complex **3** is omitted for clarity.

References

- [1] J. Martínez-Lillo, D. Armentano, G. De Munno, W. Wernsdorfer, M. Julve, F. Lloret, J. Faus; *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 14218.
- [2] J. Martínez-Lillo, T. F. Mastropietro, E. Lhotel, C. Paulsen, J. Cano, G. De Munno, J. Faus, F. Lloret, M. Julve, S. Nellutla, J. Krzystek, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135** (37), 13737.
- [3] W. A. Herrmann, A. Egli, A. Herdtweck, R. Alberto, F. Baumgartner, *Angew. Chem. Int. Ed.*; 1996, **35**, 432.
- [4] R. Inglis, L. F. Jones, G. Karotsis, A. Collins, S. Parsons, S. Perlepes, W. Wernsdorfer, E. K. Brechin, *Chem. Commun.*; 2008, 5924.
- [5] M. Sigrist, P. L. W. Tregenna-Piggott, K. S. Pedersen, M. A. Srensen, A. – L. Barra, J. Hauser, Shi-Xia Liu, S. Decurtins, H. Mutka, J. Bend, *Eur. J. Inorg. Chem.*; 2015, 2683.
- [6] D. A. Brown, D. M. Kimari, A. M. Duzs-Moore, T. A. Budzichowski, D. M. Ho, S. K. Mandal, *J. Organomet. Chem.*; 2002, **658**, 88.
- [7] H. Miyasaka, R. Clerac, W. Wernsdorfer, L. Lecren, C. Bonhomme, K. Sugiura, M. Yamashita, 2004, **43**, 2801.

CHARACTERIZATION OF Mg-Fe CHLORITES USING X-RAY DIFFRACTION

**Katarzyna Luberd-Durnaś¹, Małgorzata Lempart¹, Marek Szczërba¹,
Marcin Oszejca², Marcin Koziel²**

¹*Institute of Geological Science PAS, Senacka 1, 31-002 Krakow*

²*Department of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Krakow*

Chlorites consist of alternately arranged, negatively charged 2:1 layers – $(R^{2+}, R^{3+})_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2$ and positively charged octahedral sheets – $(R^{2+}, R^{3+})_3(OH)_6$ where R^{2+} – Mg^{2+} , Fe^{2+} and R^{3+} – Al^{3+} , Fe^{3+} , rarely Cr^{3+} , Mn^{3+} . The stability of the structure is ensured by electrostatic interactions as well as the hydrogen bonds between the 2:1 layers and the octahedral interlayer. In the 2:1 layer, one octahedral sheet is set up between two tetrahedral sheets, thus for one crystallographic cell unit, six octahedral and eight tetrahedral sites are available. In turn, in the interlayer, maximally, six octahedral sites can be occupied. Depending on the occupancy of octahedral available sites, four sub-groups of chlorites can be distinguished [1]. The trioctahedral chlorites, where all six octahedral sites (in both 2:1 layer and interlayer) are occupied by divalent cations, are the most abundant class – all our samples also belong to this group.

From the point of view of powder X-ray diffraction, the complex structures of chlorites make them simultaneously - very interesting and very demanding materials for analysis. Thus, a couple of issues need to be considered. First of all, the chlorites possess strong tendency for preferred orientation, which is related to their layered arrangement along d_{001} . Furthermore, the structural and turbostratic disorder can be present, efficiently impeding structure determination. Finally, finding pure chlorite, not interstratified with serpentine or vermiculite, also proves to be quite challenging.

However, despite above predicaments powder X-ray diffraction is the primary method of mineral analysis so it was applied in this work as well. The measurements were performed for oriented and disordered specimens (measurement in capillary) using $CuK\alpha$ radiation. The crystal information files [2,3] found in ICSD were used as the crystal structure models (triclinic I1b-4 polytypes, space group C-1, with pseudomonoclinic metric and composition). The cells parameters were optimized using LaBail calculation in Jana2006 [4] and a correlation between the amount of iron in the structure (chemical analysis) and the cell volume was established. Furthermore, using program package Sybilla© developed by ChevronTM [5] an attempt at assigning the chemical compositions and the distributions of iron and vacancies in 2:1 layers and the interlayer in chlorites was performed.

References

- [1] S.W. Bailey, Chlorites: Structures and crystal chemistry, *Hydrous Phyllosilicates (Exclusive of Micas)*, *Rev. Mineral.*, **19** (1988) Mineral. Soc. of Am., Washington, D. C. 347–403
- [2] J.R. Walker, D.L. Bish, *Clay Clay Miner.*, **40** (1992) 319-322
- [3] S. Guggenheim, W. Zhan, *Am. Miner.*, **84** (1999) 1415-1421
- [4] V. Petricek, M. Dusek, and L. Palatinus, *Jana2006 – The Crystallographic Computing System* (Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006)
- [5] A. Aplin et al., *Clays Clay Min.*, **54**, 500-514

π -STAKINGOWY SYNTON TESTOWANY NA POLIAZULIPORFIRYNOGENOWYCH KOMPLEKSACH Z KLASTERAMI RUTENOWYMI

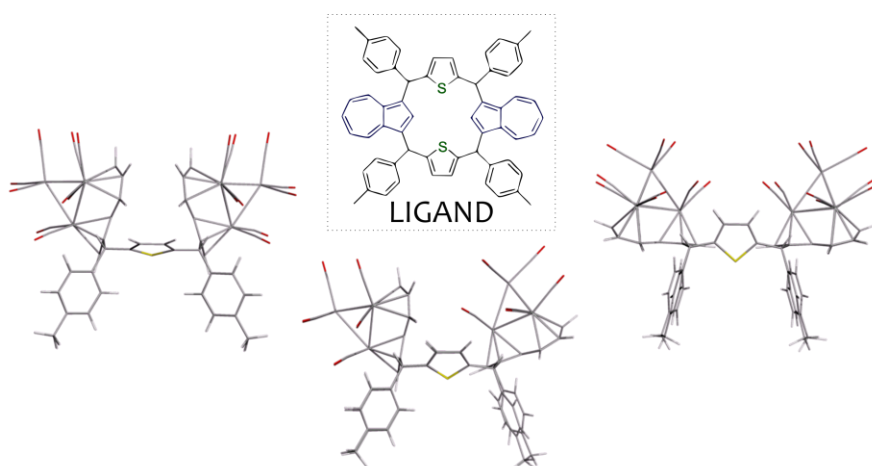
Michał J. Bialek, Natasza Sprutta, Lechosław Latos-Grażyński

Wydział Chemii UWr, ul. Joliot-Curie 14, 50-363 Wrocław

Oddziaływania powierzchni π -elektronowych układów organicznych mają duże znaczenie zarówno w „syntetycznej” chemii supramolekularnej jak i w stabilizacji dużych układów w przyrodzie [1]. Poznanie dokładnych zasad rządzących budowaniem tego typu oddziaływań jest istotnym wkładem w przyszłe możliwości projektowania materiałów o zadanych właściwościach i strukturze.

Badane przez nas układy makrocycliczne z wbudowanym fragmentem azulenowym umożliwiły obserwacje specyficznej chemii koordynacyjnej niezależnej od wnętrza koordynacyjnej makrocycła. Płaszczyzna π azulenu jest dogodnym ligandem wiążącym karbonyłowe klaster rutenowe [2].

Elastyczne konformacyjnie układy poliazulenowe dostarczyły serii kompleksów diklasterowych, w których naprzeciwległe fragmenty azulenowe są koordynowane przez klaster $\text{Ru}_2(\text{CO})_5$ lub $\text{Ru}_4(\text{CO})_9$ [3]. W zależności od tego, do której strony płaszczyzny dokoordynował klaster (Rys. 1) możliwy był bliski kontakt dwóch koordynowanych azulenów. Płaszczyzny te zbliżają się do siebie na odległość charakterystyczną dla oddziaływań π -stakujących czego nie obserwuje się dla struktur wolnych ligandów. Wy tłumaczeniem jest obniżenie wkładu elektrostatycznego do energii oddziaływań przy dużym udziale dyspersji. Badania obejmują charakterystykę strukturalną, spektroskopową i obliczenia DFT.



Rys. 1. Trzy sposoby koordynacji dwóch klasterów Ru do naprzeciwległych azulenów.

Literatura

- [1] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42** (2003) 1210.
- [2] M. J. Bialek, L. Latos-Grażyński, *Chem. Commun.*, **50** (2014) 9270.
- [3] M. J. Bialek, Natasza Sprutta, L. Latos-Grażyński, w *przygotowaniu*.

STRUCTURAL CHEMISTRY OF CuX (X = Cl, NO₃⁻, ½SiF₆²⁻) COMPLEXES WITH 2-ALLYLAMINO-5-PHENYL-1,3,4-THIADIAZOLE LIGAND

**Yurii Slyvka¹, Bogdan Ardan¹, Vasyl Kinzhybalo²,
Evgeny Goreschnik³, Marian Mys'kiv¹**

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine

²Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland

³Department of Inorganic Chemistry and Technology, Jožef Stefan Institute, Jamova 39,
SI-1000 Ljubljana, Slovenia

e-mail: y_slyvka@franko.lviv.ua

1,3,4-Thiadiazoles have a broad range of potential application in agriculture (as pesticides, insecticides and plant-growth-regulating agents), medicine (as antibacterial, antioxidant, antidepressant, antidiabetic, antifungal, antiinflammatory and antitumor agents) and materials chemistry (showing interesting optical and electronic properties). Due to electron-deficient nature and good electron-accepting ability, 1,3,4-thiadiazoles were found as excellent precursors for crystal engineering of organometallic materials. In order to evaluate the role of allyl derivatives of such heterocycles in their contribution to the compounds with extremely rare occurring inorganic fragments, we have recently isolated and structurally characterized a number of Cu(I) π,σ -complexes with 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole (**HL1**) [1, 2]. **HL1** in all prepared complexes plays a role of tridentate chelate-bridging ligand, connecting two Cu(I) ions (by means of two thiadiazole N atoms and olefinic C=C bond) into the cationic dimer {Cu₂(**HL1**)₂}²⁺, regardless of the anion type. The significant influence of the **HL1** on the unusual Cu(I) coordination abilities was observed in [Cu₂(**HL1**)₂]SiF₆·C₆H₆ structure in which rare Cu^I...F(SiF₆²⁻) interaction was observed. To explore coordination peculiarities of the other allyl derivatives of 1,3,4-thiadiazole regarding Cu(I) salts, we present the results on synthesis and structural characterization of three new π -complexes of Cu(I) with 2-allylamino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole (**HL2**) ligand and one σ -compound of Cu(I) with the anion form of the same organic moiety **L2⁻** (Table 1).

Table 1. Selected crystal data for copper(I) π -complexes with **L2**.

	Composition	Space group	V, Å ³	Z	Density, g/cm ³	Coordination
1	[CuCl(HL2)]	I2/a	2417.9(3)	8	1.74	π, σ
2	[Cu(HL2)(H ₂ O)(CH ₃ CN)] ₂ SiF ₆ ·2CH ₃ CN	C2/c	3745.1(19)	4	1.60	π, σ
3	[Cu ^I ₄ (L2⁻) ₄]	I4 ₁ /a	4677.4(3)	4	1.59	σ
4	[Cu ₃ Cl ₂ (HL2) ₂]NO ₃ ·0.5H ₂ O	P-1	1409.85(11)	1	1.87	π, σ

Crystalline compounds were obtained under *ac* electrochemical conditions from *n*-propanol (**1**), water-acetonitrile (**2**) or acetonitrile (**3**) solution of **HL2** and corresponding copper(II) salt during 1-6 days. Complex **4** was obtained under the similar condition, starting from water-ethanol solution of **HL2** and the mixture of CuCl₂ and Cu(NO₃)₂. The diffraction data were collected on Agilent Gemini A (Atlas CCD detector) diffractometer for **1** and **3**, and on Kuma KM4CCD diffractometer for **2** and **4**.

In structure of **1** **HL2** acts as bidentate ligand being attached to the Cu(I) by one N atom of 1,3,4-thiadiazole ring and olefinic C=C bond in a bridging mode, connecting

CuCl units into infinite $\{\text{CuCl}(\text{HL2})\}_n$ chain (Fig. 1a) [3]. Cu(I) atom in **1** is characterized by a trigonal environment. In the ionic π -complex **2** the HL2 molecule demonstrates a chelate function resulting only in a formation of isolated cationic moieties $\{\text{Cu}(\text{HL2})(\text{CH}_3\text{CN})\}^+$, in which the Cu(I) atom possesses a distorted tetrahedral environment consisting of the C=C bond of the allyl group, the N3 atom of the thiadiazole ring, the N5 atom of the acetonitrile molecule, and the Ow atom of the water molecule (Fig. 1b).

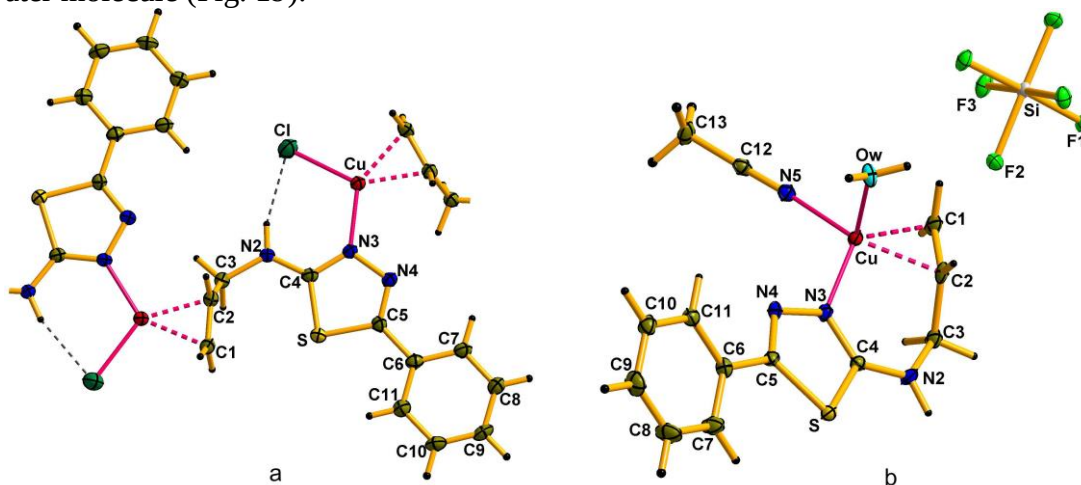


Figure 1. Fragment of $\{\text{CuCl}(\text{HL2})\}_n$ chain in **1** (a) and cationic $\{\text{Cu}(\text{HL2})(\text{CH}_3\text{CN})\}^+$ moiety in **2** (b).

Complex **3** is formed due to metal-induced deprotonation of HL2 in acetonitrile solution of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ under *ac*-electrochemical conditions [4]. The metal center in **3** adopts linear environment, composed of one thiadiazole N atom from the one L2^- anion and one azanide N atom of the other L2^- ligand (Fig. 2a). Bridged Cu atoms stitch four L2^- ligands into the firstly observed tetranuclear copper(I) azanide complex with intramolecular Cu(I)...Cu(I) interactions at the distance of 2.7451(6) Å. Organometallic $\{\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{HL2})_2\}^+$ cations in **4** may be represented by two $\{\text{CuCl}(\text{HL2})\}$ units (which topologically resemble **1**), connected by one more metal center through bridging Cl ions and thiadiazole N4 atoms of two independent HL2 molecules.

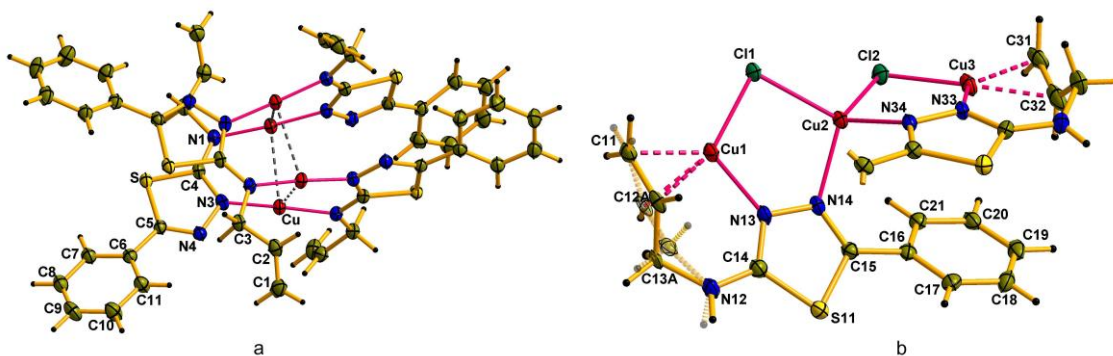


Figure 2. Tetranuclear core in **3** (a) and $\{\text{Cu}_3\text{Cl}_2(\text{HL2})_2\}^+$ moiety in **4** (b).

Literature

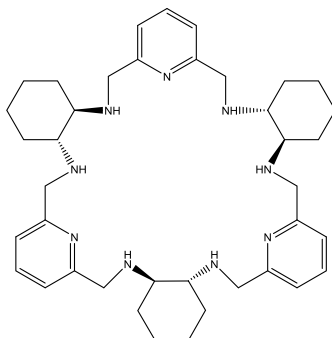
- [1] B. Ardan, Yu. Slyvka, E. Goreschnik, M. Mys'kiv, *Acta Chim. Slov.* **2013**, 60, 484–490.
- [2] E. Goreschnik, G. Veryasov, D. Morozov, Yu. Slyvka, B. Ardan, M. Myskiv, *J. Organomet. Chem.* **2016**, 810, 1–11.
- [3] Yu. Slyvka, *J. Struct. Chem.*, **2015**, 56, 1118–1123.
- [4] Yu. Slyvka, E. Goreschnik, B. Ardan, G. Veryasov, D. Morozov, M. Mys'kiv, *J. Mol. Struct.* **2015**, 1086, 125–130.

MAKROCYKLICZNE, CHIRALNE KOMPLEKSY Cu(II), Ni(II) ORAZ Zn(II)

Marta Löffler, Janusz Gregoliński, Maria Korabik, Tadeusz Lis, Jerzy Lisowski

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

Przedmiotem prezentowanej pracy jest seria wielordzeniowych kompleksów Ni(II), Cu(II) oraz Zn(II) z makrocyklicznym, chiralnym ligandem aminowym 1(Rys.1). Omawiany ligand charakteryzuje się zdolnością formowania wielu typów enancjomerycznie czystych związków kompleksowych [1,2]. W naszym przypadku, struktury krystaliczne badanych związków wskazują na znaczące różnice w konformacji przestrzennej liganda w zależności od zastosowanego jonu metalu (rys.2). W przypadku kompleksów Ni(II) i Cu(II) otrzymuje się kompleksy trójdzeniowe, w których jony metalu są mostkowane przez leżący w centrum makrocyklu anion Cl⁻. Każdy jon niklu jest sześciokoordynacyjny i przyjmuje geometrię zniekształconego oktaedru. W przypadku jonów Cu(II), o liczbie koordynacji równej

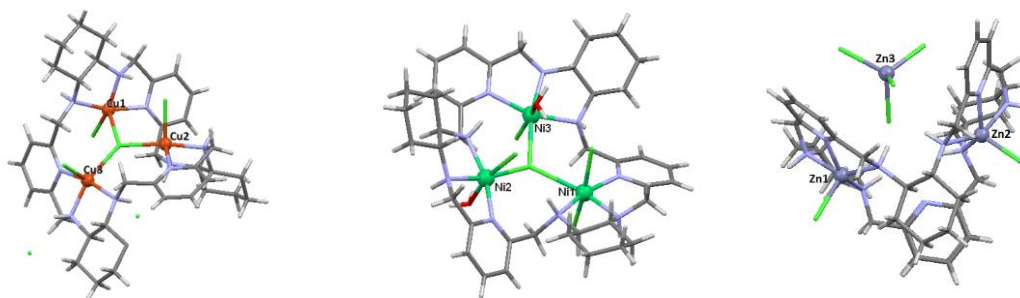


Rys.1 Makrocykliczny ligand aminowy 1RRRRR.

pięć, do określenia geometrii obliczono parametr τ . Przyjmuje on odpowiednio wartości $\tau = 0,59$ dla Cu1, wskazując na geometrię bipiramidy trygonalnej, oraz $\tau = 0,19$ dla Cu2 i $\tau = 0,15$ dla Cu3, wskazując w przypadku tych dwóch jonów na geometrię piramidy tetragonalnej. Obydwa kompleksy krystalizują w układzie rombowym, grupa przestrzenna $P2_12_12_1$. Dużym zaskoczeniem okazał przypadek kompleksu cynku, w którym we wnętrzu makrocyklu związane są jedynie dwa jony Zn(II). Obserwuję się tutaj największe zniekształcenie liganda, zdominowane przez silne zginanie. Trzeci jon Zn(II), obecny w kompleksie w formie $[ZnCl_4]^{2-}$, pełni rolę przeciwjonu. Tworzenie się tego typu kompleksu zostało również potwierdzone przez zastosowanie techniki miareczkowania 1H NMR. Kompleks cynku krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna $C2$.

Dla kompleksów Ni(II) oraz Cu(II) wykonano pomiary magnetyczne: zależność namagnesowania od temperatury w zakresie 1.8-300K oraz zależność namagnesowania od natężenia pola magnetycznego w zakresie -5 – 5 T. Analizując dane uzyskane z badań rentgenstrukturalnych oraz badań magnetycznych kompleksów Cu(II) i Ni(II), zaproponowano model oddziaływań magnetycznych oparty o przybliżenie trójkąta

równoramiennego. Na szczególną uwagę zasługuje kompleks Cu(II), w którym występuje zjawisko frustracji spinowej. W obrębie rdzenia metalicznego obserwuje się tutaj zarówno oddziaływania antyferromagnetyczne jak i ferromagnetyczne. Uzyskane parametry oddziaływań magnetycznych dla tego kompleksu wynoszą $J_{13}=J_{23}= -85.6 \text{ cm}^{-1}$, $j_{12}= 77.1 \text{ cm}^{-1}$, $zJ'=0.14 \text{ cm}^{-1}$. W przypadku kompleksu Ni(II) wartości parametrów oddziaływań magnetycznych są znacznie mniejsze: $J_{12}=J_{13} -2.56 \text{ cm}^{-1}$, $J_{23} = -1.54 \text{ cm}^{-1}$, $zJ' = -0.09 \text{ cm}^{-1}$ i wskazują na obecność bardzo słabych oddziaływań o charakterze antyferromagnetycznym.



Rys.2 Struktury krystaliczne makrocyclicznych kompleksów Cu(II), Ni(II) oraz Zn(II).

Literatura

- [1] J. Gregoliński; P. Starynowicz; K.T. Hua; J.L. Lunkley; G. Muller; J. Lisowski; . *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17761–17773.
- [2] A. González-Alvarez; I. Alfonso; J. Cano; P. Díaz; V. Gotor; V. Gotor-Fernández; E. García-España; S. Garcia-Granda; H. R. Jiménez; G. Lloret; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6055-6058.

MARTENSITE REORIENTATION IN NITICU SHAPE MEMORY ALLOYS STUDIED BY EBSD TECHNIQUE

Jan Rak^a, Tomasz Goryczka^a, Patrick Ochin^b

^a*Institute of Materials Science, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1a ,
41-500 Chorzów*

^b*CNRS-ICMPE 2 rue Henri Dunant 94320, Thiais, France*

The $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ shape memory alloy exhibit one step martensitic transformation. Transformation occurs between the B2 parent phase and the B19 orthorhombic martensite. Course of this transformation and formation of the martensitic plates are affected by internal stresses, which can be generated during manufacturing procedure. Especially, this effect occurs in alloys produced by rapid solidification method. In consequence, characteristic temperatures of the martensitic transformation are shifted. Moreover, additional shift can be observed after thermal cycling, which is needed for triggering shape memory effect.

In order to find a source of the thermal shift of the martensitic transformation, crystallographic orientation of the martensitic plates was studied using electron backscatter diffraction technique (EBSD) combined with in-situ heating/cooling. During heating, reverse martensitic transformation occurs from the B19 orthorhombic martensite to the B2 parent phase. On cooling, from the parent phase the B19 martensite is formed. Obtained results proved that, the B19 martensitic plates forms the variants indexed as 1,3, and 5. Thermal cycling does not change the crystallographic correlation between the parent phase and the martensite [1]. However, after cycling, different rearrangement of the martensitic plates can be received. In consequence, characteristic temperatures of the martensitic transformation are shifted.

The NiTiCu shape memory alloy with a chemical composition of $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{25}$ (at.%) was produced with use of the melt-spinning technique [2-4]. Alloy was cast from 1352°C and wheel speed was 19 m/s. As-cast ribbon was about 1 cm wide and about $30\text{ }\mu\text{m}$ thick. The ribbon was in a semi-polycrystalline state. In order to receive completely crystalline alloy, samples were thermally treated at 500°C for 2 minutes in a vacuum furnace (10^{-6} hPa).

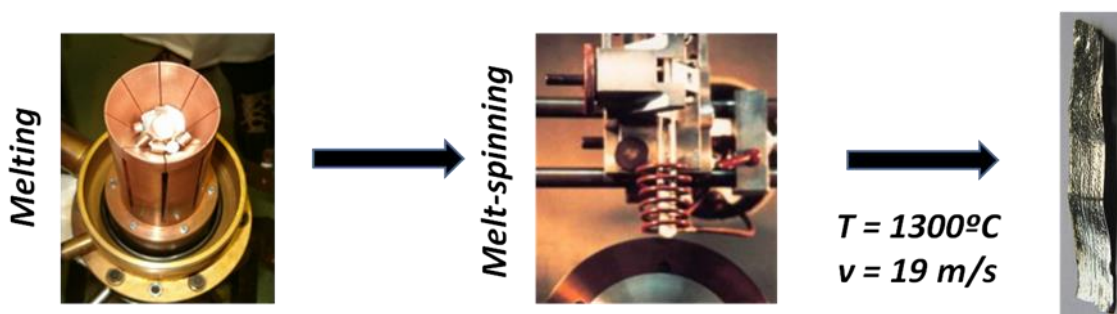


Fig. 1. Experimental procedure

Thermal behavior of the martensitic transformation was studied with use of differential scanning calorimeter (DSC) Mettler Toledo DSC-1. Transformation temperatures of the martensitic transformation were determined from the thermograms

A-73

measured with a heating/cooling rate of 10°C/min over a thermal range from 20°C to 100°C.

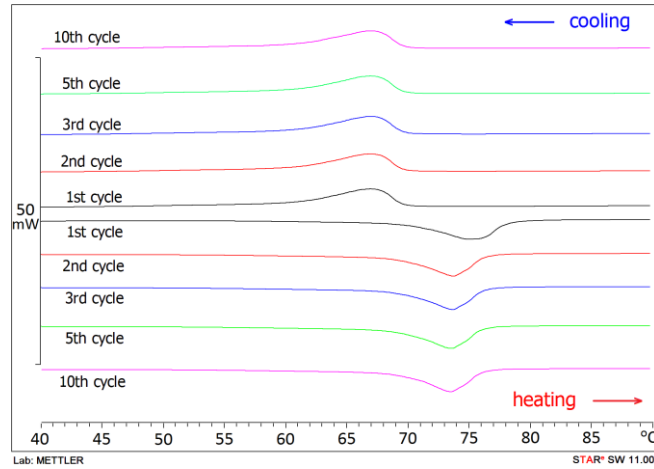


Fig. 2. DSC cooling / heating curves measured for Ni₂₅Ti₅₀Cu₂₅ shape memory alloy after cycling

Microstructure of the ribbon was observed using an electron scanning microscope JEOL SEM 6480 equipped with an EBSD detector. In order to measure the grain orientation versus temperature change a heating attachment was used. Attachment enables for temperature control and its change in the thermal range between room temperature (RT) and 700°C.

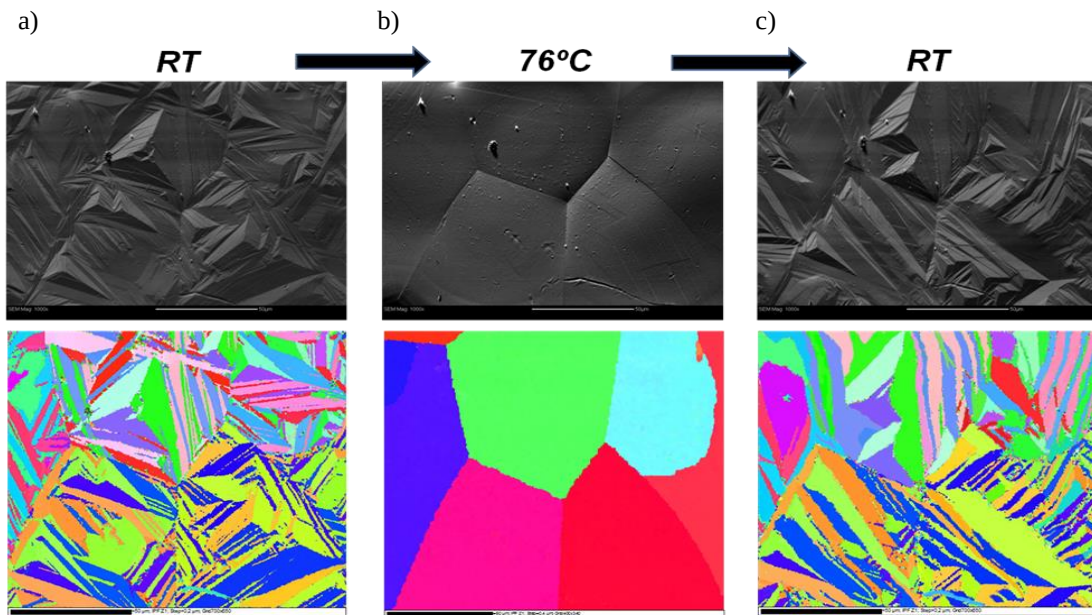


Fig. 3. Orientation contrast images and maps of the ribbon observed at temperature: at RT - B19 structure (a), after heating to 76°C - B2 structure (b), after cooling down to RT - B19 structure (c)

References

- [1] Y. Watanabe, T. Saburi, Y. Nakagawa and S. Nenno, *J. Japan Inst. Metals* (Nippon-kingokugakkai-shi), **54** (1990), 861
- [2] T. Goryczka, P. Ochcin: *Solid State Phen.* **203-204** (2013), 101–104.
- [3] T. Goryczka, P. Ochcin, *Journal of Materials Processing Technology* **162-163** (2005), 178–183.
- [4] T. Goryczka, P. Ochcin, *Materials Science and Engineering A* **438-440** (2006), 714–718.

PRESSURE-INDUCED SPIN-CROSSOVER PHOTOMAGNET

**Hanna Tomkowiak⁵, Dawid Pinkowicz¹, Michał Rams², Martin Misek³,
Konstantin V. Kamenev⁴, Andrzej Katrusiak⁵, Barbara Sieklucka¹**

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

²Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland

³School of Physics and Astronomy, Centre for Science at Extreme Conditions, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3JZ, United Kingdom; Institute of Physics ASCR, v.v.i, Na Slovance 2, 182 21 Prague 8, Czech Republic

⁴School of Engineering, Centre for Science at Extreme Conditions, University of Edinburgh, Edinburgh EH9 3FD, United Kingdom

⁵Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland, hannat@amu.edu.pl

Photomagnetism allows the manipulation of spin-state by irradiation with light. In this report, we show for the first time that a magnetic response to light can also be enforced in a non-photomagnetic compound by applying mechanical stress.

The cyano-bridged $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-Nb}^{\text{IV}}$ coordination polymer $\{[\text{FeII}(\text{pyrazole})_4]2[\text{NbIV}(\text{CN})_8]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ does not exhibit spin-crossover and photomagnetic behavior at ambient pressure and is the first pressure-induced spin-crossover photomagnet. It also shows a pronounced spin-crossover-related piezochromic behavior. All discussed effects occur only under high-pressure conditions and after unloading the pressure the sample return to original state. Our results are confirmed by single-crystal X-ray diffraction structural analysis under pressure at room temperature and are further supported by high-pressure Raman spectroscopy [1].

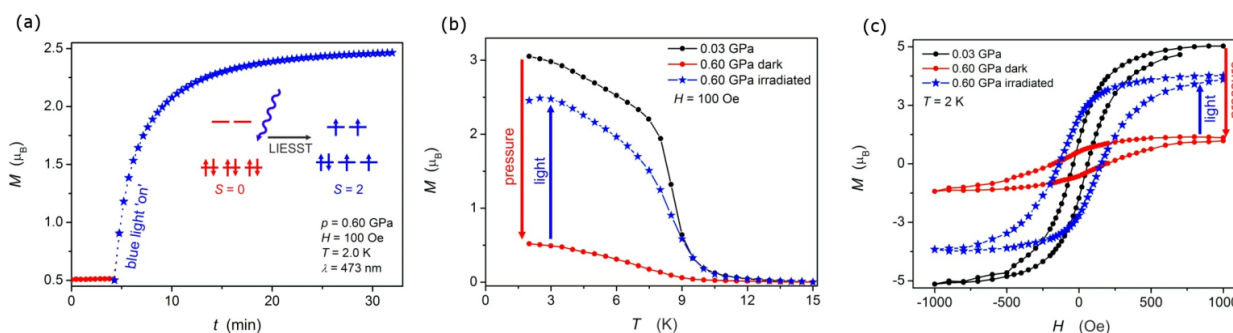


Figure 1. **Photomagnetic measurements under pressure for FeNb.** (a) Magnetization vs. time of illumination at 0.60 GPa. (b) Magnetization vs. temperature at 100 Oe applied DC field at 0.03 GPa (black), 0.60 GPa without light (red) and with light irradiation (blue). (c) Magnetization vs. field at 2.0 K at 0.03 GPa (black), 0.60 GPa without light (red) and with light irradiation (blue).

References

- [1] D. Pinkowicz, M. Rams, M. Misek, K.V. Kamenev, H. Tomkowiak, A. Katrusiak, B. Sieklucka; *J. Am. Chem.Soc.* **137** (2015) 8795-8802

CORRELATION BETWEEN CRYSTAL AND MAGNETIC STRUCTURE OF THE POLYCRYSTALLINE AND NANOPARTICLE TBMNO₃ MANGANITE

**W. Bażela^a, M. Dul^a, V. Dyakonov^b, Ł. Gondek^c, A. Hoser^d, J.-U. Hoffmann^d,
B. Penc^e, A. Szytuła^e**

^a *Institute of Physics, Technical University of Cracow, Podchorążych 1, 30-084 Cracow, Poland*

^b *Institute of Physics, PAS, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Poland*

^c *Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Mickiewicza 30, 30-059 Cracow, Poland*

^d *Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Hahn-Meitner-Platz 1, 14-109 Berlin, Germany*

^e *M. Smoluchowski Institute of Physics, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Cracow, Poland*

The correlation of magnetic, structural and electron properties of the REMnO₃ (RE are the rare - earth ions) manganites and the explanation of the complex magnetic interactions in these compounds are of fundamental interest [1]. TbMnO₃ has attracted a lot of attention in the last years because of strong coupling between ferroelectricity and magnetism [2].

The polycrystalline TbMnO₃ manganite was prepared by the solid-state reaction. The final sintering treatment was performed at 1150° C for 15 h. For the preparation of nanosize TbMnO₃ manganite the sol-gel method has been used. The two nanopowder samples were obtained after annealing at 800° and 850° C [3].

In this work the crystal structure and magnetic interactions in the Mn sublattice in the polycrystalline and two nanopowder samples of TbMnO₃ manganite are discussed. The crystal structure of the products was obtained by X-ray powder diffraction at room temperature using a Philips PW-3710 X'PERT diffractometer with CuK_α radiation. The obtained data were analyzed with the Rietveld -type refinement (Fullprof program).

The X-ray diffraction data indicate that all the samples studied exhibit the orthorhombically distorted perovskite structure (space group *Pnma*). In this structure the Tb atoms and O1 atoms are in (4)c site: x, 1/4, z; Mn atoms in 4(b) site: 0, 0, 1/2 and O2 atoms in 8(d) site: x, y, z.

The obtained data indicate that the crystal structure parameters slightly change with the nanostructuration of the samples. The data for the nano-samples indicate that *a*-constant is smaller and *b* and *c* are higher than ones for the polycrystalline sample. All parameters have minimum at T= 30 K and quickly increase with increasing temperature. The grain sizes of nanosamples (800° and 850° C) were determined using the Scherrer relation $d = \lambda / B \cos \theta_B$, where *d* is the grain size, λ the X-rays wavelength, θ_B the corresponding angle of Bragg diffraction and B the difference between half-widths of the Bragg reflex of the nanopowder and the standard sample (Si powder with the size 10 micrometer). The average grain size values determined there are: 33nm and 25 nm for 850-nano 800-nano samples, respectively. Presented data indicate that the grain size increases with increasing annealing temperature.

The neutron diffraction measurements were carried out on the polycrystalline and nanosize samples as is reported in paper [4]. Powder diffraction patterns were collected using the E2 and E6 diffractometers installed at the BERII reactor (Helmholtz-Zentrum Berlin) within the temperature range from 1.6 to 260 K. The data were processed using the program FullProf.

In TbMnO_3 (space group Pnma) the Mn^{3+} sublattice can be described by four Bravais lattices labeled as: $m_1(0, 0, \frac{1}{2})$; $m_2(\frac{1}{2}, 0, 0)$; $m_3(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $m_4(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$. The four modes are possible: one ferromagnetic arrangement: $\mathbf{F} = m_1 + m_2 + m_3 + m_4$ and three antiferromagnetic arrangements: $\mathbf{A} = m_1 - m_2 - m_3 + m_4$, $\mathbf{C} = m_1 + m_2 - m_3 - m_4$ and $\mathbf{G} = m_1 - m_2 + m_3 - m_4$.

The Tb^{3+} ions occupy the following position in crystal unit cell: $m_5(x, \frac{1}{4}, z)$, $m_6(\frac{1}{2}-x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2}+z)$, $m_7(\bar{x}, \frac{3}{4}, \bar{z})$ and $m_8(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}-z)$. Similarly to the Mn sublattice, four magnetic modes can be defined: one ferromagnetic $\mathbf{F}$ and three antiferromagnetic arrangements: $\mathbf{A}$, $\mathbf{C}$ and $\mathbf{G}$. The TbMnO_3 manganite exhibits a para-antiferromagnetic phase transition at 41 K, where the Mn^{3+} ions develop a sinusoidal ordering propagating along the a – direction of the unit cell, described by $C_x A_z$ –mode. The magnetic order in the Mn sublattice is collinear of C_x –type in the temperature range of 21–41 K. For investigated nano- samples the magnetic ordering in the Mn sublattice is described by collinear C_x – mode only.

In this work we have focused on the behaviour of the internal structural parameters as a function of temperature for two nano-powder and polycrystalline samples (Mn-O bond length and Mn-O-Mn bond angle). In the orthorhombic unit cell there are the three crystallographically independent (Mn-O2 (8d)₁, Mn-O2(8d)₂, Mn-O1(4c)) bond lengths and the two (Mn-O1- Mn, Mn - O2 - Mn) bond angles. For the TbMnO_3 manganite the superexchange interaction between Mn – O2 – Mn spins in the $a - c$ plane (J_1) is ferromagnetic, while the interaction between Mn - O1 – Mn along the b - axis is antiferromagnetic (J_2). The values of Mn – O2 – Mn bond angles for polycrystalline and nanosize samples are similar and exhibit anomalies at temperature T_N . The values of Mn – O1- Mn bond angles are higher for the nanoparticle samples. This fact suggests to increase super – exchange mechanism. For the nanosamples the Jahn – Teller distortion parameter (JT) and MnO6- octahedron distortion parameter (δ) are lowered in comparison to polycrystalline sample.

The inelastic neutron scattering for TbMnO_3 yields the positive value ($J_1 \approx 0.15(1)$ meV) of exchange integral in the basal a - c plane and negative value ($J_2 \approx - 0.31(2)$ meV) of exchange integral along the b -axis [5]. This result confirms, that for the TbMnO_3 manganite the superexchange interaction between Mn – O2 – Mn spins in the $a - c$ plane (J_1) is ferromagnetic, while the interaction between Mn - O1 – Mn along the b - axis is antiferromagnetic (J_2).

References

- [1] E. Dagotto, Nanoscale Phase Separation and Colossal Magnetoresistance, Springer-Verlag, Berlin (2001)
- [2] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Nature 426, 55 (2003)
- [3] V. Dyakonov, A. Szytuła, R. Szymczak, E. Zubov, A. Szewczyk, Z. Kravchenko, W. Bazęła, K. Dyakonov, A. Zarzycki, V. Varyukhin, H. Szymczak, Low Temp. Phys. 38, 1 (2012)
- [4] W. Bazęła, M. Dul, V. Dyakonov, Ł. Gondek, A. Hoser, J.- U. Hoffmann, B. Penc, A. Szytuła, Z. Kravchenko, I. Nosalev, A. Zarzycki, Acta Phys. Pol. A, Vol.121, No.4, 785-788 (2012)
- [5] D.Senff, P. Link, K. Hradil, A. Hiess, L.P. Regnault, Y. Sidis, N. Aliouane, D. N. Argyrion, M. Braden, Phys. Rev. Lett. 98, 137206 (2007)

WPLYW WIELKOŚCI ZIAREN NA WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE NANOZWIĄZKÓW DyMnO_3

S. Baran, V. Dyakonov, A. Hoser, B. Penc, A. Zarzycki, A. Szytuła

Instytut Fizyki UJ im. M. Smoluchowskiego, Kraków, Polska

Instytut Fizyki PAN, Warszawa, Polska

Helmholtz-Zentrum Berlin, Niemcy

Instytut Fizyki Jądrowej PAN im. H. Niewodniczańskiego, Kraków, Polska

Praca zawiera wyniki badań metodami dyfrakcji promieni X i neutronów oraz metodą magnetometryczną związków DyMnO_3 otrzymanych na drodze obróbki termicznej w temperaturach 800, 850 i 950 °C. Określono parametry rombowej struktury krystalicznej (Pnma), które nieznacznie różnią się. Wyznaczono wartości odległości Mn-O i kątów Mn-O-Mn. Metodą Williamsona-Halla określono wielkość ziaren, która wzrasta ze wzrostem temperatury wygrzewania.

Badania magnetyczne wykazały, że związki są antyferromagnetykami. Momenty magnetyczne Mn porządkują się około 40 K natomiast Dy poniżej 8.4 K. Wynik ten potwierdziły badania metoda dyfrakcji neutronów. Momenty magnetyczne Mn i Dy tworzą strukturę modulowaną o wektorze propagacji $\mathbf{k}=(k_x,0,0)$ z k_x równym 0.377 dla Mn i 0.5 dla Dy. Refleksy magnetyczne odpowiadające podsieci Dy są poszerzone, co świadczy, iż momenty magnetyczne Dy tworzą klastry. Zaniżone obserwowane wartości momentu magnetycznego Dy (7.8-8.7 μ_B) w stosunku do jonu swobodnego Dy^{3+} (10 μ_B) potwierdzają tę hipotezę. Analiza odległości i kątów w oktaedrze MnO_6 jest nieznaczna, natomiast parametr Jahna-Tellera jest większy dla nano związków niż poli lub mono. Nie wpływa to na własności magnetyczne podsieci Mn. Szersze informacje zawiera praca Phase Transitions 89 (4) (2016) 319.

Autorzy dziękują BENSC za umożliwienie wykonania tych badań.

WPLYW WIELKOŚCI ZIAREN NA STRUKTURĘ I WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE NiO

S. Baran, A. Hoser, B. Penc, A. Szytuła

Instytut Fizyki UJ Kraków, Helmholtz-Zentrum Berlin

Określono strukturę i własności magnetyczne NiO otrzymanego z Ni(OH)₂ wygrzewanego przez 3 godz. w różnych temperaturach: 240, 290, 350, 400, 470, 600 i 1300 °C.

Otrzymane związki mają strukturę regularną typu NaCl. Określono wielkość ziaren zmieniającą się od 8 nm dla 240 C do 59,4 nm dla 600 C. Jednocześnie następuje malenie deformacji struktury.

Ze wzrostem temperatury wygrzewania obserwuje się zmianę własności magnetycznych: maleją wartości podatności oraz składowa ferro. Wartość pola koercji maleje podobnie jak deformacja komórki.

Pomiary metoda dyfrakcji neutronów próbki (240 C) potwierdziły antyferromagnetyczne uporządkowanie z zaniżoną wartością momentu magnetycznego. Szersza informacja zawiera publikacja: Acta Physica Polonica A 129 (2016) 35.

WPLYW JONÓW MANGANU NA STRUKTURALNE I MAGNETYCZNE WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKU CdCr_2Se_4

I. Jendrzejewski¹, T. Groń², P. Zajdel², A. Kita¹, H. Duda², J. Kusz²

¹*Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

²*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

Związek CdCr_2Se_4 jest spinelem normalnym, który krystalizuje w układzie regularnym. Wartość stałej sieciowej a zawarta jest w granicach od 10,700 Å do 10,755 Å. Różne wartości stałej sieciowej a związane są z różnym stopniem zdefektowania podsieci anionowej.

Związek CdCr_2Se_4 jest ferromagnetykiem ($T_C = 126.2\text{--}142\text{ K}$, $\theta = 172\text{--}204\text{ K}$ [1-3]) i wykazuje właściwości półprzewodnikowe typu p [4]. Moment magnetyczny w stanie nasycenia μ_S teoretycznie powinien wynosić $6\ \mu_B/\text{mol}$ jednak wartości doświadczalne dla polikryształów mieszczą się w zakresie od $5,4\ \mu_B/\text{cząst.}$, do $5,7\ \mu_B/\text{cząst.}$ natomiast dla monokryształów moment magnetyczny w stanie nasycenia ma wartość $5,88\ \mu_B/\text{cząst.}$ Związek ten jako półprzewodnik magnetyczny od wielu lat zaliczany jest do materiałów mających potencjalne zastosowanie w spintronice.

Struktura spinelu o ogólnym wzorze AB_2X_4 (grupa przestrzenna $Fd\bar{3}m$) zbudowana jest z jonów tlenowca ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) oraz jonów metalu A, zajmujących 1/8 pozycji tetraedycznych i jonów metalu B, które zajmują 1/2 pozycji oktaedycznych. Dzięki temu otrzymujemy dwie różne podsieci w sieci krystalicznej.

Obecność nieobsadzonych luk w podsieciach stwarza możliwość podstawienia jednego pierwiastka drugim w dużym zakresie stężeń. Dzięki temu właściwości fizykochemiczne CdCr_2Se_4 można modyfikować za pomocą domieszek wprowadzanych do jego sieci. Jako domieszkę wybrano jony manganu (Mn^{2+}) ze względu wartości parametrów magnetycznych ($\mu_{\text{eff}} = 5.9\mu_B$, ($\mu_{\text{sat}} = 5\mu_B$).

Monokryształy $\text{CdCr}_2\text{Se}_4:\text{Mn}$ otrzymano metodą gazowego transportu chemicznego, składy chemiczne określono metodą ICP-AES, a właściwości magnetyczne wyznaczono przy użyciu magnetometru nadprzewodzącego SQUID. Analiza strukturalna została wykonana za pomocą dyfraktometru czterokołowego SuperNova i udokładniona pakietem CrysAlisPro.

Pomiary przewodnictwa elektrycznego i podatności magnetycznej stałopolowej ujawniły termicznie aktywowane własności półprzewodnikowe i uporządkowanie ferromagnetyczne wszystkich badanych próbek poniżej temperatury Curie $T_C = 130\text{ K}$. Długozasięgowe oddziaływanie magnetyczne wyrażone w wartości T_C zasadniczo nie zależały od zawartości jonów manganu w próbce do wartości 0,12. Z kolei krótkozasięgowe oddziaływanie magnetyczne wywiedzione z paramagnetycznej temperatury Curie-Weissa rosły od wartości 161 K do 183 K ze wzrostem zawartości jonów manganu. Najbardziej interesującym wynikiem było zaobserwowanie pętli histerezy magnetycznej zarówno o bardzo małym polu koercji ($\sim 20\text{ Oe}$), jak i remanencji ($\sim 8\ \mu_B/\text{f.u.}$) oraz osiągnięciu pełnego nasycenia już powyżej 10 kOe.

Literatura

- [1] P.K. Baltzer, H.W. Lehmann, M. Robbins, Phys. Rev. Lett. 15 (1965) 493.
- [2] R.C. LeCraw, H. von Philipsborn, M.D. Sturge, J. Appl. Phys. 38 (1967) 965.
- [3] P.K. Baltzer, M. Robbins, P.J. Wojtowicz, J. Appl. Phys. 38 (1966) 367.
- [4] H.W. Lehman, Phys. Rev. 163 (1967) 488.

MONOCLINIC DEFORMATION OF CALCITE CRYSTALS AT AMBIENT CONDITIONS

R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz, I. Sosnowska

Faculty of Physics, University of Warsaw, Pasteura 5, 02-093 Warszawa

High resolution synchrotron radiation powder diffraction shows that the average crystal structure of calcite at ambient conditions is described with the trigonal space group R-3c but there is a systematic hkl-dependent Bragg peak broadening [1]. A modelling of this anisotropic peak broadening with the microstrain model from [2] is presented. The observed lattice parameters' correlations can be described by assuming a monoclinic-type deformation of calcite crystallites. A quantitative model of this monoclinic deformation observed at ambient conditions is described with the space group C2/c. The monoclinic unit cell suggested at ambient conditions is related with the monoclinic unit cell reported in calcite at high pressure [3].

References

- [1] R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz and I. Sosnowska, Physica B /10.1016/j.physb.2016.05.002
- [2] P.W. Stephens, J. Appl. Cryst., 1999, 32, 281.
- [3] L. Merrill and W. Bassett, Acta Cryst B, 1975, 31, 343.

STUKTURALNE I MAGNETYCZNE PRZEJŚCIA FAZOWE W WOLNO CHŁODZONYM I HARTOWANYM STOPIE $\text{NiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}$

**Teresa Jaworska-Golab^{1,*}, Stanisław Baran¹, Andrzej Szytuła¹,
Aleksandra Deptuch¹, Yuriy Tyvanchuk², Vladymir Dyakonov³**

¹*Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków*

²*Wydział Chemii, Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franko, 79-005 Lwów*

³*Instytut Fizyki PAN, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa*

**teresa.jaworska-golab@uj.edu.pl*

Związek międzymetaliczny $\text{NiMn}_{0.89}\text{Cr}_{0.11}\text{Ge}$ występuje w fazie wysokotemperaturowej (struktura heksagonalna typu Ni_2In , grupa przestrzenna $P6_3/mmc$) oraz niskotemperaturowej (struktura rombową typu TiNiSi , grupa przestrzenna $Pnma$). Jego struktura krystaliczna i własności magnetyczne silnie zależą od preparatyki. Przedstawione zostaną wyniki badań strukturalnych i magnetycznych przejść fazowych dla próbki wolno chłodzonej i hartowanej.

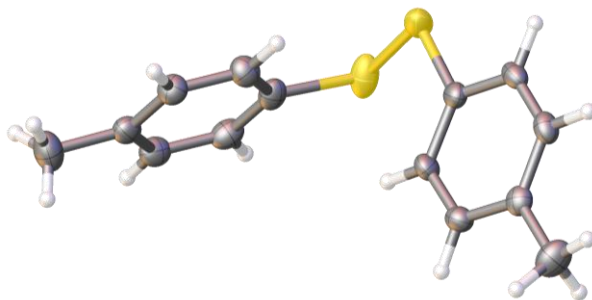
Pomiary dyfraktometryczne zostały wykonane na dyfraktoметры Empyrean 2 (PANalytical) z przystawką temperaturową Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems), zakupionych w ramach projektu POIS 13.01.00-00-062/08, „Rozbudowa i modernizacja infrastruktury dydaktycznej na kierunkach przyrodniczych i ścisłych 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).

PRZEMIANY KONFORMACYJNE W DISIARCZKU DI-*P*-TOLYLU

Szymon Sobczak, Andrzej Katrusiak

¹*Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-649 Poznań, Poland, szymonsobczak2@gmail.com*

Wysokie ciśnienie jest dobrze znane ze swojego potencjału efektywnego tworzenia nowych odmian polimorficznych. [1] Celem badań było sprawdzenie wpływu wysokiego ciśnienia na disiarczek di-*p*-tolylu (Rys. 1). Związek ten wykorzystywany jest w przemyśle jako dodatek do smarów w urządzeniach działających pod dużym obciążeniem. [2] Polimorfizm tej substancji zbadany został poprzez izotermiczne ściskanie (do ciśnienia 2.8 GPa) oraz wysokociśnieniową rekrytalizację. Podczas ściskania, powyżej ciśnienia krytycznego $P_c = 1.6$ GPa, doszło do przemiany ze stabilnej w warunkach normalnych jednoskośnej fazy α do trójskośnej fazy β . W wyniku rekrytalizacji wysokociśnieniowej, powyżej $P_\gamma = 0.48$ GPa, otrzymany został ukryty polimorf γ . W tej centrosymetrycznej odmianie polimorficznej cząsteczki mogą przyjmować jeszcze korzystniejszą konformację. Wydajniejsze upakowanie molekuł umożliwia silniejszą kompresję, która odbywa się poprzez znaczącą redukcję długości krótkich kontaktów. Właściwości te pozwalają sklasyfikować tą strukturę jako „luźną strukturę krystaliczną”. [3] Otrzymane wyniki krystalograficzne porównane zostały z obliczeniami teoretycznymi izolowanych molekuł faz α , β oraz γ przeprowadzonymi w programie GAUSSIAN09d. [4]



Rys. 1. Cząsteczka disiarczku di-*p*-tolylu

Literatura

- [1] A. Katrusiak A., *Acta Cryst.*, **A64** (2008) 135.
- [2] E. S. Forbes, **15** (1970), 87–96.
- [3] M. Kaźmierczak, A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. C* **117** (2013) 1441–1446.
- [4] Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, *et al*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

CZY WOLNO/MOŻNA ZMIENIĆ UZNANY DIAGRAM PRZEMIAN FAZOWYCH?

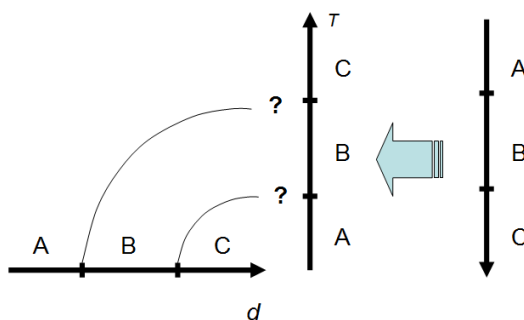
**Paweł Tomaszewski¹, Ana Isabel Becerro², Alberto Fernandez-Carrion²,
Karina Grzeszkiewicz¹**

¹ *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk,
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

² *Materials Science Institute of Sevilla, CSIC-US, c/Américo Vespucio, 49,
41092 Seville, Spain*

*Śp. Profesorowi Kazimierzowi Łukaszewiczowi,
badaczowi strukturalnych przemian fazowych -
poświęcam.*

Kryształy $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ znane są z bogatego zestawu strukturalnych przemian fazowych [1]. Nie byłoby w tym nic specjalnie interesującego, gdyby nie wyniki badań tych kryształów otrzymanych w formie nanometrycznej. Zazwyczaj [2] małe kryształy występują w fazie znanej w kryształach objętościowych jako faza wysokotemperaturowa. Tymczasem kryształy $\text{RE}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ mają jakby odwróconą kolejność faz. I tu pojawia się poważny problem (n.b. znany z kilkunastu innych kryształów wymienionych w bazie rozmiarowych przemian fazowych [3]) - jak "zszyć" dane z nanomateriału (oś pozioma na poniższym schemacie) z danymi z kryształu objętościowego (oś pionowa z lewej strony schematu)? Jest naturalnym oczekiwaniem, że zwiększając rozmiar ziaren, w granicy dochodzi się do fazy objętościowej oznaczonej literą A. Ale nasze kryształy dają w tej granicy fazę... wysokotemperaturową (na schemacie oznaczoną literą C)! Gdzie tkwi błąd? A może badania temperaturowe (wyniki przede wszystkim otrzymane przez gwałtowne ochłodzenie próbki) są błędnie interpretowane? Czy wolno zmienić kolejność faz, by dopasować ją do sekwencji znanej z nanokryształu?! Czy wolno "podmienić" oś temperatur na taką z prawej strony poniższego schematu?



Literatura

- [1] J. Felsche, *Struct. Bonding* (Berlin), **13** (1973) 99.
- [2] P.E. Tomaszewski, *Ferroelectrics*, **375** (2008) 74; tekst dostępny w internecie:
www.researchgate.net/publication/243397397_Phase_Transitions_in_Extremely_Small_Crystals
- [3] P.E. Tomaszewski, "Przemiany rozmiarowe w kryształach" (maszynopis) (2015).

NOWA BAZA DANYCH O ROZMIAROWYCH PRZEMIANACH FAZOWYCH

Paweł Tomaszewski

*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk,
ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

*Śp. Profesorowi Kazimierzowi Łukaszewiczowi,
pomysłodawcy i autorowi pierwszej bazy przemian
fazowych - poświęcam.*

W roku 2008 opracowana została nowa baza przemian fazowych, tym razem ograniczona do tzw. rozmiarowych przemian fazowych. Wówczas udało się znaleźć ponad 70 takich przemian. Dziś prezentujemy poszerzoną bazę zawierającą prawie 420 przemian rozmiarowych zaobserwowanych w nieco ponad 300 kryształach.

Poniższa tabela pokazuje rozkład typów przemian zgodnie z klasyfikacją zaproponowaną w pracy [1]. Pewna odmiana dotyczy przemian nazwanych D* a obejmujących około 4% zbioru przemian. Jest to dosyć zagadkowa sprawa, bo nie daje się dopasować sekwencji faz w funkcji wielkości ziaren do sekwencji obserwowanej z temperaturą. Być może należałoby zweryfikować dane temperaturowe.

Typy	A	B	D	D*	E	?	Razem
1	14	28	2	-	5	13	62
2	13	123	65	17	14	-	232
3	19	91	7	-	6	-	123
Razem	46	242	74	17	25	13	417

Literatura

- [1] P.E. Tomaszewski, *Ferroelectrics*, **375** (2008) 74; tekst dostępny w internecie:
www.researchgate.net/publication/243397397_Phase_Transitions_in_Extremely_Small_Crystals

OKREŚLENIE STRUKTURY KRystalicznej MERRYLLITU Z LUTOMII METODĄ PRECESJI WIĄZKI ELEKTRONOWEJ

Sylwia Zelek-Pogudź¹, Maciej Zubko², Adam Włodek¹, Adam Pieczka¹

¹*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków*

²*Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów*

Minerały grupy whitlockitu, reprezentowane przez fosforany wapnia, żelaza i magnezu (np. whitlockit $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$, merylit $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ czy ferromerylit $\text{Ca}_9\text{NaFe}(\text{PO}_4)_7$), występują bardzo rzadko zarówno w środowisku ziemskim jak i pozaziemskim. Opisane dotychczas wystąpienia minerałów z tej grupy dotyczą głównie ich obecności w meteorytach [1]. W granitowym pegmatycie z Lutonii zaobserwowano minerały tworzące kryształy o wymiarach mikro- i nanometrycznych, a przeprowadzone analizy składu chemicznego wskazały na obecność w pegmatycie zarówno faz mineralnych odpowiadających składem: whitlockitowi $\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{PO}_3\text{OH})$, meryllitowi $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ jak i ferromeryllitowi $\text{Ca}_9\text{NaFe}(\text{PO}_4)_7$. Minerały te występują w obrębie skupień fosforanów metasomatycznych wraz z towarzyszącymi minerałami grupy wagnerytu oraz grupy arrojadytu. Skład chemiczny opisanych faz określono na podstawie badań z zastosowaniem mikroanalizatorów rentgenowskich CAMECA SX-100 oraz JEOL-JXA 8230 wyposażonych w spektrometry WDS.

Pegmatyt w Lutonii jest pierwszym stwierdzonym dotychczas miejscem występowania minerałów meryllitu i ferromeryllitu na Ziemi, a obecność tych minerałów w skałach powstałych w warunkach ziemskich nie była dotychczas notowana. Ze względu na bardzo małą ilość materiału analitycznego, niewielkie rozmiary kryształów (poniżej 50 μm) oraz trudności w odpowiednim wydzieleniu materiału analitycznego z próbki skalnej standardowe metody analizy dyfrakcyjnej z zastosowaniem promieniowania rentgenowskiego nie pozwoliły na zebranie danych dyfrakcyjnych odpowiedniej jakości. Z uwagi na to podjęto próbę określenia struktury krystalicznej, dotychczas głównie minerału meryllitu, z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) z metodą precesji wiązki elektronowej (PED) [2]. Metoda ta pozwala na zredukowanie efektów dynamicznych dyfrakcji elektronów i wykorzystanie danych dyfrakcyjnych do rozwiązania struktury krystalicznej obiektów w skali nano [3]. Zebrane dane dyfrakcyjne pozwoliły na określenie struktury krystalicznej analizowanego minerału. Z pomiarów PED zrekonstruowano trójwymiarową przestrzeń odwrotną, określono parametry komórki elementarnej oraz natężenia refleksów braggowskich za pomocą pakietu oprogramowania PETS. Strukturę krystaliczną badanego minerału określono z zastosowaniem metod bezpośrednich i udokładniono zakładając kinematyczne przybliżenie. Uzyskane dane strukturalne są w bardzo dobrej zgodności z danymi literaturowymi dla materiału pochodzenia pozaziemskiego [1].

Literatura

- [1] C. K. Shearer, P. V. Burger, J. J. Papike, F. M. Mccubbin, A. S. Bell, *Meteoritics & Planetary Science* **50** (2015) 649.
- [2] R. Vincent, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy*, **53** (1994) 271.
- [3] P. Oleynikov, S. Hovmoller, X. D. Zou, *Ultramicroscopy*, **107** (2007) 523.

RENTGENOWSKIE BADANIA WYKOPALISK Z EPOKI BRĄZU

Ryszard Diduszko^{1,2}, Agnieszka Malinowska¹, Edyta Wierzbicka¹, Ewelina Miśta³

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-916 Warszawa

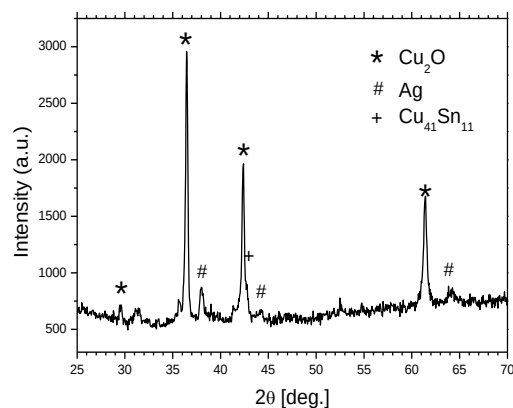
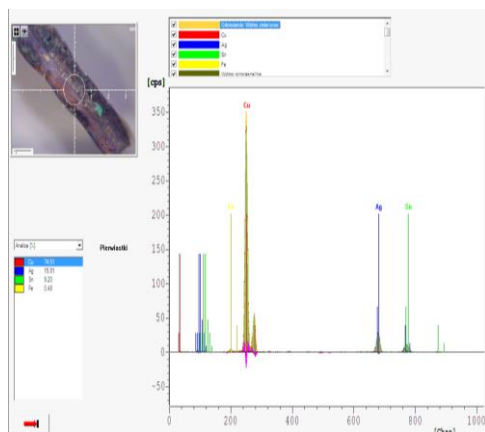
²Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa

³Narodowe Centrum Badań Jądrowych, ul. A. Sołtana 7, 05-400 Otwock

Przeprowadzono badania elementów ozdób i uzbrojenia z epoki brązu, z wykopalisk z terenu Polski. Badania składu pierwiastkowego przeprowadzono metodą XRF z dyspersją energii, krystaliczna struktura fazowa była mierzona metodą XRD na dyfraktometrach proszkowych. Trudność pomiarów i interpretacji polegała na małych rozmiarach badanych elementów, które dodatkowo nie mogły zostać zniszczone w czasie badań.

Wyniki pomiarów dla elementów ozdób pokazały typowy skład chemiczny i strukturalny dla faz brązu cynowego, natomiast próbki z elementów uzbrojenia pochodzące z tzw. „imaczów” czyli uchwytów tarcz, były silnie utlenione. Oprócz podstawowych składników tj Cu i Sn w formie faz tlenkowych, zawierały też Ag i Zn – prawdopodobnie elementy wykonane z brązu były pokryte srebrem. Interesujący jest stosunkowo duży udział cynku w niektórych z badanych próbek; być może rudy miedzi i cyny z których wytapiano brąz zawierały cynk, lub też został on sztucznie wprowadzony przez archeologów do próbek w czasie preparatyki.

Poniżej przedstawiono obrazy analizy XRF (lewy rysunek) i XRD (prawy rysunek) dla przykładowej próbki z uchwytu tarczy.



MACRO- AND MICROSTRAIN IN $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{2.05}\text{O}_4$ AT HIGH PRESSURE

Jolanta Darul¹, Catalin Popescu², Francois Fauth², Pawel Piszora¹

¹*Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań*

²*CELLS-ALBA Synchrotron Light Facility, 08290 Cerdanyola, Barcelona, Spain*

On the basis of X-ray diffraction analysis performed at high pressure on polycrystalline lithium-manganese oxide, the macrostrain, revealed by the change in c/a axial ratio, and the microstrain, revealed by the hkl -depending peak broadening, was observed. During the last decade, high-pressure (HP) studies of $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ under the nonhydrostatic stress condition have generated a large amount of attention, with stress being an efficient tool in transforming crystal structure of these materials [1,2].

The $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{2.05}\text{O}_4$ spinel sample was obtained from the appropriate amounts of thoroughly mixed powders of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ and Li_2CO_3 (99.0% Merck) by thermal treatment in air at 1048 K. After heating, the specimen was quenched rapidly in solid CO_2 . Structural analyses showed the expected stoichiometry of the obtained powder and confirmed that no spurious phases were present.

The microstructural properties of $\text{Li}_{0.95}\text{Mn}_{2.05}\text{O}_4$ under pressure and at elevated temperature were studied up to 13 GPa by X-ray powder diffraction at the MSPD-BL04 beamline of the ALBA synchrotron [3], using DAC and a polydimethyl-siloxane oil as the pressure-transmitting medium. Diffraction patterns were recorded on image plates and then integrated to yield intensity vs 2θ diagrams. Gold has been applied as a pressure standard. A small lump of gold with a purity of 999.9 and an average particle size of about 30 μm was put in the hole of a rhenium gasket. Rietveld refinements were performed using the program GSAS. The phenomenological microstrain model of Stephens with 4 and 2 refinable parameters for tetragonal and cubic symmetry respectively was used to model the anisotropy in FWHM of the individual peak profiles. This microscopic picture was completed by analysing the isosurface of the anisotropic microstrain which reflects the strong shear strain of neighbouring coordination polyhedra in the lithium manganese structure. In fact, the hkl dependence of macrostrain revealed to be more isotropic than microstrain. This can be understood by the analysis the axial elastic properties of the oxide. Whereas the macrostrain led to the pressure-induced phase transition and to the change in c/a axial ratio, the microstrain distribution led to not uniform distribution of peaks broadening.

Macrostrain and microstrain may provide valuable information about the overall state of stress/strain and enhance information about elastic properties of the material.

Acknowledgments

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

References

- [1] J. Darul, C. Lathe, P. Piszora, *RSC Adv.*, **4** (2014) 6520.
- [2] J. Darul, W. Nowicki, C. Lathe, P. Piszora, *Rad. Phys. Chem.*, **80** (2011) 1014.
- [3] F. Fauth, , I. Peral, C. Popescu, M. Knapp, *Powder Diffr.*, **28** (2013) S360.

STRUCTURE REFINEMENT FOR $(\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x)_3(\text{VO}_4)_2$ SOLID SOLUTION

Wojciech Paszkowicz, Akram Behrooz, Marcin Czech, Marek Berkowski

*Institute of Physics, Polish Academy of Sciences,
al. Lotnikow 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland, e-mail: paszk@ifpan.edu.pl*

Multicomponent $(\text{Ca},\text{M})_3(\text{XO}_4)_2$ ($X = \text{V}, \text{P}$ or As) oxides crystallize in the $R3c$. space group. They are structurally related to whitlockite mineral, $\text{Ca}_9(\text{MgFe})(\text{PO}_4)_6\text{PO}_3\text{OH}$. These compounds accommodate, at the Ca sites, various monovalent, divalent and/or trivalent dopants such as alkali metals, transition metals and rare earths. The dopants such as for example Ce, Nd, Sm, Gd [1], Eu [2], Li [2,3], Na, K [3], Sc, Cr, Fe, Ga, In [4] and Mn [5] can partially or fully occupy one or more Ca sites. The variety of possible dopants leads to a variety of resulting physical properties. Most applications have been proposed for optoelectronics.

The present study focuses on the manganese-based solid solution of the calcium orthovanadate of formula $\text{Ca}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{VO}_4)_2$, with $x = 0$ to 0.286. The polycrystalline material was prepared by the solid state reaction of manganese and vanadium oxides and calcium carbonate. Powder-diffraction experiments were conducted using a modern powder diffractometer equipped with a primary-beam Johansson monochromator ($\text{CuK}\alpha_1$ radiation) and a strip detector. The phase analysis shows that no impurity phases accompany the whitlockite-type matrix. The substitution by Mn is site selective. The unit cell volume decreases with increasing amount of Mn. The unit-cell-size variation due to Mn doping is observed to be strongly anisotropic. The details of the structure variation due to Mn will be discussed on the basis of available literature data.

Literatura

- [1] Belik A.A., Morozov V. A., Grechkin S. V., Khasanov S. S. and Lazoryak B. I. *Crystallogr. Rep.*, 2000, 45, 728.
- [2] Liu L., Xie R.-J., Hirotsaki N. and Li Y. *J. Spectrosc. Dynam.*, 2013, 3, 1-6.
- [3] Morozov V.A., Belik A.A. and Kotov R.N., Presnyakov I. A., Khasanov S.S., and Lazoryak B.I. *Crystallogr. Rep.*, 2000, 45, 13.
- [4] Deineko D.V., Stefanovich S.Yu., Mosunov A.V., Baryshnikova O.V. and Lazoryak B.I., *Inorg. Mater.*, 2013, 49, 507.
- [5] Kostiner E. and Rea J.R. *Acta Crystallogr. B*, 1976, 32(1), 250.

CHARAKTERYSTYKA PROSZKÓW STOPU Ni-Co-Mn-In UZYSKANYCH METODĄ MECHANICZNEJ SYNTEZY

E. Matyja, K. Prusik, G. Dercz, M. Zubko

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, Bankowa 12, 40-007 Katowice

W obecnym czasie stopy z magnetyczną pamięcią kształtu (SMPK), budzą duże zainteresowanie badaczy, z uwagi na możliwość skutecznej zmiany energii magnetycznej w mechaniczną oraz odwrotnie. Pozwala to na zastosowanie ich w aktuatorach (siłownikach) magnetyczno-mechanicznych i sensorach [1]. W stopach Ni-Mn-Co-In obserwowany jest metamagnetyczny efekt pamięci kształtu, czyli występowanie znacznego odkształcenia, związanego z aktywowaną zewnętrznym polem magnetycznym odwrotną przemianą martenzytyczną [2]. W stopach Ni-Mn-Co-In obserwowany jest również znaczny efekt magnetokaloryczny, co sprawia, że materiały mogą być przeznaczone do zastosowań w chłodziarkach magnetycznych [3].

W celu uzyskania odpowiednich właściwości mechanicznych oraz magnetycznych istotny jest dobór odpowiedniej techniki otrzymywania tych materiałów. Wadą stopów Ni-Mn-Co-In otrzymywanych konwencjonalnymi metodami np. poprzez odlewanie jest ich kruchość, związana m.in. z gruboziarnistą budową tych materiałów. Ponadto odchylenia od namiarowego składu chemicznego (będące wynikiem np. tworzenia tlenków metali w odlewach) powodują znaczące zmiany we właściwościach tych stopów. Powszechnie uznaje się, że metalurgia proszków pozwala na dobrą kontrolę wielkości ziarna oraz jednorodności składu chemicznego. Jedną z metod metalurgii proszków jest metoda mechanicznej syntezy, która pozwala na uzyskanie stopów z proszków czystych metali w procesie wysokoenergetycznego mielenia [4].

Celem badań była charakterystyka proszków stopu $\text{Ni}_{45,5}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$ uzyskanych metodą mechanicznej syntezy z proszków (ang. mechanical alloying) po czasach od 2.5 godz. 5 godz., 10 godz., 15 godz., 20 godz., 30 godz., 40 godz., 50 godz., 60 godz., 70 godz. Przeprowadzono badania struktury za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej (XRD) oraz transmisyjnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (TEM, SEM). Badania wykazały, że znacząca zmiana w strukturze stopu następuje po 30h. Natomiast zastosowanie dłuższych czasów mielenia nie wpływa znacząco na rozdrobnienie ziaren.

Literatura

- [1] K. Ulakko et. al., Mater. J. Mater. Engin. Perform. 5 (1996), 405-409.
- [2] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, Nature Vol 439 (2006), 957-960.
- [3] Large Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu, and Y. W. Du, Appl. Phys. Lett. 89, 182507 (2006).
- [4] C. Suryanarayana, Prog. Mater Sci. 46, Iss. 1-2, (2001), 1-184

CHARAKTERYSTYKA PROSZKÓW STOPU Ni-Co-Mn-In PO MIELENIU W MŁYNKU WIBRACYJNYM

E. Matyja¹, K. Prusik¹, M. Zubko¹, A. Bajorek²

¹*Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, Bankowa 12, 40-007 Katowice*

²*Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

Stopy z magnetyczną pamięcią kształtu, w których efekt pamięci kształtu związany jest z aktywowaną zewnętrznym polem magnetycznym odwrótną przemianą martenzytyczną, są obecnie przedmiotem badań w wielu ośrodkach naukowo-badawczych [1]. Znaczące odkształcenia (rzędu 10%) indukowane polem magnetycznym, a także wysoka częstotliwość pracy czynią te materiały obiecującymi do zastosowań na aktulatory magnetyczno-mechaniczne [2].

Polikrystaliczne stopy z magnetyczną pamięcią kształtu uzyskiwane są głównie na drodze kierunkowej krystalizacji [3], wysokotemperaturowego wyciskania [4], szybkiego odlewania na wirujący bęben tzw. melt-spinning [5]. Metody te prowadzą do ukształtowania korzystnej dla tych stopów uprzywilejowanej orientacji ziaren natomiast uzyskiwane odlewy posiadają gruboziarnistą mikrostrukturę oraz są kruche. Poprawę właściwości mechanicznych w stopach polikrystalicznych można uzyskać na drodze rozdrobnienia ziarna m.in. poprzez wprowadzenie dodatków stopowych lub w wyniku wysokoenergetycznego mielenia. Ponadto metoda mechanicznego mielenia umożliwia uzyskanie materiałów nanokrystalicznych, co może być interesujące z punktu widzenia zastosowań tych materiałów w chłodziarkach magnetycznych, z uwagi na występowanie znaczącego efektu magnetokalorycznego [6].

Celem badań była charakterystyka proszków stopu $\text{Ni}_{45,5}\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{36,6}\text{In}_{13,4}$, uzyskanych poprzez wstępnie rozdrobnienie mechanicznie materiału litego, a następnie mielenie w młynku vibracyjnym po czasach 1.5 godz., 5 godz., 10 godz. oraz 50 godz. Przeprowadzono badania struktury metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej (XRD), a także zbadano morfologię oraz wielkość cząstek metodą transmisyjnej i skaningowej mikroskopii elektronowej (TEM, SEM). Obserwowano znaczące różnice w morfologii oraz wielkości cząstek po czasie mielenia 10 godz. oraz 50 godz. Uzyskano materiał nanokrystaliczny, natomiast wraz ze znaczącym rozdrobnieniem ziarna obserwowano tworzenie się tlenku manganu Mn_3O_4 .

Literatura

- [1] K. Ulakko et. al., Mater. J. Mater. Engin. Perform. 5 (1996), 405-409.
- [2] A. Sozinov, A.A. Likhachev, N. Lanska, K. Ullakko, Appl. Phys. Lett. 80 (2002) 1746–1748.
- [3] M. Pötschke, U. Gaitzsch, S. Roth, B. Rellinghaus, L. Schultz, J. Magn. Magn. Mater. 316 (2007), 383-385.
- [4] K. Prusik, K. Baldys, D. Stróż, T. Goryczka, J. Lełątko, Solid State Phenomena 203-204 (2013) 306-309.
- [5] W. Cai, Y. Feng, J.H. Sui, Z.Y. Gao, G.F. Dong, Scripta Mater. 58 (2008), 830-833
- [6] Large Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu, and Y. W. Du, Appl. Phys. Lett. 89, 182507 2006.

STRUCTURE STUDIES ON CuCr_2S_4 SPINEL OBTAINED BY MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS

M. Karolus¹, E. Maciążek², A. Panek¹

¹*Institute of Material Science, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 75A, Chorzów*

²*Institute of Chemistry, University of Silesia, Bankowa 14, Katowice*

Chalcogenide spinels including transition metals have a large variety of physical properties. A few ferromagnetic spinel compounds exist, such as CuCr_2S_4 [1], CuCr_2Se_4 [2], CuCr_2Te_4 [3]. The spinel –type structure has cubic symmetry of space group $Fd\bar{3}m$. Copper ions occupy tetrahedral interstitial sites and chromium octahedral ones. The strong ferromagnetic interactions between chromium ions are observed for all copper-chromium compounds. Spinel were obtained using different methods and in different form: polycrystals, single crystals and crystalline phases. Lately, we've obtained selenospinel $\text{CuCr}_{1.65}\text{Se}_4$ using ball milling method. It was observed a change of crystal structure from cubic to monoclinic and antiferromagnetic properties appeared what was attributed to the grain size [4].

The subject of these studies was CuCr_2S_4 thiospinel obtained by mechanochemical synthesis. The first type of synthesis was carried out by ball-milling of Cu, Cr and S powders. Elemental powders of Cu ($Fm\bar{3}m$), Cr ($Im\bar{3}m$) and S ($Fddd$) with a particle size under $150\text{ }\mu\text{m}$ were used as reagents for syntheses of CuCr_2S_4 spinel. The reagents were mixed to give the desired composition and next they were milled in a planetary ball mill (Pulverisette 6, Fritsch GmbH) at a rotation velocity of 500 rpm, under the argon protective atmosphere. Hardened steel vial (80 cm^3) and balls (15 mm) were used. The ball-to-powder weight ratio was 10:1. To limit excessive welding between reagent particles, the milling process was stopped periodically, which provided cooling of the milling reactors. The results of milling process is presented in Figure 1.

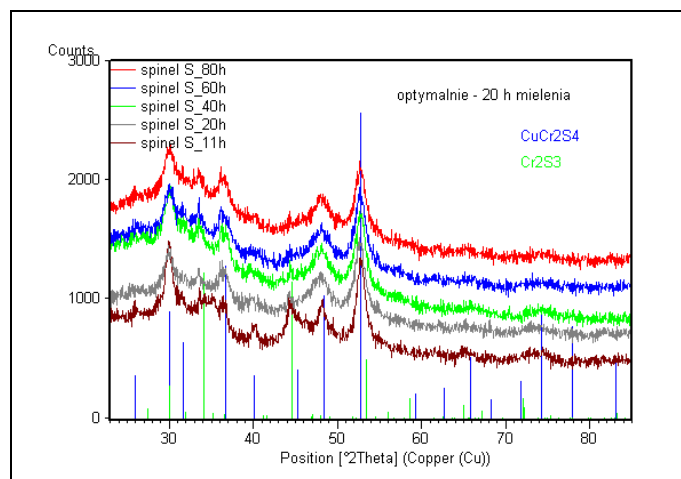


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Cu–Cr–S system after mechanical alloying of Cu, Cr and S elemental powders for various milling times.

The second type of spinel synthesis was provided from CuS (Fig. 2a) and Cr_2S_3 (Fig. 2b) reagents **both** obtained by the mechanical alloying process.

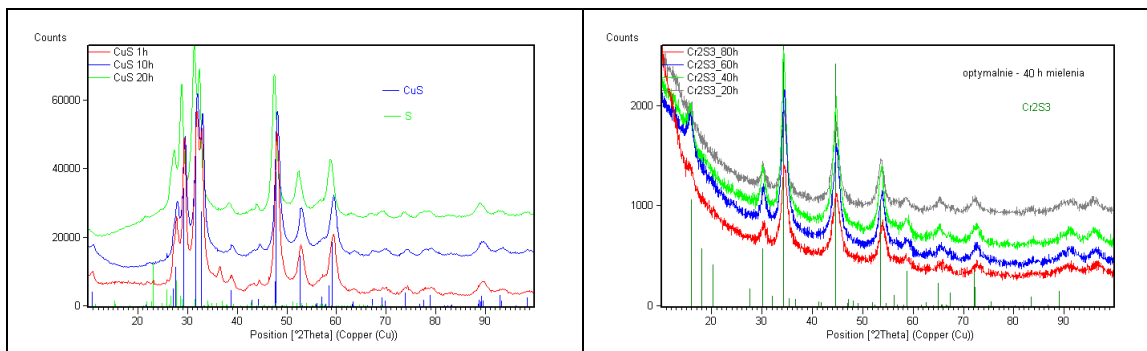


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of: a) Cu-S system and b) Cr-S system after mechanochemical synthesis for various milling times.

The X-ray diffraction patterns were obtained by using the PANalytical Empyrean diffractometer with the copper radiation ($\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$). The phase analysis was conducted using ICDD (PDF-4+ 2015) files. The quantitative phase analysis, crystallite size determination and the refinement of the unit cell parameters for the studied materials were performed using the High Score Plus PANalytical software basing on the Rietveld refinement [5].

As a result of performed studies it was stated that the mechanochemical synthesis of Cu-Cr-S system leads to creation of nanocrystalline CuCr_2S_4 spinel (Fd-3m) with unit cell parameter $a = 9.790 \text{ \AA}$ (ICDD PDF4+: 00-021-0287).

References

- [1] S. Nagata - *Chin. J. Phys.* **43** (2005) 722.
- [2] E. Maciążek, A. Molak, T. Goryczka - *J. All. Comp.* **441** (2007) 222-230.
- [3] T. Suzuyama, J. Awaka, H. Yamamoto, S. Ebisu, S. Nagata, K. Yagasaki, S. Nagata - *J. Solid State. Chem.* **179** (2006) 140.
- [4] E. Maciążek, J. Panek, M. Kubisztal, M. Karolus, T. Groń, H. Duda - *Acta Physica Polonica A* **126** (2014) 1137.
- [5] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi: Rietveld refinement guidelines - *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 36.

BADANIA MATERIAŁÓW MALARSKICH W WYBRANYCH PRACACH HENRYKA SIEMIRADZKIEGO

**Alicja Rafalska-Łasocha¹, Dominika Sarkowicz², Marta Grzesiak-Nowak¹,
Marzena Sieklucka², Anna Klisińska-Kopacz², Marta Matosz²,
Julio del Hoyo-Meléndez², Wiesław Łasocha^{1,3}**

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków,*

²*Muzeum Narodowe w Krakowie, al. 3 Maja 1, 30-062 Kraków,*

³*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN,
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków*

Henryk Siemiradzki (1843-1902), wybitny artysta i jeden z najsłynniejszych polskich malarzy XIX wieku, jest najbardziej znanym przedstawicielem sztuki akademickiej. Prace Siemiradzkiego najczęściej przedstawiają sceny z życia starożytnych Rzymian, historii Rzymu czy też z dziejów pierwszych chrześcijan, ilustracje antycznych mitów oraz sceny biblijne. Jego obraz "Pochodnie Nerona" – scena palenia chrześcijan w ogrodach Nerona - wystawiany w wielu miastach Europy, zapoczątkował zbiory Muzeum Narodowego w Krakowie – najstarszego z polskich muzeów narodowych [1].

Badania prac Siemiradzkiego prowadzone były w ramach projektu: "Analiza warsztatu Henryka Siemiradzkiego na podstawie dzieł znajdujących się w zbiorach MNK i innych kolekcji" i kontynuowane są jako część dużego projektu badawczego, którego celem jest publikacja katalogu wszystkich prac artysty [2]. Celem pierwotnego projektu było zbadanie warsztatu artysty – włączając poznanie budowy technologicznej i technicznej wybranych obrazów, ich historii, techniki malarskiej oraz wykorzystanych materiałów, a także palety twórcy. Badania obejmowały techniki spektroskopowe (XRF, FTIR, SEM/EDS), analizę mikroskopową i mikrochemiczną oraz proszkową dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego (XRPD) [3]. Pomiary wykonane zostały w Laboratorium Analiz i Nieniszczących Badań Obiektów Zabytkowych (LANBOZ), na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego oraz w innych laboratoriach naukowych.

Prezentowane wyniki dotyczą dziewięciu obrazów Siemiradzkiego: *Widok rzeki Świsłocz* (ok. 1873), *Apollo i Muzy* (przed 1883), *Ruiny willi rzymskiej* (ok. 1885), *Portret Matki* (1885), *Portret Ojca* (1887), *Portret syna Leosia* (1892), *Autoportret z paletą* (ok. 1900) z Muzeum Narodowego w Krakowie, oraz *Portret Stankiewicza* (przed 1892) i *Sielanka* (lata 90. XIX w.) z Muzeum Narodowego w Warszawie.

Literatura

- [1] H. Blak, B. Małkiewicz, and E. Wojtałowa, *Malarstwo polskie XIX w. Katalog zbiorów pod redakcją, Z. Gohubiew*, National Museum in Krakow, Krakow, 2001.
- [2] The project named 'The catalogue of all Henryk Siemiradzki's paintings' is conducted as a result of the cooperation of three institutions: the Polish Institute of World Art Studies, the National Museum in Krakow, and the National Museum in Warsaw, financed by the Ministry of Science and Education.
- [3] A. Rafalska-Łasocha, M. Grzesiak-Nowak, D. Sarkowicz, W. Łasocha, 'The use of XRPD for the investigation of historic pigments and painting materials in works by Henryk Siemiradzki', *J. Anal. At. Spectrom.*, 30 (2015) 3, pp. 751–758.

NADGRUPA B6 SYMETRII KRYSZTAŁÓW I KWAZIKRYSZTAŁÓW

Kazimierz Stróż

Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice

Aby zastosować fenomenologiczną teorię przemian fazowych (np. teoria Landaua & Lifszycy) do transformacji obejmujących zmianę typu sieci Bravais'go, wymagana jest skończona nadgrupa (supergrupa) zawierająca jako swoje podgrupy wszystkie grupy krystaliczne. Hosoya [1] zbudował taką grupę z 2799360 macierzy 6×6 o elementach zespolonych, lecz zarówno jej wyprowadzenie jak i zastosowanie jest z naturalnych powodów kłopotliwe. Pomimo olbrzymiego rzędu, grupa Hosoya nie wspomaga także budzących coraz większe zainteresowanie przejść z metastabilnego stanu kwazikrystalicznego do stanu krystalicznego [5,6].

Praca przedstawia inne podejście do omawianego zagadnienia. W tak zwanej *interpretacji pasywnej* każda macierz symetrii, czyli przekształcenie izometryczne w przestrzeni $3d$ opisuje przekształcenie 3 wektorów bazowych w wektory bazowe (w przypadku centrowanych komórek Bravais'go) lub inne wektory sieciowe (dla komórek w opisie prymitywnym), a więc w każdej takiej operacji może brać udział co najwyżej 6 różnych wektorów. Stąd wybrano przestrzeń $6d$ i macierze symetrii jako macierze permutacji ze znakiem, czyli ortogonalne macierze W o wymiarze 6×6 , w których tylko jeden element każdego wiersza i każdej kolumny jest różny od zera (+1 lub -1). Iloczyn macierzy tworzy macierz tego samego typu; zamknięty zbiór jest grupą zawierającą 46080 elementów, dobrze znaną w teorii grup (grupa nadoktaedryczna B_6).

Sześciowymiarowe reprezentacje grup krystalicznych lub kwazikrystalicznych uzyskujemy filtrując wszystkie W , aby wydobyć przekształcenia izometryczne, czyli $W^T M_6 W = M_6$, gdzie M_6 jest metryką zbudowaną z iloczynów skalarnych 6-u wektorów sieciowych, z których 3 pierwsze ($\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $\mathbf{c}$) traktujemy jako niezależne.

Gdy W_1 i W_2 są przefiltrowanymi macierzami to ich iloczyn także pojawi się w zbiorze izometrii, gdyż $(W_2 W_1)^T M_6 (W_2 W_1) = W_1^T (W_2^T M_6 W_2) W_1 = W_1^T M_6 W_1 = M_6$. Macierz tożsamościowa I , o wartościach 1 na głównej przekątnej zawsze opisuje izometrię. Podobnie W^{-1} , gdy przefiltrowana jest W (ich iloczyn jest równy macierzy tożsamościowej). Przefiltrowane macierze spełniają wszystkie aksjomaty grupy i automatycznie tworzą grupę izomorfizmów przestrzeni zadanej przez M_6 .

Nadgrupa powinna zawierać wszystkie modelowe maksymalne grupy krystaliczne. Można wybrać 39 takich grup pojawiających się w prawie – zredukowanych opisach sieci, obejmujących 960 macierzy symetrii [2]. Do testu metody włączono również grupę symetrii ikosaedru (współrzędne symetrycznie równoważnych wektorów wzięto z pracy Litvina [3]) oraz kwazikrystalłów osiowych. Metryki analizowanych przestrzeni budowane są z wektorów Tab. 1.

Tabela 1. Współrzędne kartezjańskie (xyz) symetrycznie równoważnych wektorów i wektorów niezmienniczych występujących w trójwymiarowych operacjach izometrycznych, przeskalowane do najprostszych postaci.

Sieć cP (abc , $\alpha=0$) & sieć $cI(abcd$, $\alpha=1/2)$								Sieć hP ($\gamma=-1$) & hP odwr. ($\gamma=1$)						
	a	b	c	d	e	f	g		a	b	c	d	e	f
x	$1-\alpha$	$-\alpha$	$-\alpha$	$1-3\alpha$					1	$\gamma/2$	0	$-1/2$		
y	$-\alpha$	$1-\alpha$	$-\alpha$	$1-3\alpha$					0	$\sqrt{3}/2$	0	γ $\sqrt{3}/2$		
z	$-\alpha$	$-\alpha$	$1-\alpha$	$1-3\alpha$					0	0	$\sqrt{2}^*$ $*$	0		
Słup n -gonalny ($n=5,8,10,12$, $\varphi=2\pi/n$)*								Sieć cF ($\beta=1/2$) & ikosaedr $(\beta=\tau/2=(1+\sqrt{5})/4)$						
x	c_0	c_1	0	c_2	c_3	c_4	c_5		0	β	$1/2$	0	β	$-1/2$
y	s_0	s_1	0	s_2	s_3	s_4	s_5		$1/2$	0	β	$-1/2$	0	β
z	0	0	$\sqrt{2}^{**}$	0	0	0	0		β	$1/2$	0	β	$-1/2$	0

Gdzie c_i , s_i oznaczają cosinusy i sinusy i -tych krotkości kąta φ , np. $c_0=\cos(0\varphi)$, $s_3=\sin(3*\varphi)$

**Dowolna wartość, np. pierwiastek z 2

Sześciowymiarową macierz W można rzutować na przestrzeń trójwymiarową wyrażając dodatkowe wektory d , e , f jako kombinacje liniowe wektorów bazy 3d. W konsekwencji wszystkie wektory muszą być opisane zarówno we współrzędnych kartezjańskich jak i krystalicznych, względem wektorów a , b , c (Tabela 2).

Tabela 2. Zależność pomiędzy przestrzenią 6d (zadaną wektorami a , b , c , d , e , f) w układzie ortonormalnym (xyz) a krystaliczną przestrzenią fizyczną 3d (wektory a , b , c)

Wsp.	a	b	c	d	e	f		Wsp.	a	b	c	d	e	f
x	Macierz A			Macierz B				a	1	0	0	$A^{-1}B$		
y								b	0	1	0			
z								c	0	0	1			

Próby uzyskania maksymalnych grup izometrii poprzez filtrowanie 6-wymiarowych macierzy permutacji ze znakiem i rzutowanie na 3 - wymiarową przestrzeń fizyczną zakończyły się sukcesem. Jedynie w przypadku 12 grup występujących w sieciach cI opartych na bazie zawierającej jeden dłuższy wektor wymagana byłaby przestrzeń 7-wymiarowa. W przypadku grupy ikosaedrycznej uzyskuje się 120 macierzy symetrii. Uzyskano zgodność z opublikowanymi macierzami (Wu, Wu, Ruan [4]). Zaproponowana grupa permutacyjna jest 2916 razy mniejsza od grupy wyprowadzonej przez Hosoję, a jej podgrupy odpowiadające sześciowymiarowym metrykom dobrze integrują symetrię kryształów i kwazikryształów. Parametr α zmienia romboedr charakteryzujący sieć $cP(\alpha=0)$, $cI(\alpha=1/2)$, $cF(\alpha=1)$ poprzez sieć R . Zmiana $0,5 \leq \beta \leq 0,81$ pozwala przejść od symetrii cF poprzez symetrię $m\bar{3}$ do symetrii ikosaedru.

Literatura

- [1] Hosoya M., *A finite group that derives all the 14 Bravais lattices as its subgroups*. Acta Cryst. (2000). **A56**, 259-263.
- [2] Stróż K., *Symmetry of semi-reduced lattices*. Acta Cryst. (2015). **A71**, 268-278.
- [3] Litvin, D.B., *The icosahedral Point Groups*. Acta Cryst. (1991). **A47**, 70-73
- [4] Y.-Q. Wu, Y.-L. Wu, T.-N. Ruan, Commun. Theor. Phys. (1997). **27**, 297-304
- [5] Kramer P., *Continuous Rotation From Cubic to Icosahedral Order*. Acta Cryst. (1987). **A43**, 286-489
- [6] Zappa E., Dykeman E.C., Geraets J. A. & Twarock R., *A group theoretical approach to structural transitions of icosahedral quasicrystals and point arrays*. arXiv: 1512.02101v2 [math-ph] 2 Mar 2016, 1-18

MEAN ATOMIC WEIGHT AND MEAN ATOMIC NUMBER OF KOŠICE AND PUŁUSK H4-5 CHONDRITES

Marian Szurgot

*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl*

Knowledge of mean atomic weight and mean atomic number is important to characterize extraterrestrial minerals and rocks, planets, moons, and asteroids [1-7]. Košice meteorite (H4-5, S3, W0) belongs to ordinary chondrites, and mineralogy, petrology, geochemistry and selected physical properties of this chondrite have been studied since its fall in eastern Slovakia near the city of Košice on February 28th, 2010 [8, 9]. The Pułusk meteorite (chondrite H4-5, S3) fell on January 30, 1868 in Poland, and its mineralogy, petrology, geochemistry and physical properties are still investigated (e.g. [10]).

Mean atomic weight A_{mean} , and mean atomic number Z_{mean} of various meteorites have been recently determined [1-7]. The aim of the paper was to determine and analyze mean atomic weight and mean atomic number of Košice meteorite, and to compare them with A_{mean} and Z_{mean} of Pułusk meteorite. Literature data on mean bulk elemental and oxide composition of Košice meteorite have been used to calculate mean atomic number [8]. A_{mean} and Z_{mean} values for the Pułusk meteorite have been recently calculated [7, 11].

To determine mean atomic weight A_{mean} , and mean atomic number Z_{mean} values the following relationships were used:

$$A_{mean} = \sum w_i / \sum (w_i / A_i), \quad (1)$$

$$Z_{mean} = \sum w_i / \sum (w_i / Z_i), \quad (2)$$

where w_i (wt%) is the mass fraction of i th element and i th oxide, A_i is the atomic weight of i th element and of i th oxide, and Z_i is the atomic number of i th element and of i th oxide [4, 5, 7].

Relationship between mean atomic weight A_{mean} and atomic ratio Fe/Si ratio of the ordinary chondrites established by the author [4, 6, 7] has been also used. It is given by the equation

$$A_{mean} = (5.72 \pm 0.52) \cdot Fe/Si + (20.25 \pm 0.34), \quad (3)$$

for which $R^2 = 0.996$, and $RMSE = 0.12$. This equation enables one to predict A_{mean} values for ordinary chondrites by Fe/Si ratio.

Table 1 collects A_{mean} , Z_{mean} , A_{mean}/Z_{mean} , and Fe/Si values calculated for Košice meteorite, and for Pułusk meteorite. Both meteorites belong to the same group H4-5 of ordinary chondrites.

Our data show that Košice mean atomic weight $A_{mean} = 24.98$, mean atomic number $Z_{mean} = 12.329$, and $A_{mean}/Z_{mean} = 2.026$. Pułusk's mean atomic weight $A_{mean} = 25.04$, mean atomic number $Z_{mean} = 12.335$, and $A_{mean}/Z_{mean} = 2.030$. This means that both meteorites have very close A_{mean} and Z_{mean} values.

Mean atomic weight of Košice meteorite, and A_{mean} of Pułusk meteorite are comparable also with the average A_{mean} value for H5 chondrite falls, which is equal to 25.05 ± 0.20 [7].

Table 1. Mean atomic weight *Amean*, mean atomic number *Zmean*, and *Amean/Zmean* ratio for Košice chondrite and Pułtusk chondrite calculated using bulk composition of meteorite and eqs. (1) and (2) and predicted by eq. (3) based on *Amean(Fe/Si)* dependence.

Meteorite	Group	Fe/Si	<i>Amean(Fe/Si)</i>	<i>Amean(bulk compos)</i>	<i>Zmean(bulk compos)</i>	<i>Amean/Zmean</i>
Košice	H4-5	0.8788	25.28	24.98	12.329	2.026
Pułtusk	H4-5	0.8017	24.84 [7]	25.04 (24.75)* [7]	12.335 [11]	2.030 [11]

*For composition with H₂O.

Not only *Amean* and *Zmean* values of Košice and Pułtusk meteorites are similar but also their Fe/Si atomic ratios are quite close to each other (0.8788 for Kosice, and 0.8017 for Pułtusk).

The data show that the prediction of *Amean* values by *Fe/Si* ratio (eq. (3)) is satisfactory. We obtained values: *Amean(Fe/Si)* = 25.28 for Košice, and *Amean(Fe/Si)* = 24.84 for Pułtusk [7].

References

- [1] M. Szurgot, *47th Lunar & Planetary Science Conference* 2016, Abstract #2180.pdf.
- [2] M. Szurgot, *46th Lunar & Planetary Science Conference* 2015, Abstract #1536.pdf.
- [3] M. Szurgot, *Comparative Tectonics and Geodynamics* 2015. Abstract #5001.
- [4] M. Szurgot, *Acta Societatis Metheoriticae Polonorum* **6** (2015)107.
- [5] M. Szurgot, *Acta Societatis Metheoriticae Polonorum* **7** (2016)133.
- [6] M. Szurgot, *Meteoritics & Planetary Science* **50** (S1 Suppl. 1) (2015)5008.pdf.
- [7] M. Szurgot, *Meteoritics & Planetary Science* **50** (S1 Suppl. 1) (2015)5013.pdf.
- [8] D. Ozdín, J. Plavčan, M. Hornáčková, P. Uher, V. Porubčan, P. Veis, J. Rakovský, J. Tóth, P. Konečný, J. Svoreň, *Meteoritics & Planetary Science* **50** (2015) 864.
- [9] T. Kohout, K. Havrila, J. Tóth, M. Husárik, M. Gritsevich, D. Britt, J. Borovička, P. Spurný, A. Igaz, J. Svoreň, L. Kornoš, P. Vereš, J. Koza, P. Zigo, Š. Gajdoš, J. Világi, D. Čapek, Z. Křišandová, D. Tomko, J. Šilha, E. Schunová, M. Bodnárová, D. Búzová, T. Krejčová, *Planetary and Space Science* **93-94**(2014)96.
- [10] A. Krzesińska, J. Fritz, *Meteoritics & Planetary Science* **49** (2014)595.
- [11] M. Szurgot, *57 Konwersatorium Krystalograficzne*, Wrocław 2015, *Streszczenia komunikatów*, s.172

DETERMINATION OF METAMORPHIC TEMPERATURE OF SOŁTMANY L6 CHONDRITE AND NWA 7915 LL5 CHONDRITE BY OLIVINE-CHROMITE GEOTHERMOMETER

Marian Szurgot

*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl*

Knowledge of metamorphic temperatures: equilibrium temperature and peak temperature is important to characterize terrestrial and extraterrestrial rocks, especially chondrites, since most of them have been affected by thermal metamorphism [1-6]. Peak metamorphic temperature is the highest temperature reached during metamorphism, and equilibration temperature is determined from coexisting mineral phases, and reflects the lowest temperature during the cooling of the system at which minerals remained in diffusive equilibrium [1].

Sołtmany and Northwest Africa 7915 (NWA 7915) meteorites belong to ordinary, equilibrated chondrites. Mineralogy, petrology and selected physical properties of Sołtmany meteorite (L6, S2, W0) have been studied since its fall on April 30th, 2011 [7-13]. NWA 7915 chondrite (LL5, S2, W3) was found in 2010, and its mineralogy, petrology, composition of minerals and meteorite, and mean atomic weight were recently studied [14, 15]. The aim of the paper was to determine and analyze Sołtmany and NWA 7915 metamorphic temperature (equilibrium temperature) by olivine-chromite thermometer, one of the mineral geothermometers. Literature data on the chemical composition of chromite and olivine [7, 14], and Wlotzka thermometer equation [4] have been used to calculate metamorphic temperature.

The olivine/Cr-spinel and olivine/chromite thermometers are based on Fe-Mg partitioning between olivine and Cr-spinel/chromite [2, 4-6]. To determine equilibrium temperature T , the thermometer equation derived by Wlotzka [4] was used

$$T[^{\circ}\text{C}] = (5099 \cdot Y_{\text{Cr}} + 917) / (\ln K_D + 0.282 + 2.402 \cdot Y_{\text{Cr}}) - 273, \quad (1)$$

where Y_{Cr} is mole ratio $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ in Cr-spinel or in chromite, and K_D is olivine and Cr-spinel (chromite) Mg and Fe distribution coefficient

$$K_D = (\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{Olivine}} \cdot (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Chromite/Spinel}}. \quad (2)$$

Thermometric calculations were done for average composition of olivine and chromite using electron microprobe data on the composition of Sołtmany minerals by Karwowski [7], and EMP data for average composition of olivine and chromite in NWA 7915 [14].

According to Karwowski data mean MgO content in olivine is 38.143 wt%, and mean FeO content in olivine is 23.385 wt%; and mean MgO = 2.547 wt%, mean FeO = 27.666 wt%, mean Al_2O_3 = 5.596 wt%, and mean Cr_2O_3 = 55.48 wt% in chromite of the Sołtmany chondrite [7]. These values give $Y_{\text{Cr}} = \text{Cr}\# = 0.8693$ for chromite, and $\ln K_D = 2.87453$. For this pair of values of Y_{Cr} and $\ln K_D$ eq (1) leads to the mean equilibration temperature $T = 747^{\circ}\text{C}$ indicated for Sołtmany chondrite by chromite thermometer.

It is a reasonable value of metamorphic temperature, expected for L6 chondrites. According to Wlotzka the olivine-spinel geothermometer leads to the mean value $T = 754 \pm 32^{\circ}\text{C}$, and to the range of T values $700\text{--}760^{\circ}\text{C}$ for Dar al Gani 952 L6 chondrite,

whereas olivine-chromite geothermometer leads to somewhat lower, but comparable value $T = 710\text{ }^{\circ}\text{C}$ for NWA 848 L6 chondrite [4]. This proves that olivine-chromite geothermometer confirms classification of Sołtmany as a L6 chondrite.

It has been established by Wlotzka that chromites show temperatures $\sim 50\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ lower than Cr-spinel, and show a correlation with grain size. Equilibrated chondrites show olivine/Cr-spinel temperatures between $700\text{ and }820\text{ }^{\circ}\text{C}$, the same average temperatures are for types 4 to 6, and these temperatures are interpreted as equilibration temperatures [4]. Wlotzka concluded that chromites reveal a closure temperature established during cooling and in situ crystallization [4].

Analysis of grain size of Sołtmany chromite show that diameter of chromite grains is in the range between $6\text{ }\mu\text{m}$ and $550\text{ }\mu\text{m}$ ($\sim 100\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$ [7, 12]). Maximal diameter of chromite $D_{\text{max}} = 500\text{--}550\text{ }\mu\text{m}$ supports L6 class of Sołtmany chondrite since according to Bridges and coworkers in L6 class D_{max} is between $253\text{ }\mu\text{m}$ and $638\text{ }\mu\text{m}$ [16].

According to Brawata et al. [14] mean MgO content in olivine is $35.46\text{ wt\%}$, and FeO content in olivine is $26.067\text{ wt\%}$; and mean MgO = $2.249\text{ wt\%}$, FeO = $31.452\text{ wt\%}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.446\text{ wt\%}$, and $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 52.499\text{ wt\%}$ in chromite of NWA 7915 chondrite [14]. These values give $Y_{\text{Cr}} = \text{Cr\#} = 0.8661$, and $\ln K_D = 2.33024$. For these values of Y_{Cr} and $\ln K_D$ eq (1) leads to the equilibration temperature $T = 864\text{ }^{\circ}\text{C}$ for NWA 7915 chondrite.

Metamorphic temperature of NWA 7915 is high, much higher than other LL chondrites. According to Wlotzka, the olivine-chromite geothermometer leads to the mean value $T = 688 \pm 8\text{ }^{\circ}\text{C}$ for LL chondrites [4], and to $T = 697 \pm 37\text{ }^{\circ}\text{C}$ for Krahenberg LL5 chondrite, and to $T = 684\text{ }^{\circ}\text{C}$ for Melnikovo LL6 chondrite, whereas olivine/Cr-spinel geothermometer leads to $T = 777\text{ }^{\circ}\text{C}$ for Melnikovo chondrite [4]. High metamorphic temperature experienced by NWA 7915 chondrite is typical of shock heated L6 chondrites: $841\text{--}894\text{ }^{\circ}\text{C}$, for high, S6 shock grade [4]. Presented data confirm that olivine-chromite geothermometer is an useful tool for meteorite investigations.

References

- [1] G.R. Huss, A. E. Rubin, J.N. Grossman, In: *Meteorites and the Early Solar System II*, D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr. (eds.), Univ. Arizona Press, Tucson, 2006.
- [2] T. N. Irvine, *Canad. J. Earth Sci.* **2**(1965)648.
- [3] R.O. Sack, M.S. Ghiorso, *American Mineralogist* **76** (1991) 827.
- [4] F. Wlotzka, *Meteoritics and Planetary Sciences* **40** (2005)1673.
- [5] R. Kessel, J.R. Beckett, E.M. Stolper, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71** (2007) 1855.
- [6] A. Krzesińska, *Geological Quarterly* **60** (2016) Doi: 10.7306/gq.
- [7] Ł. Karwowski, *Meteorites* **2** (2012) 15.
- [8] T.A. Przylibski, K. Łuszczek, *Meteorites* **2** (2012) 31.
- [9] M. Szurgot, R.A. Wach, T.A. Przylibski, *Meteorites* **2** (2012) 53.
- [10] J. Gałązka-Friedman, K. Szlachta, *Meteorites* **2** (2012) 73.
- [11] P. Rochette, J. Gattacceca, M. Lewandowski, *Meteorites* **2** (2012) 67.
- [12] T.A. Przylibski, *Acta Societatis Meteoriticae Polonorum* **7** (2016) 93.
- [13] M. Szurgot, *Acta Societatis Meteoriticae Polonorum* **6** (2015)107.
- [14] M. Brawata, R. Kryza, T. Jakubowski, T.A. Przylibski, J. Cwiakalski, K. Łuszczek, *Meteorites* **3** (2014) 45.
- [15] M. Szurgot, *Acta Societatis Meteoriticae Polonorum* **7** (2016)133.
- [16] J. C. Bridges, B. Schmitz, R. Hutchison, R. C. Greenwood, M. Tassinari, I. A. Franchi, *Meteoritics and Planetary Sciences* **42** (2007) 1781.

METAMORPHIC TEMPERATURE OF ESCALÓN H4 CHONDRITE DETERMINED BY OLIVINE-CHROMITE GEOTHERMOMETER

Marian Szurgot

*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl*

Knowledge of metamorphic temperatures: equilibrium temperature and peak temperature is important to characterize terrestrial and extraterrestrial rocks, especially chondrites, since most of them have been affected by thermal metamorphism [1-6]. Peak metamorphic temperature is the highest temperature reached during metamorphism, and equilibration temperature reflects the lowest temperature during the cooling of the system at which coexisting minerals remained in diffusive equilibrium [1].

Thermal metamorphism has modified primary characteristics of chondrites, and metamorphic grade, described by the petrologic type is important property used for classifying chondrites [1]. Changes produced during thermal metamorphism, include textural integration and recrystallization, mineral equilibration, destruction of primary minerals, and growth of secondary minerals [1]. Temperatures given for equilibrated chondrites (types 4-6), such as Escalón meteorite, are typically equilibration temperatures. Peak temperatures are relevant for unequilibrated chondrites (type 3) [1].

Escalón meteorite (H4, S3, W0) was discovered in 1979 in northern México, and its mineralogy, petrology, X-ray diffraction, composition of minerals, and classification were recently presented [7]. The stone is an ordinary chondrite belonging to the high iron group H, type 4, its shock stage is S3, and weathering grade W0 [7]. The aim of the paper was to determine and analyze Escalón metamorphic temperature (equilibrium temperature) by olivine-chromite thermometer, one of the mineral geothermometers. Literature data on the chemical composition of chromite and olivine [7], and Wlotzka thermometer equation [4] have been used to calculate metamorphic temperature.

The olivine/Cr-spinel and olivine/chromite thermometers are based on Fe-Mg partitioning between olivine and Cr-spinel/chromite [2-6]. To determine equilibrium temperature T , the thermometer equation derived by Wlotzka [4] was used

$$T[^{\circ}\text{C}] = (5099 \cdot Y_{\text{Cr}} + 917) / (\ln K_D + 0.282 + 2.402 \cdot Y_{\text{Cr}}) - 273, \quad (1)$$

where Y_{Cr} is mole ratio $\text{Cr}/(\text{Cr}+\text{Al})$ in Cr-spinel or in chromite, and K_D is olivine and Cr-spinel (chromite) Mg and Fe distribution coefficient

$$K_D = (\text{Mg}/\text{Fe})_{\text{Olivine}} \cdot (\text{Fe}/\text{Mg})_{\text{Chromite/Spinel}}. \quad (2)$$

Thermometric calculations were done for average composition of olivine and chromite determined by electron microprobe (EMP) data for Escalón [7].

According to Reyes-Salas and coworkers mean MgO content in olivine is 43.284 wt%, and mean FeO content in olivine is 16.984 wt%; and mean MgO = 3.1234 wt%, mean FeO = 30.792 wt%, mean Al_2O_3 = 6.775 wt%, and mean Cr_2O_3 = 55.962 wt% in chromite of the Escalón chondrite [7]. These values give $Y_{\text{Cr}} = \text{Cr}\# = 0.849$ for chromite, and $\ln K_D = 3.22397$. For this pair of values of Y_{Cr} and $\ln K_D$ eq (1) leads to

the mean equilibration temperature $T = 673^{\circ}\text{C}$ indicated for Escalón chondrite by chromite thermometer. This temperature is indicated in Fig. 1.

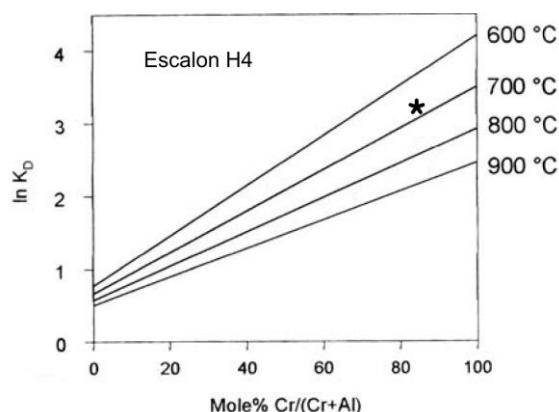


Fig. 1. Isotherm diagram calculated by Wlotzka for H4 chondrites [4]. Equilibration temperature indicated by chromite of Escalón chondrite is shown.

It is a reasonable value of metamorphic temperature, expected for equilibrated H4-6 chondrites. According to Wlotzka the olivine-chromite geothermometer leads to somewhat higher, but comparable mean value $T = 707 \pm 46^{\circ}\text{C}$, and to the range of values $670\text{--}818^{\circ}\text{C}$ for H4 chondrites [4]. Chromite thermometer revealed following equilibration temperatures in individual H4 chondrites: Foster: 690°C , Daraj 012: 697°C , Cleo Springs 710°C , ALHA77262: 670°C , Beddgelert: 703°C , and Elsinora: 694°C [4]. According to Wlotzka chromites reveal a closure temperature established during cooling and in situ crystallization [4]. This indicates that Escalón chondrite equilibration temperature determined in this paper is a closure temperature.

Olivine-spinel and olivine-chromite equilibration temperatures of the host rock and the clasts of Pułtusk H chondrite have been recently determined by Krzesińska [6]. For the Pułtusk host rock H4/H5 and clasts of type 5 and type 6 she established that equilibration temperature is in the range of $619\text{--}724^{\circ}\text{C}$ for H5, and in the range of $640\text{--}730^{\circ}\text{C}$ for H6 [6]. The equilibration temperature (673°C) indicated for Escalón chondrite by chromite thermometer is comparable with values established for Pułtusk chondrite, and with H4 chondrites. This means that olivine-chromite geothermometer confirms classification of Escalón as one of H4 chondrites.

References

- [1] G.R. Huss, A. E. Rubin, J.N. Grossman, In: *Meteorites and the Early Solar System II*, D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr. (eds.), Univ. Arizona Press, Tucson, 2006.
- [2] T. N. Irvine, *Canad. J. Earth Sci.* **2**(1965)648.
- [3] R.O. Sack, M.S. Ghiorso, *American Mineralogist* **76** (1991) 827.
- [4] F. Wlotzka, *Meteoritics and Planetary Sciences* **40** (2005)1673.
- [5] R. Kessel, J.R. Beckett, E.M. Stolper, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71** (2007) 1855.
- [6] A. Krzesińska, *Geological Quarterly* **60** (2016) Doi: 10.7306/gq.
- [7] A. M. Reyes-Salas, G. Sánchez-Rubio, P. Altuzar-Coello, F. Ortega-Gutiérrez, D. Flores-Gutiérrez, K. Cervantes-de la Cruz, E. Reyes, C. Linares, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas* **27** (2010) 148.

MINERALS AND MICROSTRUCTURE OF A NEW UREILITE FOUND IN NORTHWEST AFRICA

Marian Szurgot¹, Krzysztof Polański², Tomasz Jakubowski³

¹*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej,
Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl*

²*Katedra Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego,
Pomorska 149/153, 90 236 Łódź, kpolansk@uni.lodz.pl*

³*Polskie Towarzystwo Meteorytowe, Wrocław, illaenus@gmail.com*

Elemental composition, mineral composition, and microstructure of a new ureilite found in 2009 in the Northwest Africa have been studied by analytical electron microscopy, and by optical microscopy.

It was established that olivines and pyroxenes are main meteorite minerals, and kamacite, troilite, graphite and diamond are accessory minerals. All of them are minerals typical of olivine-pyroxenes achondrites [1-6].

Olivines exhibit narrow range of fayalite content Fa10.6-12.3, and mean composition Fo88.5Fa11.5. Clinopyroxenes are represented by pigeonite. Pigeonite mean composition is En82.8Fs11.5Wo5.7, and the range of changes in En, Fs and Wo content is as follows: En81.5-83.8Fs9.9-13.4Wo5.1-6.3. Olivine contains CaO (0.54 wt%) and Cr₂O₃ (0.62 wt%). Pigeonite contains 0.61-0.66 wt % of Cr₂O₃.

Reduction rims in olivine, twinning of pigeonite, and poikilitic inclusions of olivine in large pigeonite crystals have been identified and characterized. Metal is distributed as veins and dots, and metal dots are present mainly in reduction rims. Carbon phases are present in veins, and are randomly distributed in olivines and pyroxenes (Figs. 1, 2).

Olivine is a dominant mineral of the meteorite (Figs.1-3). Preliminary data on modal composition of the ureilite reveal that two main silicate minerals: olivine and pigeonite account for about 85-93 vol%, carbon phases ~3.2 vol%, and kamacite ~1.4 vol%.

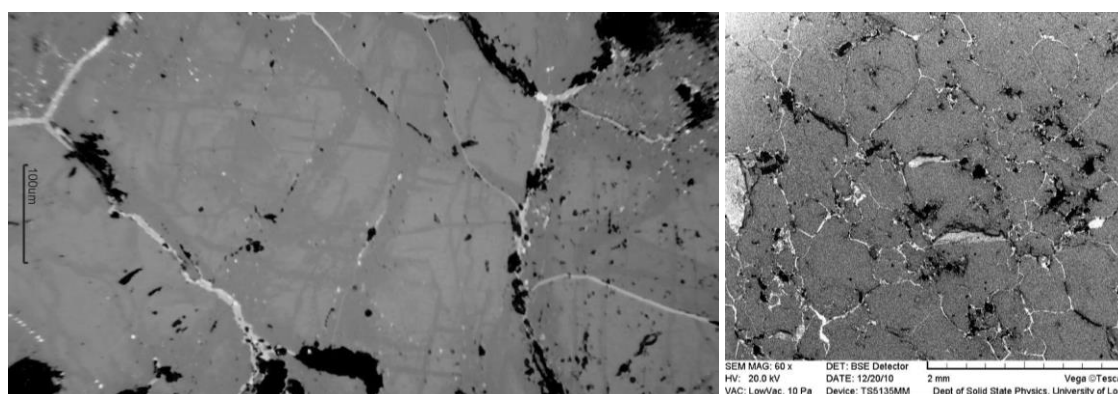


Fig. 1. Microstructure of a new ureilite seen at low magnification: a) under optical microscope in reflection, and b) under electron microscope (BSE image). The texture is typical of ureilites. Olivine is a dominant mineral in the rock. Fe-rich veins (white), and carbon phases (black) are dispersed in olivine and pyroxene crystals.

A-96

Present data indicate that olivine content is ~52 vol%, pyroxene content ~33 vol%, and the ratio of volume of olivine to pyroxene is about 1.6. Chromite content is estimated as ~0.8 wt%, kamacite ~3.4 wt%, and carbon phases ~2.1 wt%. The molar Fe/Mn and Fe/Mg ratios in olivines: Fe/Mn = 42, Fe/Mg = 0.12, and in pyroxenes Fe/Mn = 21, Fe/Mg = 0.13.

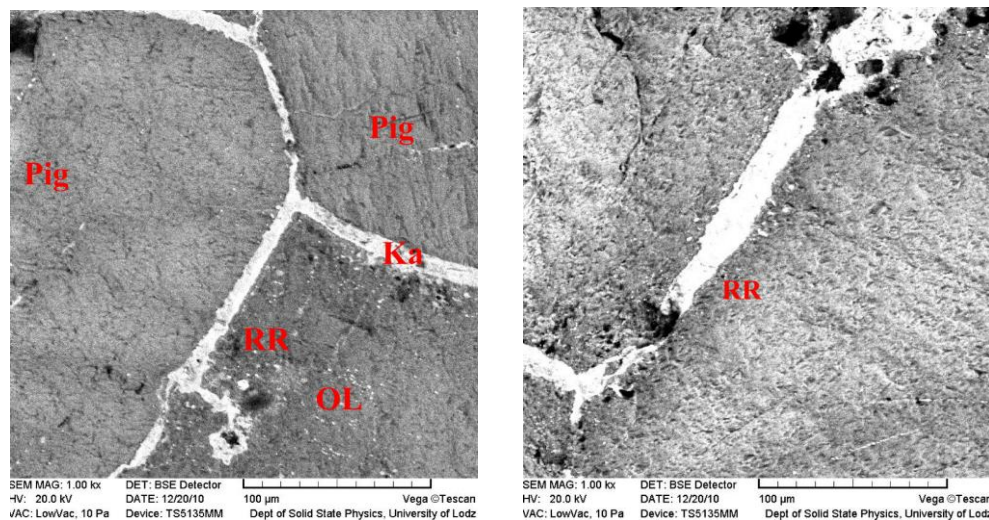


Fig. 2. Two BSE images of a new ureilite revealing texture typical of ureilites seen at high magnification. Fe-rich veins (white), carbon phases (black) dispersed in olivine (OL, grey) and pyroxene (Pig, grey) crystals, and reduction rims (RR) in olivines can be noticed. OL = olivine, Pig = clinopyroxene pigeonite, Ka = kamacite.

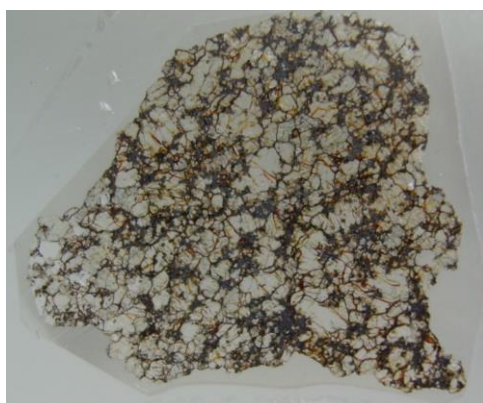


Fig. 3. Microstructure of the meteorite seen in thin section in transmitted light. Area: 17mm x 17mm.

Chemical composition, mineral composition, and texture prove that the achondrite belongs to olivine-pigeonite ureilites. According to our data the shock stage of the ureilite is S3, and weathering grade W2.

References

- [1] M. Szurgot, *Acta Societatis Meteoriticae Polonorum* **1** (2009)137.
- [2] M. Szurgot, *Acta Societatis Meteoriticae Polonorum* **1** (2009)142.
- [3] M. Szurgot, *Acta Societatis Meteoriticae Polonorum* **2** (2011)138.
- [4] M. Szurgot, K. Polański, M. Burski, *Sci. Bull. Technical Univ. Lodz, No1057, Physics* **30** (2009)135.
- [5] G. P. Vdovykin, *Space Sci. Rev.* **10** (1970) 483.
- [6] C. A. Goodrich, *Meteoritics* **27** (1992) 327.

PLAKATY – SESJA B
POSTERS – SESSION B

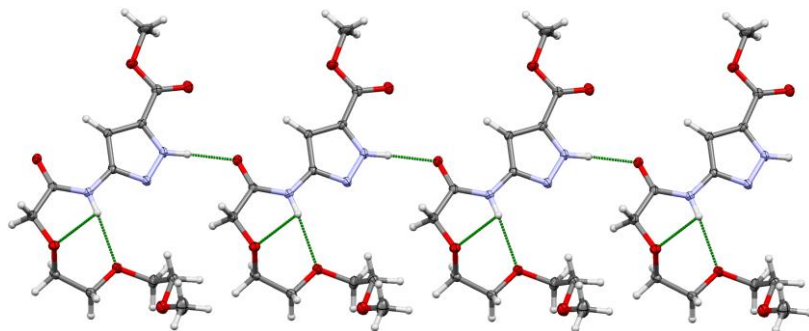
CONFORMATIONAL PROFILE OF 3-AMINOPYRAZOLE 5-CARBOXYLATE

Monika Porada, Anna Kusakiewicz-Dawid, Maciej Bujak,
Malgorzata Broda, Dawid Siodlak

Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland

Aminopyrazole artificial peptide hybrids reveal self-association properties, which can be used for stabilization of the β -sheet structure, and thus, potentially applied as drugs in protein folding diseases [1, 2]. Further, specific binding capabilities make aminopyrazoles interesting ligands in organometallic chemistry [3].

The studied 3-amino-1*H*-pyrazol carboxylate derivative shows a characteristic co-planar conformation of pyrazole ring with flanking amide and ester bonds, also found in analogous compounds [1, 2, 4 - 6]. The theoretical calculations indicate this conformation as the lowest in energy, regardless of the simulated environment. On the other hand, both NMR-NOE and FT-IR studies show the conformational equilibrium in polar environment, which results from rotation of the ester group.



It is suggested that the specific self-association behavior of methyl 3-(2-(2-metoksyetoxy)etoxyacetyl)amino-1*H*-pyrazol-5-carboxylate is a consequence of conformational preferences, which result from internal stabilizing factors, *i.e.* π -electron conjugation of flat amide-pyrazole-ester structure and alternate donor-acceptor motif of N-H and C=O groups.

References

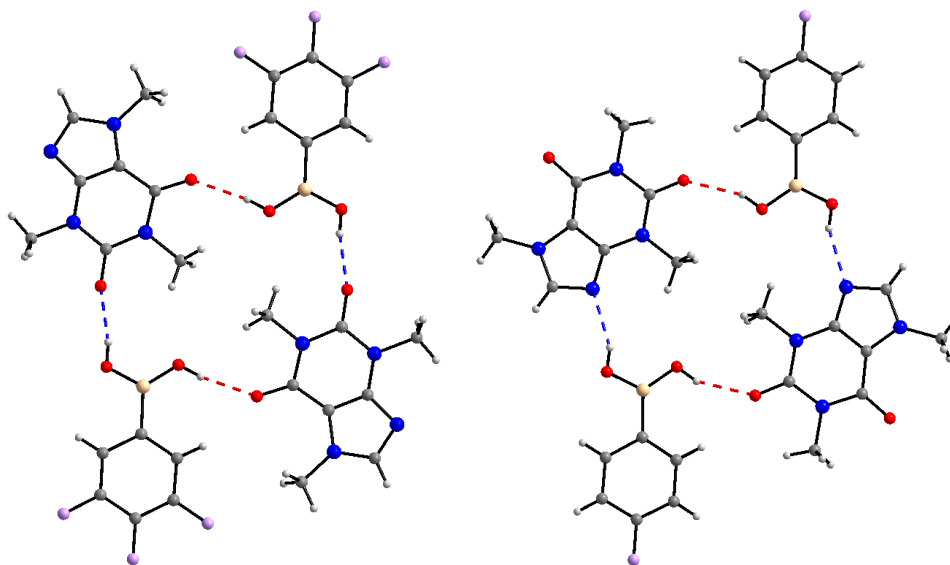
- [1] P. Rzepecki, M. Wehner, O. Molt, R. Zadnart, K. Harms, T. Schrader, *Synthesis* **12** (2003) 1815.
- [2] P. Rzepecki, K. Hochdörffer, T. Schaller, J. Zienau, K. Harms, C. Ochsenfeld, X. Xie, T. Schrader, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 586.
- [3] T. Roberts, M. Little, L. Cook, M. Halcrow, *Dalton Trans.* **43** (2014) 7577.
- [4] H. Li, L. You, X. Zhang, W. L. Johnson, R. Figueroa, R. P. Hsung, *Heterocycles* **74** (2007) 553.
- [5] H. H. Lee, B. F. Cain, W. A. Denny, J. S. Buckleton, G. R. Clark. *J. Org. Chem.* **54** (1989) 428.
- [6] B. Huang, P.-P. Kung, A. L. Rheingold, A. Di Pasquale, A. Yanovsky, *Acta Cryst. E* **65** (2009) 1249.

KO-KRYSZTAŁY KWASÓW FENYLOBORONOWYCH Z KOFEINĄ

Karolina Czerwińska, Bartłomiej Banaś, Izabela D. Madura, Janusz Zachara

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

Ko-kryształy są homogennymi strukturami krystalicznymi zawierającymi dwa lub więcej komponenty w postaci ciał stałych w temperaturze otoczenia oraz występujące w stosunku stechiometrycznym. Projektowanie ko-kryształów odbywa się poprzez przewidywanie możliwości utworzenia określonych syntonów supramolekularnych opartych na wiązańach wodorowych oraz innych słabych oddziaływaniach. Proces ko-krystalizacji jest wykorzystywany jako metoda otrzymywania nowych form substancji farmaceutycznie czynnych (API – Active Pharmaceutical Ingredient). Ko-kryształy charakteryzują się często lepszymi właściwościami fizykochemicznymi, co jest istotne w przypadku substancji leczniczych [1].



Rys. 1. Syntony supramolekularne charakterystyczne dla badanych układów.

Badania dotyczyły ko-krystalizacji pochodnych kwasów fenyloboronowych. Kwasy fenyloboronowe są wykorzystywane między innymi w syntezie organicznej [2], medycynie [3] oraz inżynierii krystalicznej [4]. Jako drugi komponent w ko-kryształach wybrano kofeinę, która jest często stosowana jako składnik poprawiający właściwości środków medycznych. Doskonale uzupełnia przeciwbólowe i przeciwgorączkowe działanie leków [5]. Dotychczas nie badano ko-kryształów kofeiny z kwasami fenyloboronowymi. Oba te komponenty są zdolne do oddziaływania poprzez silne wiązania wodorowe typu O–H...O, O–H...N. Połączenie tych dwóch komponentów może skutkować interesującymi właściwościami.

Jako metodę krystalizacji wybrano ucieranie substancji w moździerzu z dodatkiem rozpuszczalnika. Otrzymane próbki były analizowane proszkową metodą

B-2

dyfrakcji rentgenowskiej, aby określić czy powstała nowa faza. Następnie proszki były rozpuszczane w celu otrzymania monokryształów w procesie powolnego odparowania rozpuszczalnika.

Otrzymano cztery nowe ko-kryształy kwasów fenyloboronowych z kofeiną oraz wyznaczono ich struktury krystaliczne stosując dyfrakcję rentgenowską na monokryształach. Przeanalizowano budowę cząsteczkową oraz supramolekularną. Stwierdzono preferencję badanych układów do tworzenia syntonów opisanych grafem $R_4^4(20)$ (Rys.1). Do analizy geometrii sfery koordynacyjnej boru użyto Wektorowego Modelu Walencyjności Wiązań [6]. Sprawdzono wpływ tworzących się podstawowych syntonów supramolekularnych na deformację sfery koordynacyjnej boru. Stwierdzono, iż obliczone wartości wypadkowych wektorów walencyjności wiązań dla ko-kryształów są zbliżone do wartości otrzymanych dla samych kwasów fenyloboronowych [7].

Literatura

- [1] N.K. Duggirala, M.L. Perry, O. Almarsson, M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **52** (2016) 640-655.
- [2] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95** (1995) 2457–2483.
- [3] P. C. Trippier, C. McGuigan, *Med. Chem. Commun.*, **1** (2010) 183–198.
- [4] A. P Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *Science*, **310** (2005) 1166–1170.
- [5] C.J. Derry, S. Derry, R.A. Moore, *Cochrane Database of Systematic Reviews*, **12** (2014) 1-62.
- [6] J. Zachara, *Inorg. Chem.*, **46** (2007) 9760-9767.
- [7] K. Czerwińska, I.D. Madura, J. Zachara, *Acta Cryst.*, **B72** (2016) 241-248.

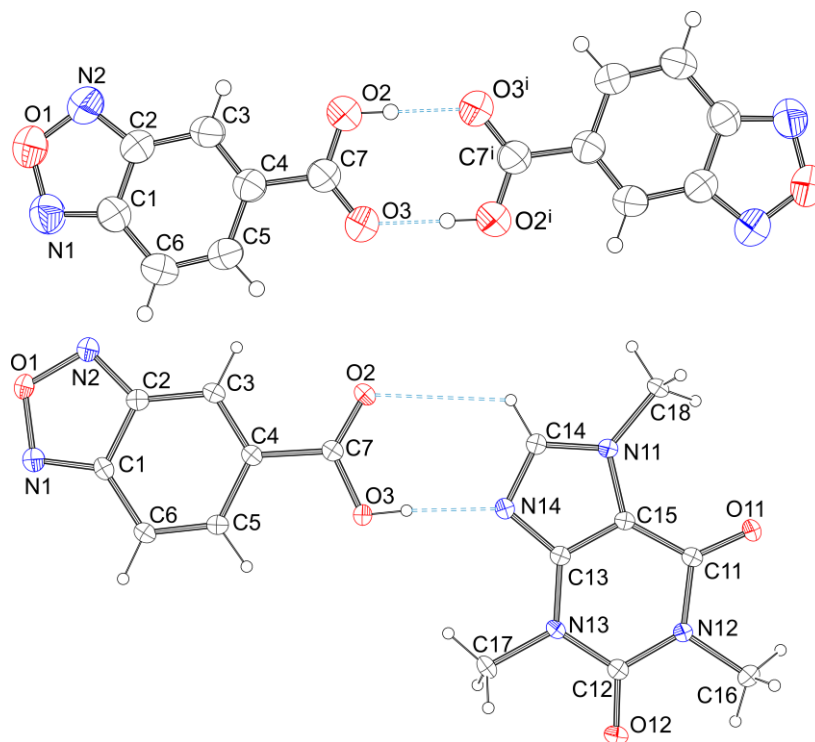
WPLYW KOFEINY NA ZMIANĘ BUDOWY I UPAKOWANIA CZĄSTECZEK KWASU 5-BENZOFURAZYLOKARBOKSYLOWEGO W KRYSZTALE JEDNOSKŁADNIKOWYM I W KO-KRYSZTALE

Paulina H. Marek, Karolina Czerwińska, Izabela D. Madura

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

W ostatnich latach pochodne benzofurazanu cieszą się zainteresowaniem, ze względu na ich właściwości fluorescencyjne [1] a także zastosowania do syntezy środków o znaczeniu medycznym, między innymi umożliwiających obrazowanie komórek nowotworowych [2,3].

Dotychczas nie podjęto próby strukturalnej charakteryzacji komercyjnie dostępnego kwasu 5-benzofurazylokarboksylowego. Ze względu na jego potencjalne właściwości fluorescencyjne, podjęto próbę otrzymania jego ko-kryształów z kofeiną jako drugim komponentem. Wybór kofeiny był podyktowany jej znanymi właściwościami wspomagającymi właściwościami środków leczniczych. [4]



Rys. 1. Dimer występujący w kryształach kwasu 5-benzofurazylokarboksylowego i w ko-kryształach.

Strukturę otrzymanego ko-kryształu o stechiometrii 1:1 porównano do wyznaczonej struktury samego kwasu. Charakterystyczny dla większości kwasów karboksylowych dimer opisany grafem $R^2_2(8)$ utworzony jest z wiązań wodorowych $O-H\cdots O$. Po zastąpieniu jednej cząsteczki kwasu cząsteczką kofeiny również

B-3

obserwowany jest motyw dimeryczny, ale realizowany przy udziale wiązań wodorowych $N-H\cdots O$ oraz $C-H\cdots O$. Zaobserwowano, że obecność kofeiny wymusza obrót grupy karboksylowej względem pięciocząłowego pierścienia. W obydwu układach płaskie dimery tworzą kolumny poprzez oddziaływania π -stacking. Pomędzy dimerami występują również istotne oddziaływania typu wiązań wodorowych, które prowadzą do utworzenia struktur wstęgowych (kwas) lub warstwowych (ko-kryształ). Kofeina jako drugi komponent o innym charakterze donorowo-akceptorowym, wymusza więc zmianę upakowania cząsteczek kwasu, angażując inne atomy do tworzenia wiązań międzycząsteczkowych.

Budowę utworzonego ko-kryształu odniesiono także do znalezionych w bazie CCDC pokrewnych układów, ko-kryształów kofeiny z monokarboksylowymi kwasami połączonymi w stosunku 1:1.

Literatura

- [1] S. Uchiyama, T. Santa, K. Imai, *Analyst*, **125** (2000) 1839–1845.
- [2] U. Kessler, D. Castagnolo, M. Pagano, D. Deodato, M. Bernardini, B. Pilger, C. Ranadheera, M. Botta, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **23** (2013) 5575–5577.
- [3] S. Wu, X. Wang, C. Zhu, Y. Song, J. Wang, Y. Li, Z. Guo, *Dalton Trans.*, **40** (2011) 10376–1037682.
- [4] C.J. Derry, S. Derry, R.A. Moore, *Cochrane Database of Systematic Reviews*, **12** (2014) 1-62.

CHARGE DENSITY STUDIES OF 2-AMINO-5-NITROPYRIDINE-BARBITAL CO-CRYSTAL

Joanna Wojnarska, Marlena Gryl, Joachim Kusz

*Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

Optical materials play an important role in modern science and technology. Crystals showing second order nonlinear effects need to fulfill several conditions including non-centrosymmetric crystal structure and high hyperpolarizability of the molecular building blocks. Designing of such materials is nontrivial. The solution can be multicomponent crystals with each of the building blocks playing a vital role in the overall structure. State of art crystal engineering is to combine molecules with high value of hyperpolarizability with ones that guarantee non-centrosymmetric crystal structure. We have proven that Active Pharmaceutical Ingredients (API) are useful building blocks in modern materials crystallography [1]. Many APIs have chiral structure and possess synthon formation flexibility. The second feature gives possibility for different utilization of hydrogen bond donor and acceptor sites which can promote the formation of heteromeric systems.

2-amino-5-nitropyridine-barbital co-crystal (I) has been designed based on knowledge of different functional materials containing barbital as a building block [2]. Experimental charge densities [3,4] have been analyzed in order to better understand crystal structure of (I) and determine the origin of optical nonlinearity. Theoretical charge density were calculated using theoretical structure factors obtained from periodic ab initio DFT approach (B3LYP/6311G**) implemented in CRYSTAL14 [5]. Charge densities for isolated molecules were obtained at the same level of theory and analyzed with AIMALL software [6]. The inter- and intra- molecular interactions were analyzed with the help of Quantum Theory of Atoms in Molecules [7] and Hirshfeld Surface Analysis [8]. Values obtained from experiment and theory were compared. Topological analysis of (I) revealed the origin of intermolecular hydrogen bonds arranging the molecules in a specific infinite tape pattern. The strongest hydrogen bonds is that of N1A-H1A...N1B stabilizing a double dimer motive between 2-amino-5-nitropyridine and barbital molecules. This interaction shows an intermediate character between closed and shared shell.

Literatura

- [1] Gryl M. Acta Cryst. (2015) B71, 392-405.
- [2] Gryl M., Cenedese S., Stadnicka K., J. Phys.Chem C (2015), 119, 590-598.
- [3] Hansen N.K., Coppens P., Acta Crystallogr. A., (1978), 34, 909-921.
- [4] XD2015 - A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors. Volkov, A.; Macchi, P.; Farrugia, L. J.; Gatti, C.; Mallinson, P.; Richter, T.; Koritsanszky, T. (2015)
- [5] Dovesi R. et al., J.Quantum Chem., 2014, 114, 1287.
- [6] AIMAll (Version 16.01.09), Todd A. Keith, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2016 (aim.tkgristmill.com)
- [7] Bader, R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford 1995.
- [8] Spackman, M.A. Jayatilaka, D., CrystEngComm, 2009, 11, 19-32.

B-5

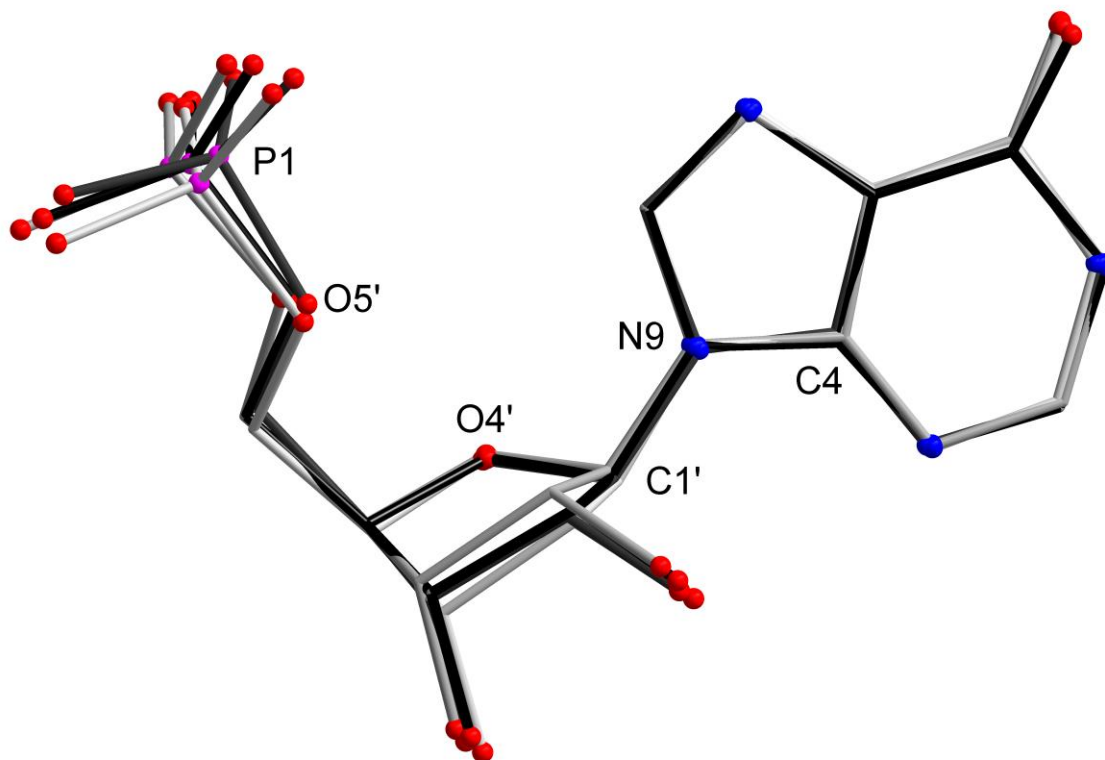
SÓL POTASOWA 5'-MONOFOSFORANU INOZYNY (5'-IMP)

Sylwia Radwan, Katarzyna Ślepokura

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

Inozyna jest nukleozydem zawierającym hipoksantynę jako zasadę azotową. Sól potasowa 5'-monofosforanu inozyny, otrzymana w wyniku reakcji 5'-IMP z KHCO_3 (w stosunku molowym 1:2) i późniejszego odparowania roztworu wodnego w temperaturze pokojowej, krystalizuje w typie grup przestrzennych $P2_12_12_1$. Pomiar rentgenowski wskazuje na obecność czterech krystalograficznie niezależnych anionów 5'-IMP⁻, podobnych do siebie konformacyjnie (rys. 1) oraz ośmiu nieuporządkowanych kationów potasu, wiążących się do anionów bezpośrednio oraz poprzez cząsteczki wody, o różnych liczbach koordynacyjnych.

Kąty χ_{CN} ($\text{O4}'\text{-C1}'\text{-N9-C4}$) anionów 5'-IMP⁻ zawierają się w zakresie od -129.5° do -136.0° , co wskazuje na popularną wśród nukleotydów konformację *anti*. Pierścień rybozy jest w konformacji C2'-endo, ²E. Atom O5' jest w pozycji (+)gauche względem cukru (kąty γ w przedziale $51.6^\circ\text{--}57.2^\circ$).



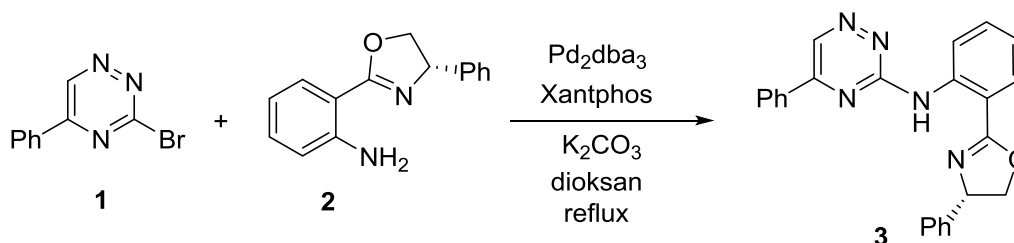
Rys. 1. Aniony 5'-IMP⁻ graficznie nałożone na siebie.

SYNTEZA I STRUKTURA 5,6-DIFENYLO-3-{2-[(4S)-4-FENYLO-4,5-DIHYDRO-1,3-Oksazol-2-ilo]FENYLO}AMINO-1,2,4-TRIAZyny – LIGANDA W REAKCJACH ASYMETRYCZNYCH

Zbigniew Karczmarzyk, Ewa Wolińska, Waldemar Wysocki

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

Chiralne pochodne oksazolin są znane jako jedne z najbardziej aktywnych ligandów w katalizowanych jonami metali reakcjach asymetrycznych [1]. Ich użyteczność została udowodniona w wielu procesach enancjoselektywnych, takich jak: cyklopropanowanie i utlenianie olefin, redukcja aromatycznych ketonów, alkilowanie Friedela-Craftsa indolu, reakcje nitroaldolowa, Dielsa-Aldera, Hecka i wiele innych. Dużą grupę chiralnych ligandów oksazolinowych stanowią pochodne zawierające w cząsteczce dodatkowy pierścień heterocykliczny. Najczęściej są to pięcioczłonowe pierścienie furanu, tiofenu, pirolu, a spośród pierścieni sześcioczłonowych pirydyna i ostatnio 1,2,4-triazyna. W ramach naszych badań nad syntezą i aktywnością katalityczną chiralnych ligandów oksazolinowych z sześcioczłonowym pierścieniem azaheteroaromatycznym w cząsteczce [2], prezentujemy syntezę i wyniki badań strukturalnych metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów i metodami obliczeniowymi chemii kwantowej 5,6-difenylo-3-{2-[(4S)-4-fenylo-4,5-dihydro-1,3-oksazol-2-ilo]fenylo}amino-1,2,4-triazyny (**3**), którą zastosowano jako ligand w katalizowanej jonami miedzi enancjoselektywnej reakcji nitroaldolowej.



Dane krystalograficzne:

Związek (**3**): C₂₄H₁₉N₅O, *M_r* = 393.44, układ rombowy, *P*2₁2₁2₁, *a* = 5.4030(1), *b* = 10.2366(3), *c* = 34.5542(10) Å, *V* = 1911.15(10) Å³, *Z* = 4, *D_x* = 1.367 gcm⁻³, *μ* = 0.699 mm⁻¹, *CuKα*, *λ* = 1.54178 Å, *T* = 120(2) K, *R* = 0.044 dla 3625 refleksów.

Literatura

- [1] (a) S. O'Reilly, P. J. Guiry, *Synthesis*, **46** (2014) 722; (b) G. Desimoni, G. Faita, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, **111** (2011) PR284; (c) G. C. Hargaden, P. J. Guiry, *Chem. Rev.*, **109** (2009) 2505.
- [2] (a) Z. Karczmarzyk, E. Wolińska, A. Fruziński, *Acta Cryst.*, **E67** (2011) o651; (b) E. Wolińska, *Tetrahedron*, **69** (2013) 7269; (c) E. Wolińska, *Tetrahedron:Asymmetry*, **25** (2014) 1122; (d) E. Wolińska, *Tetrahedron:Asymmetry*, **25** (2014) 1478.

LADDER PACKING MOTIFS IN PHOSPHORYLATED AZAHETEROCYCLES: MIMICRY OF COORDINATION POLYMER CRYSTAL STRUCTURES

Anna Pietrzak,¹ Jakub Wojciechowski,¹ Wojciech Wolf

¹ Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology,
90-924 Łódź, Żeromskiego 116

From a crystal engineering point of view organic molecular crystals and coordination polymers are generally considered independently. The crystal packing of organic crystals may be also close to that of coordination polymers as defined by *Srinivasulu et al.* He pointed out that despite difference in the chemical constitutions, organic molecular crystals and related coordination species show remarkable similarity in their packing network topology. In a literature the term *ladder packing* is ambiguous it may refer to general types of nets: created by molecule fragments and intermolecular interactions (**a**) and by molecules or their fragments by themselves (**b,c**).

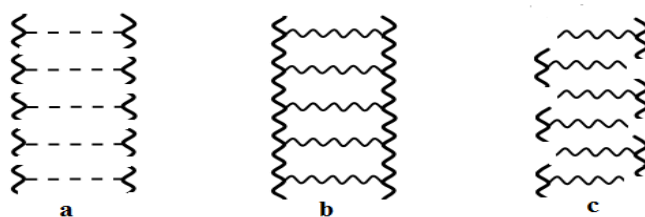


Fig.1 Schematic representation of ladder packing topologies:(a) double-stranded ladder linked by intermolecular interactions; (b) crosslinked polymer ladder structure; (c) "crosslinked" molecular ladder structure

In case of molecular crystals variant (**a**) is the most common while typical for coordination polymers is variant (**b**). However, some molecular crystals tend to the ladder packing arrangement according to type (**c**) which is similar to coordination polymers.

Recently we determined several crystal structures of phosphorylated benzothiazolopyrimidynone derivatives which realize ladder packing arrangement in accordance to the variant (c). The systems are stabilized by weak hydrogen bonds and intermolecular π - π and CH- π effects.

Crystal data: **(I)** $a=8.0173(3)$, $b=8.0856(3)$, $c=13.3095(5)$ [Å], $\alpha=84.6420(10)$, $\beta=76.5540(10)$, $\gamma=60.8780(10)$ [°], $P-1$, $Z=2$, $R=0.031$, $S=1.033$, $T=100(2)$ K
(II) $a=7.0914(1)$, $b=12.9603(2)$, $c=11.0441(1)$ [Å], $\beta=104.01(1)^\circ$, $P2_1$, $Z=2$, $R=0.026$, $S=1.039$, $T=100(2)$ K
(III) $a=14.6230(4)$, $b=23.0577(7)$, $c=13.6791(4)$ [Å], $P2_12_12$, $Z=8$, $R=0.026$, $S=1.020$, $T=100(2)$ K

Brucker AXS SMART APEX II CCD diffractometer, CuK α radiation. Software used for structure solution and refinement: SHELXTL (ver.2008/4)

ANALIZA I PORÓWNANIE STRUKTUR TRZECH POCHODNYCH BENZIMIDAZOLU

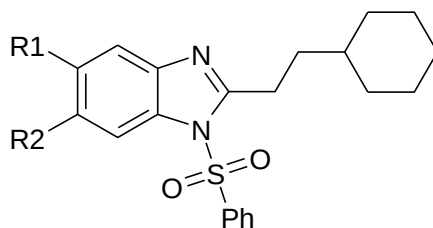
**Sylwia Kałużyńska,¹ Ida Mazerant,¹ Andrzej Olczak,¹ Małgorzata Szczesio,¹
Marek L. Główka,¹ Katarzyna Gobis²**

¹*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny,
Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

²*Gdański Uniwersytet Medyczny, Katedra i Zakład Chemii Organicznej,
ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk*

Benzimidazol jest często spotykany w strukturze substancji aktywnych. Jego pochodne charakteryzują się bardzo szerokim spektrum aktywności biologicznej, m.in. wykazują działanie przeciwbakteryjne (w tym przeciwgruźlicze), przeciwgrzybiczne, przeciwwirusowe, przeciwpasożytnicze i przeciwzapalne [1].

W niniejszej pracy przedstawiono i omówiono struktury przestrzenne i krystaliczne trzech pochodnych benzimidazolu: 1-benzenosulfonylo-6-bromo-2-(2-cykloheksyloetylo)- (**A**), 1-benzenosulfonylo-5-bromo-2-(2-cykloheksyloetylo)- (**B**) i 1-benzenosulfonylo-2-(2-cykloheksyloetylo)-1*H*-benzimidazol (**C**) (Schemat).



A: R₁=H, R₂=Br; **B:** R₁=Br, R₂=H; **C:** R₁=R₂=H

Podstawowe dane krystalograficzne zbadanych związków: (**A**): grupa przestrzenna P-1, a=11,307(2)Å, b=13,641(3)Å, c=14,755(3)Å, α=64,92(3)°, β=77,00(3)°, γ=70,78(3)°, Z'=2, Z=4, R₁=0,0336; (**B**): grupa przestrzenna P-1, a=8,3845(4)Å, b=11,0220(5)Å, c=12,4021(6)Å, α=105,591(0)°, β=108,992(1)°, γ=102,967(9)°, Z'=1, Z=2, R₁=0,0344; (**C**): grupa przestrzenna P2₁/c, a=21,2736(7)Å, b=23,7887(8)Å, c=22,9126(8)Å, β=103,065(9)°, Z'=6, Z=24, R₁=0,0319.

W żadnym ze zbadanych kryształów nie mogą występować klasyczne wiązania wodorowe, natomiast w kryształach związków **A** i **B** obserwuje się międzycząsteczkowe oddziaływania halogenowe typu C—Br...O. Różnice pomiędzy sumą promieni van der Waalsa tlenu i bromu a odległością między nimi wynoszą 0,267Å i 0,160Å, odpowiednio dla kryształów **A** i **B**. W przypadku kryształu **A** oddziaływania te łączą dwie cząsteczki, tworząc pierścień; zaś w kryształach **B** cząsteczki formują łańcuch.

W bazie CSD [2] zdeponowanych jest 8 związków zawierających fragment sulfonylo-1*H*-benzimidazolu, wspólny z omawianymi związkami.

Literatura

- [1] Geeta Yadav, Swastika Ganguly; European Journal of Medicinal Chemistry, 97, (2015) 419-443
- [2] F. H. Allen, Acta Cryst., B58, 380-388, 2002

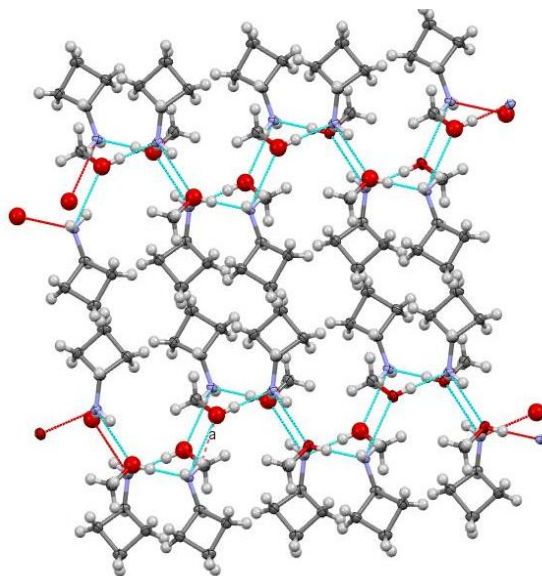
ANALIZA STRUKTURALNA KOKRYSTAŁÓW UKŁADÓW CYKLOBUTYLOAMINA-ALKOHOLE MAŁOCZĄSTECZKOWE

Kamila Pruszkowska, Łukasz Dobrzycki, Michał Cyrański, Roland Boese

Wydział Chemii, Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. Jana Czochralskiego, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa

Cyklobutyloamina jest związkiem z grupy cyklicznych amin alifatycznych, który chętnie współkryształizuje z innymi cząsteczkami. Dzięki tworzącym się wiązanom wodorowym powstają bardzo interesujące struktury. Dotychczas opisane zostały struktury krystaliczne wolnej aminy oraz pięciu jej hydratów (0.50, 1.00, 6.43, 7.50 oraz 9.50) [1, 2].

Celem przeprowadzonych badań było przebadanie możliwości tworzenia kokryształów cyklobutyloaminy i alkoholi małocząsteczkowych. Wykorzystując metodę krystalizacji *in situ* z wykorzystaniem lasera IR [3], udało się otrzymać kokryształy układów: cyklobutyloamina-metanol, cyklobutyloamina-etanol, cyklobutyloamina-propanol oraz cyklobutyloamina-izopropanol. Struktury otrzymanych kokryształów zostały określone metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach. Dodatkowo dla wszystkich układów krystalicznych zarejestrowano widma Ramana. Na podstawie danych rentgenowskich i spektroskopowych możliwe jest dokładne zrozumienie tworzących się w układach typów wiązań wodorowych.



Rys. 1. Struktura układu cyklobutyloamina-metanol

Literatura

- [1] Ł. Dobrzycki, K. Pruszkowska, R. Boese, and M. K. Cyrański *Crystal Growth & Design*, 2016, 16 (5), pp 2717–2725.
- [2] D. R. Allan, *Acta Cryst. E*, 2006, E62, o751.
- [3] R. Boese, *Z. Kristallogr.* 2014, 229, 595.

KRYSTALOCHEMIA I BADANIA SPEKTROSKOPOWE CIS-2,6-DIMETYLOPIPERYDyny I JEJ HYDRATÓW

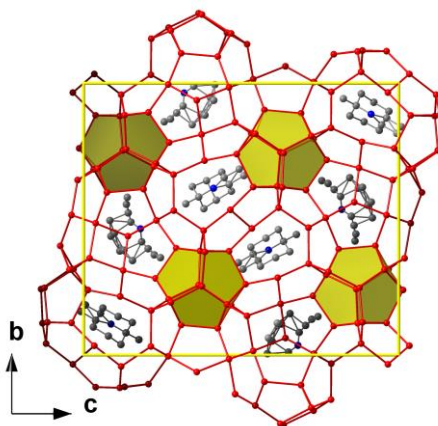
**Paweł Socha,¹ Janusz Zachara,² Łukasz Dobrzycki,¹
Michał Cyrański,¹ Roland Boese¹**

¹*Wydział Chemii, Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów
im. Jana Czocharskiego, Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych,
Uniwersytet Warszawski ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa*

²*Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 99-664 Warszawa*

Piperydyna, drugorzędowa amina heterocykliczna chętnie tworzy hydraty w różnych stosunkach molowych dzięki istnieniu wiązań wodorowych między cząsteczką aminy i wody. Znanych jest aż pięć hydratów piperydyny o różnych stosunkach molowych.^{[1][2]} Najbardziej bogate w wodę hydraty przypominają swoją budową klatraty metanu.^[3]

Celem projektu było zbadanie wpływu zatłoczenia grupy aminowej na tworzenie hydratów amin. *Cis*-2,6-dimetylopiperydyna jest doskonałym przykładem pochodnej piperydyny, której podstawniki częściowo ograniczają dostęp do grupy aminowej. Jak się okazuje, mimo zawady sterycznej badany związek także tworzy hydraty. Udało się otrzymać trzy kryształy hydratów *cis*-2,6-dimetylopiperydyny odpowiednio: 0.50, 6.00 i 12.00 cząsteczek wody przypadających na jedną cząsteczkę aminy, a także kryształ wolnej aminy. Do otrzymania badanych układów posłużono się techniką krystalizacji *in situ* wspomaganą laserem IR.^[4] Struktury zostały określone przy użyciu metody dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Wykazano, że struktura hydratu 12.00 przypomina klatrat,^[3] natomiast struktura hydratu 6.00 jest modulowana, co czyni analizę dalece nietrywialną. Otrzymane struktury scharakteryzowano również przy pomocy spektroskopii Ramana.



Rys. Struktura hydratu 12.00 *cis*-2,6-dimetylopiperydyny

Literatura

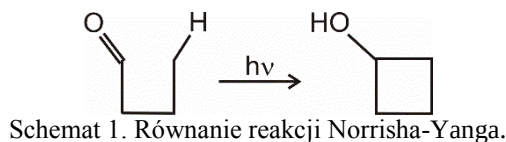
- [1] Ł. Dobrzycki, P. Socha, M. K. Cyrański, R. Boese, w przygotowaniu.
- [2] Ł. Dobrzycki, P. Socha, M. K. Cyrański, R. Boese, poster „*Chemia strukturalna piperydyny i jej hydratów*”, 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, 24-26 VI 2015.
- [3] E. D. Sloan, “*Clathrate Hydrates of Natural Gases*”, Marcel Dekker, New York, USA, 1990.
- [4] R. Boese, *Z. Kristallogr.* **2014**, 229, 595

REAKCJA FOTOCHEMICZNA W KRYSTAŁACH W WARUNKACH WYSOKIEGO CIŚNIENIA

Krzysztof Konieczny, Julia Bąkowicz, Ilona Turowska-Tyrk

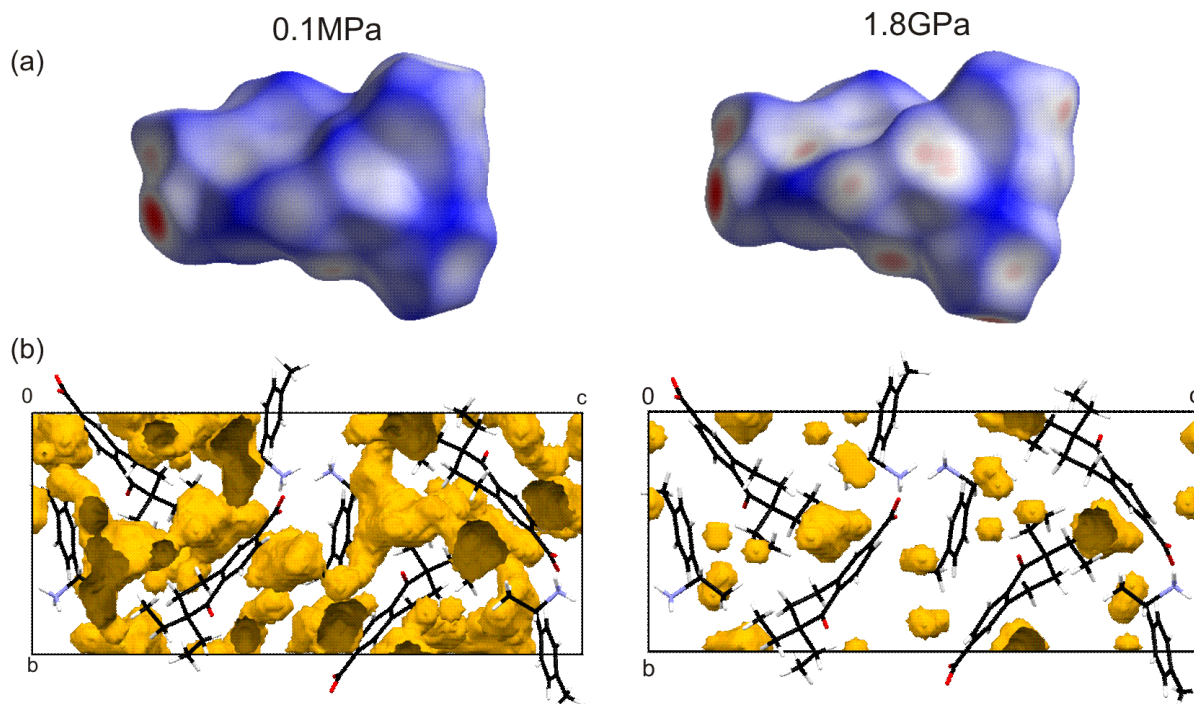
*Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, krzysztof.konieczny@pwr.edu.pl*

Wysokie ciśnienie wpływa na fotochemiczną reaktywność cząsteczek w kryształach. Zaobserwowano spadek szybkości reakcji Norrisha-Yanga (Schemat 1) w kryształach soli kwasu 4-(2,4,6-triizopropylbenzoilo)benzoowego z benzyloaminą oraz soli kwasu 6,6-dietylo-5-okso-5,6,7,8-tetrahydronaftaleno-2-karboksylowego z (1S)-1-(4-metylofenylo)-etyloaminą [2,3].



Na posterze przedstawione zostanie porównanie struktur krystalicznych drugiego z wymienionych powyżej związków w ciśnieniu atmosferycznym i 1.8 GPa obejmujące:

- oddziaływania międzycząsteczkowe (Fig. 1a)
- wolne przestrzenie w kryształach (Fig. 1b)
- wartości wewnętrznych parametrów geometrycznych warunkujących zajście reakcji Norrish-Yanga [3]



Rys. 1. (a) Powierzchnia Hirshfelda fotoreaktywnego anionu oraz (b) wolne przestrzenie w kryształach w ciśnieniu atmosferycznym i 1.8 GPa.

B-11

Ponadto analizie poddane zostały zmiany w parametrach komórki elementarnej powodowane przez reakcję fotochemiczną w 1.0 GPa i 1.8 GPa.

Badania pozwoliły na wskazanie czynników mających największy wpływ na szybkość reakcji w wysokim ciśnieniu.

Bibliografia

- [1] Konieczny, K.; Bąkiewicz, J.; Turowska-Tyrk, I. *CrystEngComm* **17** (2015) 7693-7701.
- [2] Konieczny, K.; Bąkiewicz, J.; Turowska-Tyrk, I. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **325** (2016) 111–115.
- [3] Turowska-Tyrk, I.; Bąkiewicz, J.; Scheffer, J.R. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **63** (2007) 933-940.

STRUKTURA KRystaliczna kwasu N-ftaloilo-2-AMINOIZOMASŁOWEGO I JEGO SOLI Z WYBRANYMI AMINAMI DRUGORZĘDOWYMI

Dominika Danek,¹ Tomasz Rojek,¹ Tadeusz Lis,² Ewa Matczak-Jon¹

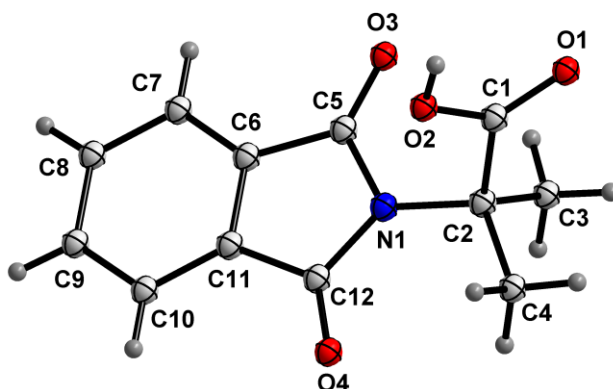
¹Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

²Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

W ostatnich latach obserwowany jest intensywny wzrost zainteresowania nową klasą materiałów, określanych jako LMOGs (ang. *Low Molecular Mass Organic Gelators*) [1]. Są to związki organiczne, które poprzez słabe, niekowalencyjne oddziaływania takie jak np. wiązania wodorowe, czy siły van der Waalsa tworzą supramolekularną sieć, w której mogą być skutecznie immobilizowane cząsteczki rozpuszczalnika. W wyniku tego procesu powstają termo-odwracalne żele fizyczne o szerokich potencjalnych zastosowaniach [2].

Zaprojektowanie i otrzymanie tego typu materiału o pożądanych właściwościach wciąż pozostaje wyzwaniem, ze względu na niedostateczne poznanie procesów i czynników determinujących powstawanie organożeli. Wśród dotychczas zbadanych LMOGs, interesującą grupą są układy dwuskładnikowe, będące II-rzędowymi solami amoniowymi kwasów monokarboksylowych [3,4].

Celem niniejszej prezentacji jest przedstawienie struktury krystalicznej kwasu N-ftaloilo-2-aminoizomasłowego (**1**) jak również jego soli z aminami II-rzędowymi takimi jak dicykloheksyloamina i *n*-dibutyloamina.



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

Literatura

- [1] P. Terech, R.G. Weiss, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 3133.
- [2] D.J. Abdallah, R.G. Weiss, *Adv. Mater.*, **12** (2000) 1237.
- [3] T. Rojek, T. Lis, E. Matczak-Jon, *Acta Crystallogr. C* **71** (2015) 593.
- [4] D.R. Trivedi, A. Ballabh, P. Dastidar, B. Ganguly, *Chem.-Eur. J.*, **10** (2004) 5311

BADANIA STRUKTURALNE ORAZ SPEKTROSKOPOWE UWODNIONEGO SELENIANU IMIDAZOŁOWEGO

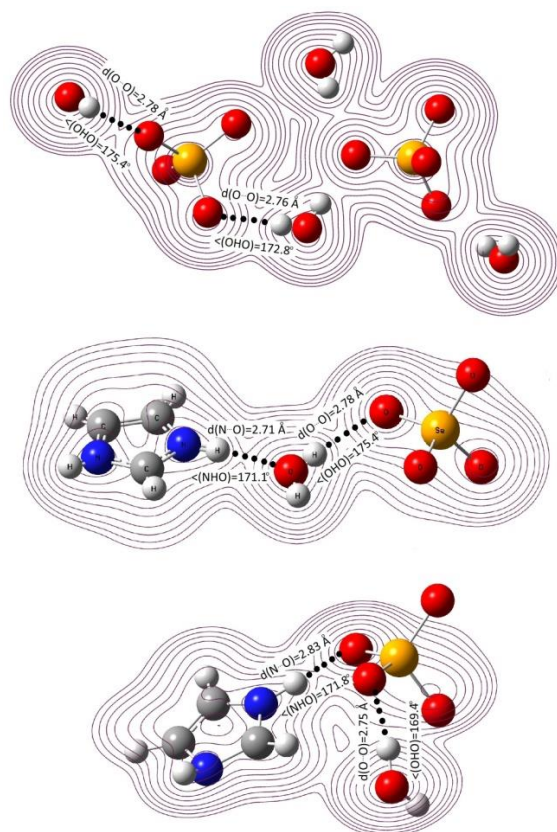
Andrzej Łapiński¹, Adam Mizera^{1,2}, Sylwia Zięba^{1,2}, Katarzyna Pogorzelec-Glaser¹

¹*Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań*

²*Wydział Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, ul. Piotrowo 3A, 60-965 Poznań*

Obiektem naszych badań jest uwodniony selenian imidazolu $(\text{ImH}_2)_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, który należy do grupy przewodników protonowych. W powyższej pracy przedstawione zostaną wyniki badań strukturalnych oraz spektroskopowych. Szczególną uwagę zwrócono na opis sieci wiązań wodorowych występujących w kryształach. Metodami spektroskopii oscylacyjnej badano dynamikę wiązań wodorowych. Zarejestrowane widma absorpcyjne i rozpraszania Ramana uzupełniono obliczeniami DFT.

Badany związek wykrył się w układzie tetragonalnym z grupą przestrzenną $P4_12_12$, o następujących parametrach komórki elementarnej: $a=8.103(2)$ Å, $b=8.103(2)$ Å, $c=18.862(5)$ Å. W strukturze krystalograficznej obserwuje się trójwymiarową sieć wiązań wodorowych, która utworzona jest pomiędzy kationami imidazolu, cząsteczkami wody i anionami SeO_4^{2-} (Rys. 1).

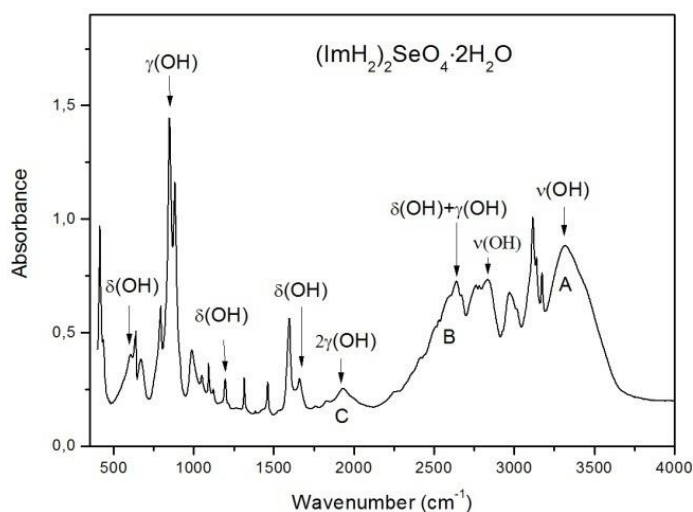


Rys. 1. Rozkład gęstości elektronowej obliczonej metodą DFT (B3LYP/6-31+G(d)) dla układu cząsteczek połączonych wiązaniami wodorowymi.

B-13

Cząsteczki imidazolu w strukturze są płaskie, a długości wiązań w pierścieniu są typowe dla kationu. W celu potwierdzenia obecności jonów imidazolu w strukturze zestawiono widma eksperymentalne $(\text{ImH}_2)_2\text{SeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z teoretycznymi widmami dla neutralnej i zjonizowanej cząsteczki imidazolu. Stwierdzono brak charakterystycznych pasm dla formy neutralnej w widmie eksperymentalnym. Pomiędzy jonem imidazolu a cząsteczkami wody istnieją w strukturze silne wiązania wodorowe N-H...O. Dla cząsteczek wody w strukturze krystalograficznej możemy stwierdzić, że kąt H-O-H wynosi $111,9^\circ$, co sugeruje możliwość występowania jonu hydroniowego; odpowiedni kąt dla H_3O^+ wynosi 113° . Obecność w widmie pasm $989, 607 \text{ cm}^{-1}$ dodatkowo potwierdza tezę, dotyczącą występowania jonu hydroniowego. Z danych strukturalnych wiemy, że w anionach SeO_4^{2-} występują dwa wiązania Se-O o długości $1,629 \text{ \AA}$ oraz dwa o długości $1,632 \text{ \AA}$, z kolei kąty O-Se-O przyjmują wartości z przedziału od $109,25^\circ$ do $109,41^\circ$. Obniżona symetria tetraedrów powoduje, że w widmie IR oraz Ramana obserwujemy odpowiednie rozszczepienie pasm: $336 \text{ i } 364 \text{ cm}^{-1}$ (mod ν_2), $410 \text{ i } 441 \text{ cm}^{-1}$ (mod ν_4), $827 \text{ i } 843 \text{ cm}^{-1}$ (mod ν_1) oraz $899 \text{ i } 914 \text{ cm}^{-1}$ (mod ν_3).

Na podstawie badań strukturalnych oraz spektroskopowych można było stwierdzić, że w układzie występują liniowe, silne wiązania wodorowe N-H...O oraz O-H...O. W widmie absorpcyjnym można zaobserwować trzy grupy pasm występujące w okolicy 2800 cm^{-1} (A), 2600 cm^{-1} (B) oraz 1900 cm^{-1} (C), których obecność wiąże się z występowaniem wiązań wodorowych O-H...O (Rys. 2).



Rys. 2. Widmo absorpcyjne uwodnionego selenianu imidazolu w matrycy KBr ($c=1:200$).

Pasmo A związane jest z drganiem rozciągającym wiązania OH, pasmo B interpretuje się jako nadton drgania zginającego $2\gamma(\text{OH})$ oraz pasmo C związane jest z drganiem kombinacyjnym drgania zginającego w płaszczyźnie $\delta(\text{OH})$ oraz drgania zginającego poza płaszczyznę $\gamma(\text{OH})$ wiązania wodorowego.

π -ELECTRON DELOCALIZATION IN *N'*-(2-HETARYLMETHYLIDENE)-3-(3-PYRIDYL)ACRYLOHYDRAZIDES

**Karolina Jasiak,¹ Agnieszka Kudelko,¹ Katarzyna Gajda,²
Błażej Dziuk,² Krzysztof Ejsmont²**

¹*Department of Chemical Organic Technology and Petrochemistry, The Silesian University of Technology, Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, Poland*

²*Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland*

Hydrazones and their derivatives belong to the group of Schiff bases, containing an azomethine proton. Many of these compounds exhibit a wide range of pharmaceutical and biological activities [1-3]. They are also widely exploited in organic synthesis, especially for the preparation of heterocycles due to their capability to react with a range of electrophiles and nucleophiles. Herein, the crystal and molecular structures of *N'*-(2-furylmethylidene)-3-(3-pyridyl)acrylohydrazide (I) and *N'*-(2-thienylmethylidene)-3-(3-pyridyl)acrylohydrazide (II) (Fig. 1) are reported, along with the influence of type of heteroatoms on the π -electron delocalization.

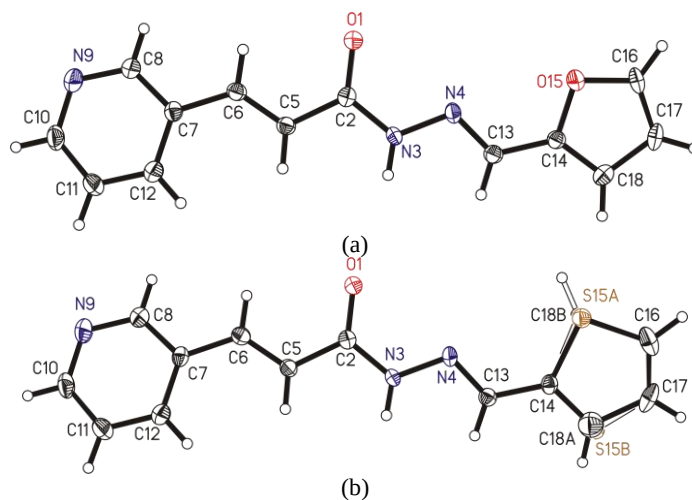


Fig. 1. The molecular structures in the solid state of (a) (I) and (b) (II), showing the atom-numbering schemes.

Structural analysis show nearly planar geometries of analysed compounds. The geometry of acrylohydrazide arrangement is similar in I and II and comparable with homologous compounds [4,5]. The experimental data was compared with DFT calculated structures. Geometrical parameters of the single molecules predicted by B3LYP method [6-8] are similar to that in the crystal. An important structural characteristics of analyzed compounds is intermolecular hydrogen interactions (N-H...O). This contact plays an important role in the stabilization of the lowest energy structure. During electron delocalization analyzes we observed different results in dependence on type of aromaticity index. Geometry-based index (HOMA) [9-11] stipulates increase of aromatic character of thiophene and furane ring. Nucleus Independent Chemical Shift [12] show different results. In that case decrease of

aromatic character of both heteroatom rings was observed. Considering the basis of the both indexes, it can be concluded that in the case of the analyzed systems NICS index is more sensitive.

Literature

- [1] N. Belkheiri, B. Bouguerne, F. Bedos-Belval, H. Duran, C. Bernis, R. Salvayre, A. Negre-Salvayre, M. Baltas, *Eur. J. Med. Chem.* **45** (2010) 3019.
- [2] M. A. A. Radwan, E. A. Ragab, N. M. Sabry, S. M. El-Shenway, *Bioorg. Med. Chem.* **15** (2007) 3832.
- [3] A. Almasirad, M. Tajik, D. Bakhtiari, A. Shafiee, M. Abdollahi, M. J. Zamani, R. Khorasani, H. Esmaily, *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* **8** (2005) 419.
- [4] F. Deeba, M. A. Khan, M. Zia-ur-Rehman, N. Caylak, E. Sahin, *Acta Cryst. E* **65** (2009) 860.
- [5] F. Deeba, M. A. Khan, M. Zia-ur-Rehman, E. Sahin, N. Caylak, *Acta Cryst. E* **65** (2009) 3152.
- [6] A. D. Becke, *Phys. Rev. section A* **38** (1988) 3098.
- [7] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.
- [8] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **37** (1988) 785.
- [9] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **13** (1972) 3839.
- [10] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33** (1993) 70.
- [11] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Tetrahedron* **52** (1996) 10255.
- [12] P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jlo, N. J. R. V. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6317.

π -ELECTRON DELOCALIZATION IN 2-BENZOYL-5-PHENYLPYRAZOLIDIN-3-ONE

Monika Wróblowska,¹ Agnieszka Kudelko,¹ Katarzyna Gajda,²
Błażej Dziuk,² Krzysztof Ejsmont²

¹Department of Chemical Organic Technology and Petrochemistry, The Silesian University of Technology, Krzywoustego 4, 44-100 Gliwice, Poland

²Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland

3-Pyrazolidinone and its derivatives belong to the class of five-membered nitrogen-containing heterocycles exhibiting a wide range of biological interactions [1-3]. They are also used as dyes in food production and other industries [4-6]. In our work crystalline structure of 2-benzoyl-5-phenylpyrazolidin-3-one (I) was reported. The molecular structure of (I) consist of three rings: A (the benzene ring containing atoms C6-C1), B (five-membered ring containing atoms N1/N2/C3/C4/C5) and C (the benzene ring containing atoms from C14-C19) (Figure 1). The nitrogen atoms in ring B occur in sp^2 and sp^3 hybridization.

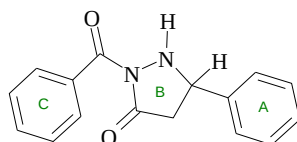


Fig. 1. Molecular structure of (I).

The structural parameters are close to that found for isolated DFT-calculated structure. To analyze π -electron delocalization in titled compound we performed calculation for molecule with plane defined by atoms O-C-N-C-O coplanar with plane defined by C1-C6 benzene ring (structure III). To check aromaticity changes we calculated geometry-based index Harmonic Oscillator Model of Aromaticity (HOMA) [7-9]. HOMA index show decrease of aromaticity in ring C in structure III. The values amount 0.993 in crystalline state and 0.979 for structure III. Obtained results was confirmed by Nucleus Independent Chemical Shift [10].

Literature

- [1] Ş. G. Küçüküzgel, S. Rollas, H. Erdeniz, M. Kiraz, A. Cevdet Ekinici, A. Vidin, *Eur. J. Med. Chem.* **35** (2000) 761.
- [2] S. A. F. Rostom, I. M. El-Ashmawy, H. A. Abd El Razik, M. H. Badr, H. M. A. Ashour, *Bioorg. Med. Chem.* **17** (2009) 882.
- [3] S. Khode, V. Maddi, P. Aragade, M. Palkar, P. K. Ronad, S. Mamledesai, A. H. M. Thippeswamy, D. Satyanarayana, *Eur. J. Med. Chem.* **44** (2009) 1682.
- [4] H. Dorn, *Chem. Heterocycl. Compd. USSR* (1981) 3-31.
- [5] G. Varvounis, Y. Fiamegos, G. Pilidis, *Adv. Heterocycl. Chem.* **80** (2001) 75.
- [6] T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [7] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **13** (1972) 3839.
- [8] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33** (1993) 70.
- [9] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Tetrahedron* **52** (1996) 10255.
- [10] P. V. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. V. E. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 6317.

EFEKT PODSTAWNIKOWY A STRUKTURA π -ELEKTRONOWA IZOMERÓW 2-NITRAMINO-3-NITROPIRYDYN

**Paulina Soltysiak, Błażej Dziuk, Bartosz Zarychta,
Zdzisław Daszkiewicz, Krzysztof Ejsmont**

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

Aromatyczne związki heterocykliczne odgrywają ważną rolę między innymi w procesach biochemicznych i fotochemicznych [1,2], stanowią też ważną klasę substancji chemicznych znajdujących zastosowanie jako barwniki [3], leki [4] oraz materiały wybuchowe [5]. Kluczową rolę w badaniach tej grupy związków odgrywa poznanie ich struktury elektronowej jak również czynników, które mogą ją modyfikować. Analiza wpływu grupy nitrowej i aminowej na aromatyczność sześcioczłonowych układów heterocyklicznych wykazała, iż pochodne aminowe wykazują znacznie niższą aromatyczność niż pochodne nitrowe [6].

Do analizy efektu podstawnikowego wybrano dwa izomery (*orto* i *para*) 2-nitroamino-3-nitropirydyny, których strukturę krystaliczną i molekularną wyznaczono w temperaturze 100K przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej. W przypadku pochodnej *orto*, w jej sieci krystalicznej występują wiązania wodorowe typu N–H...O a cząsteczki tworzą stopy wzdłuż kierunku *a*. W kryształach pochodnej *para*, wiązania wodorowe typu N–H...N, powodują tworzenie się centro-symetrycznych dimerów. Przy użyciu obliczeń kwantowo-mechanicznych metodą DFT stosując funkcjonal B3LYP i bazę funkcyjną 6-311++G(2d,2p), uzyskano geometrię obu izomerów oraz ich tautomerów. W celu określenia roli efektu podstawnikowego na aromatyczność pierścienia pirydynowego obliczono bazujący na kryterium geometrycznym indeks aromatyczności HOMA (z *ang.* Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) [7,8]. Wyniki tych obliczeń jak również analiza zmian w π -elektronowej delokalizacji w obrębie analizowanej cząsteczki zostaną zaprezentowane podczas sesji plakatowej.

Obliczenia wykonano przy użyciu zasobów udostępnionych przez Wrocławskie Centrum Sieciowo-Superkomputerowe (<http://wcss.pl>), grant obliczeniowy Nr 311

Literatura

- [1] J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer Biochemistry. W. H. Freeman & Company, New York (2002)
- [2] A.F. Pozharskii, A.T. Soldatenkov, A.R. Katritzky . Heterocycles in life and society: an introduction to heterocyclic chemistry, biochemistry and applications. Wiley, New York (2011)
- [3] L. Strekowski Topics in heterocyclic chemistry 14, heterocyclic polymethine dyes. Springer, NY, (2008) pp 1-241.
- [4] S. Eguchi , Topics in heterocyclic chemistry 6, bioactive heterocycles I. Springer, NY, (2006) pp 1-220.
- [5] J.P. Agrawal, R. Hodgson, Organic chemistry of explosives. Wiley, Chichester (2007)
- [6] I.V. Omelchenko, O.V. Shishkin, L. Gorb, F.C. Hill, J. Leszczynski, *J. Struct. Chem.* **24** (2013) 725.
- [7] T.M. Krygowski, , *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **33** (1993) 70.
- [8] T.M. Krygowski, M.K. Cyrański, *Tetrahedron* **52** (1996) 10255.

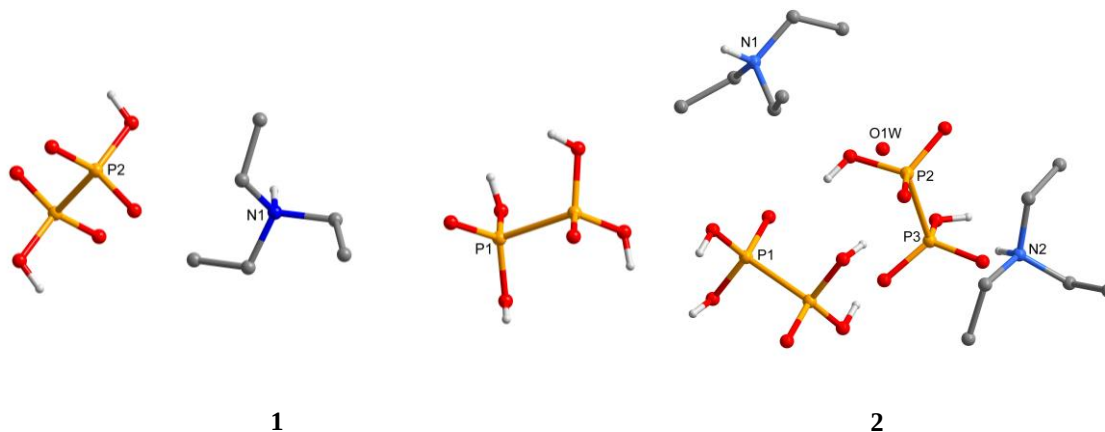
STRUKTURA KRystaliczna DWÓCH SOLI HIPODIFOSFORANU TRIETYLOAMINY

Marta Otręba, Katarzyna Ślepokura, Tadeusz Lis

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

Kwas hipodifosforowy ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) jest analogiem strukturalnym kwasu pirofosforowego ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$), który nie zawiera mostka tlenowego pomiędzy atomami fosforu. Związek ten został odkryty przez Salzera w 1877 r. [1], jednak pierwsze struktury krystaliczne jego soli otrzymano dopiero w roku 1964 [2]. Od tego momentu ilość doniesień literaturowych na temat soli i wodorosoli tego kwasu znacznie wzrosła, jednak większość ich właściwości fizycznych jest nieznana. Jedynie w przypadku soli diamonowej $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)$ opisano właściwości ferroelektryczne [3]. Chociaż fosforany kationów organicznych były szeroko badane ze względu na ich potencjalne zastosowania w dziedzinie katalizy czy optyki nieliniowej [4], to w literaturze brak jest takich badań dla hipodifosforanów.

Prezentowane związki otrzymano w wyniku reakcji trietyloaminy i kwasu hipodifosforowego w odpowiednim stosunku. W części asymetrycznej kryształów zawierają kation (1) lub kationy (2) trietyloaminy, anion hipodifosforanowy, cząsteczkę kwasu hipodifosforowego oraz cząsteczkę wody (2). W obu przypadkach struktura krystaliczna jest stabilizowana przez szereg wiązań wodorowych typu $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ oraz $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$, a dzięki wiązaniami wodorowym pomiędzy anionami i cząsteczkami kwasu hipodifosforowego tworzą się nieskończone łańcuchy rozciągnięte wzdłuż kierunku [001].



Rys. 1. Struktura **1** $[(\text{Et}_3\text{NH})_2(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)]$ i **2** $[(\text{Et}_3\text{NH})_4(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6)_2(\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6)\cdot 0.14\text{H}_2\text{O}]$. Atomy H z grup CH_2 i CH_3 trietyloaminy zostały usunięte dla przejrzystości rysunku.

Literatura

- [1] T. Salzer, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **187** (1877) 322.
- [2] A. Wilson, H. McD. McGeachin, *Acta Cryst.*, **17** (1964) 1352.
- [3] P. Szklarz, M. Chański, K. Ślepokura, T. Lis, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 1082.
- [4] G. R. Desiraju, *Angew. Chem.*, **34** (1995) 2311.

CRYSTAL STRUCTURE OF 2-NITROANILINIUM NITRATE AND SULPHATE

Piotr Reinhardt,¹ Marek Daszkiewicz²¹*Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland*²*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland*

Both, the nitro and the ammonio groups have unquestionable importance in biochemistry, crystal engineering or non-linear optics. Influence of the amino and nitro groups on the non-linear properties of the crystal was observed many years ago in 2-methyl-4-nitroaniline, one of the first organic non-linear material [1]. Since then, extensive investigations were carried out among the wide group of organic molecules containing both NH_2 and NO_2 groups. Among the structurally simplest aromatic amino and nitro compounds, the 2-nitroaniline (2NA) is interesting molecule due to the fact that it is capable to form both intra- and intermolecular $\text{N-H}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds [2]. Since the amino group can be protonated in 2-nitroaniline, a search of non-centrosymmetric crystals can be expanded for a large group of organic salts.

Here we present two crystal structures of nitrate and sulphate salts of 2-nitroaniline, $(\text{H}_2\text{NA})\text{NO}_3$ (**1**) and $(\text{H}_2\text{NA})_3(\text{H}_3\text{O})(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**2**). They crystallize in non-centrosymmetric $Pmn2_1$ space group ($a = 6.5225(4)$, $b = 8.1592(5)$, $c = 7.8431(4)$ Å) and centrosymmetric $P2_1/n$ space group ($a = 14.6526(8)$ b = 6.7825(4) c = 26.3319(13), $\beta = 91.211(5)$ deg), respectively. In both compounds, hydrogen bonding patterns are formed by the ammonio group and inorganic anions. They are arranged in layer parallel to ac crystallographic plane in **1** (Fig. 1). The planes are connected to each other by very weak $\text{C-H}\cdots\text{O}$ interactions.

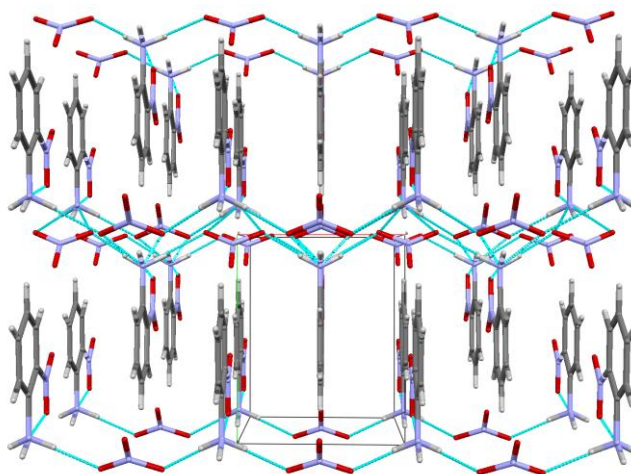


Fig. 1. Perspective view of crystal structure of $(\text{H}_2\text{NA})\text{NO}_3$ (**1**).

B-18

In the case of the sulphate salt, hydronium ion and water molecule also participate in creation of hydrogen bonds. Although diverse molecules form hydrogen bonds, the network is constructed only in one dimension (Fig. 2).

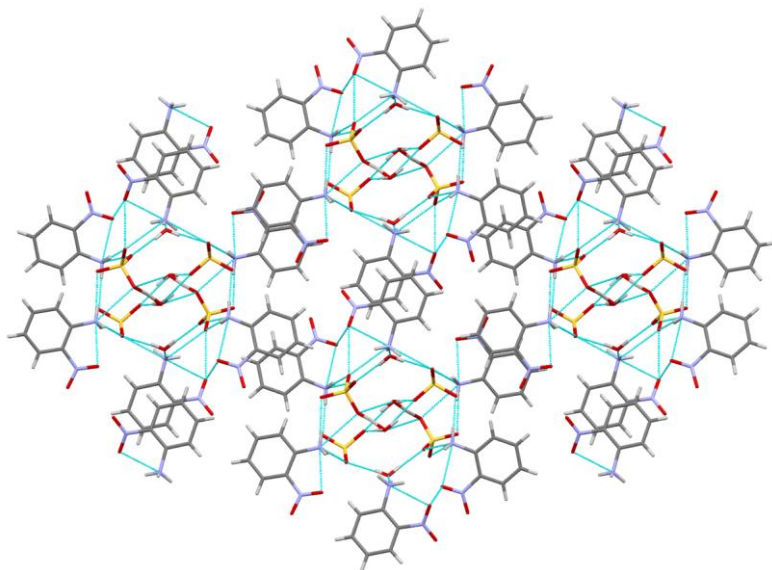


Fig. 2. Crystal packing of $(\text{H}_2\text{NA})_3(\text{H}_3\text{O})(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2).

References

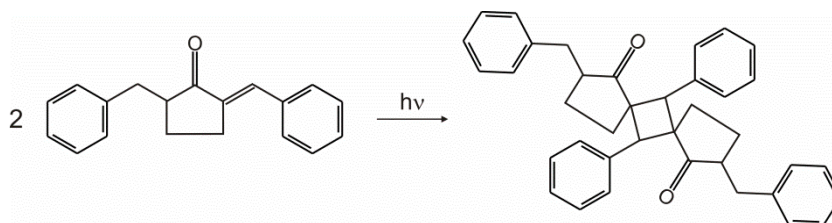
- [1] S. T. Howard, M. B. Hursthouse, C. W. Lehmann, P. R. Mallinson and C. S. Frampton, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 5616.
- [2] A. E. Whitten, P. Turner, W. T. Klooster, R. O. Piltz and M. A. Spackman, *J. Phys. Chem. A* **110** (2006) 8763.

WPLYW WYSOKIEGO CIŚNIENIA NA ŚCIEŻKĘ I KINETYKĘ REAKCJI FOTODIMERYZACJI [2+2] W KRYSZTALE 2-BENZYLO-5-BENZYLIDENOCYKLOPENTANONU

Julia Bąkiewicz, Ilona Turowska-Tyrk

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

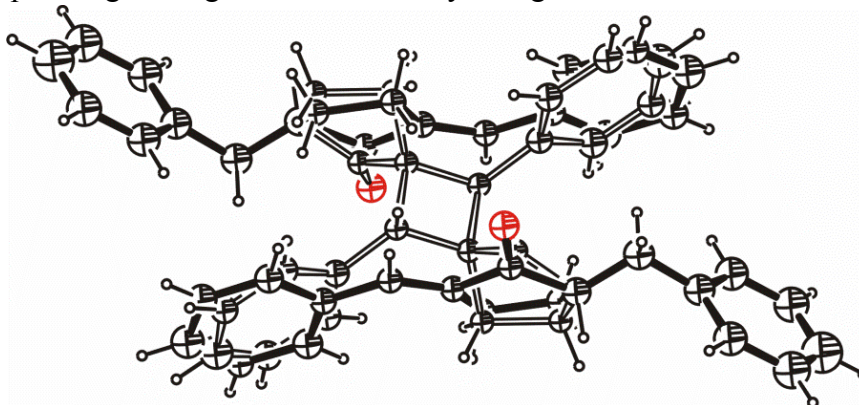
Kryształy 2-benzyl-5-benzylidenocyklopentanonu oraz jego pochodnych w wyniku działania promieniowania UV/Vis mogą ulegać reakcji fotodimeryzacji [2+2]:



W literaturze naukowej przedstawiono szczegółowy opis zmian strukturalnych powodowanych przez reakcję fotochemiczną przebiegającą w kryształach w/w związku znajdującego się w warunkach atmosferycznych [1,2]. W ostatnim czasie przeprowadzono analogiczne badania w warunkach wysokiego ciśnienia. Plakat zawierał będzie analizę porównawczą wyników badań uzyskanych dla różnych wartości ciśnienia, w tym również ciśnienia atmosferycznego.

Badania wysokociśnieniowe zostały przeprowadzone w 0.5 GPa, 1.0 GPa oraz 1.2 GPa. Pomiar dyfraktometryczny został przeprowadzony w komorze Boehlera-Almaxa. Wartość ciśnienia wyznaczono za pomocą parametrów komórki elementarnej kryształu kwarcu.

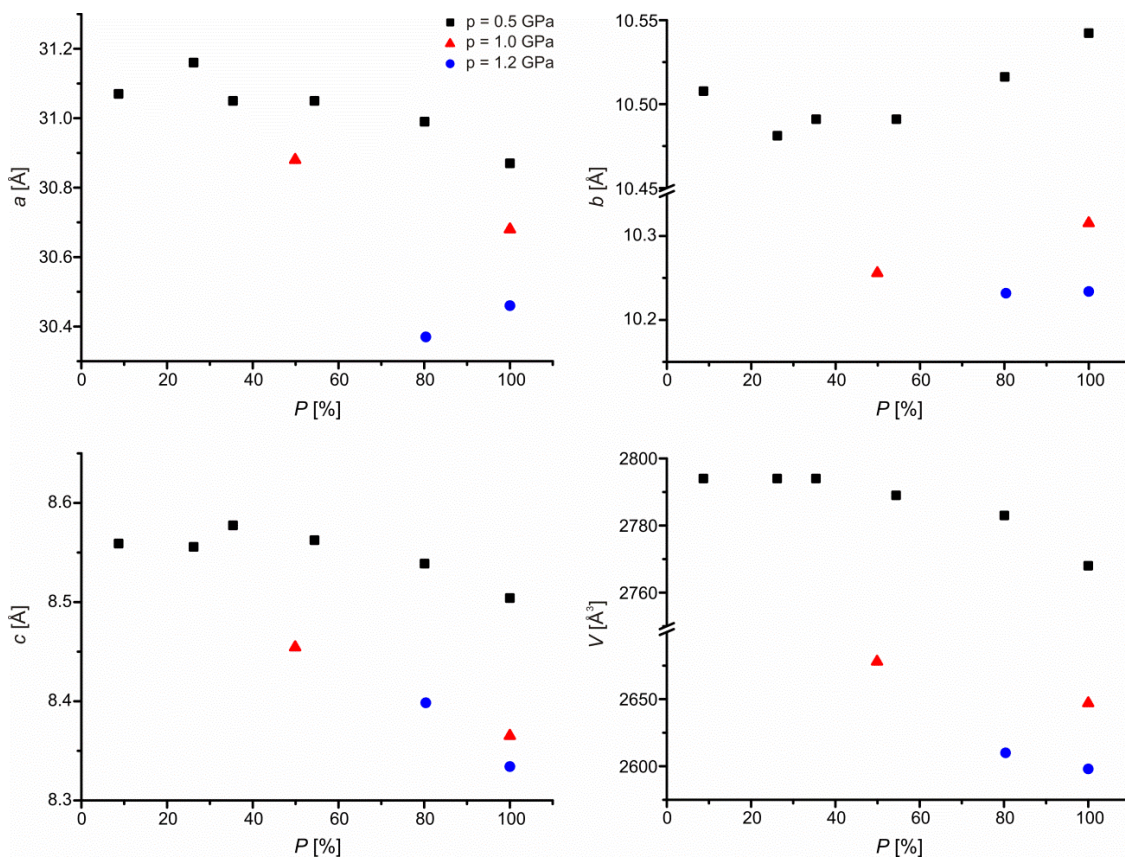
Prowadzone badania wymagały wyznaczenia wysokociśnieniowych struktur kryształów czystego monomeru i czystego dimeru oraz wielu struktur kryształów częściowo przereagowanych, tzn. zawierających oba składniki w różnych proporcjach i charakteryzujących się nieporządkiem. Rysunek 1 przedstawia strukturę kryształu częściowo przereagowanego w warunkach wysokiego ciśnienia.



Rys. 1. Dwie cząsteczki monomeru i jedna cząsteczka dimeru w kryształach o 54.4(11)% stopniu przereagowania w ciśnieniu 0.5 GPa. Elipsoidy przemieszczenia narysowane na 15% poziomie prawdopodobieństwa.

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

Przeprowadzone badania ujawniły m.in., że (a) reakcja fotochemiczna powoduje zmianę parametrów komórki elementarnej kryształu, jednakże w ciśnieniu 1.2 GPa charakter obserwowanych zmian parametru *a* jest nieco inny (Rys. 2), (b) w wysokim ciśnieniu reakcja fotodimeryzacji [2+2] przebiega wolniej niż w ciśnieniu atmosferycznym: stałe szybkości reakcji wynoszą $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ w 0.1 MPa i $9.0 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ w 0.5 GPa, (c) wysokie ciśnienie powoduje wzrost oddziaływań międzycząsteczkowych oraz zmniejszenie objętości wolnej przestrzeni w kryształach: z ok. 510 Å^3 w 0.1 MPa do ok. 180 Å^3 w 1.2 GPa. Może to być przyczyną spadku szybkości reakcji.



Rys. 2. Zmiana parametrów i objętości komórki elementarnej kryształu wraz z procentową zawartością produktu w kryształach dla różnych wartości ciśnienia.

Literatura

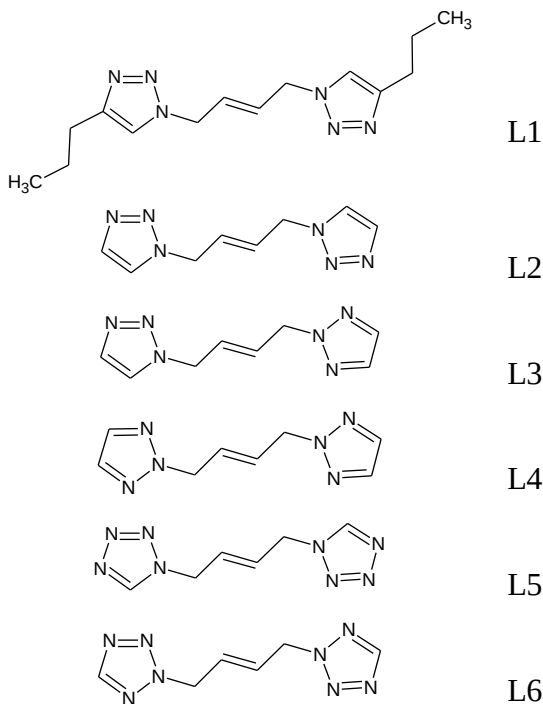
- [1] I. Turowska-Tyrk, *Chem. Eur. J.*, 2001, 7, 3401-3405.
- [2] I. Turowska-Tyrk, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 361, 115-120.

STRUKTURY KRystaliczne LIGANDÓW ZAWIERAJĄCYCH MONO I DIPODSTAWIONE AZOLE SPIĘTE ŁĄCZNIKIEM BUTENYLENOWYM

Marek Weselski, Robert Bronisz, Miłosz Siczek

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

1-podstawione-1,2,3-triazole jak również 1- i 2-podstawione tetrazole (azole), są wykorzystywane do syntezy ligandów mostkujących jako składników budulcowych polimerów koordynacyjnych. Połączenia 1,ω-di(azylo)alkanów z Fe(II) prowadzą do powstania układów z wbudowaną funkcją spin crossover. Obecność giętkiego łącznika alkilowego sprawia, że zaburzenie powstające w wyniku przemiany spinowej może także wywołać zmiany w obrębie cząsteczki liganda.[1] Zmiana stanu spinowego może być także ściśle związana z wystąpieniem krystalograficznej przemiany fazowej, w wyniku której zostaje zachowana struktura liganda, a zmianie ulega wzajemne położenie polimerycznych jednostek. W 2D sieci [Fe(bbtr)₃](ClO₄)₂ (bbtr = 1,4-di(1,2,3-triazol-1-yl)butan) przejście HS→LS poprzedzone jest wystąpieniem krystalograficznej przemiany fazowej P-3→P-1.[2] W jej wyniku następuje przesuwanie się polimerycznych jednostek względem siebie o około 0.7 Å co jest połączone z reorganizacją kontaktów międzycząsteczkowych. Badania nad poznaniem czynników decydujących o właściwościach tego układu prowadzone są między innymi poprzez selektywną wymianę składników budulcowych: jonu metalu, anionu i/lub liganda. Modyfikacja liganda obejmuje: wprowadzenie drugiego podstawnika do pierścienia azolowego i/lub przebudowę łącznika poprzez wprowadzenie alkenu, alkinu lub aryłu. Na posterze zostaną pokazane struktury krystaliczne wybranych ligandów (L1-L6) zawierających mono- i dipodstawione azole, których wspólnym elementem jest obecność łącznika zawierającego wiązanie podwójne (Schemat 1).



Schemat 1. Wzory ligandów L1-L6.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy Nr DEC-2014/15/B/ST5/04771

Literatura

- [1] R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 6733-6739; A. Białońska, R. Bronisz, J. Kusz, M. Weselski, M. Zubko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 875-883.
- [2] R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4463-4465; J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 6807 – 6820.

WIELOTEMPERATUROWE BADANIA STRUKTURALNE 2D SIECI KOORDYNACYJNEJ [Fe(1M5bbtr)₃](BF₄)₂·2CH₃CN

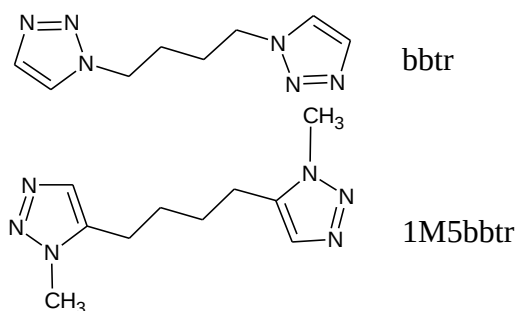
Agnieszka Dreczko,¹ **Maria Książek**,² **Joachim Kusz**,² **Dominika Rokosz**,¹ **Robert Bronisz**,¹ **Marek Weselski**¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

²Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Przemiana spinowa HS $\rightleftharpoons$ LS w związkach kompleksowych Fe(II) może być wywołana za pomocą zmiany temperatury, poprzez przyłożenie ciśnienia lub też w wyniku naświetlenia próbki światłem o określonej długości fali.[1] Zmiana stanu spinowego wiąże się ze zmianą właściwości magnetycznych i optycznych. Przemiana spinowa połączona jest jednocześnie ze zmianą długości wiązania Fe-ligand o około 0.2 Å. Zjawisko to staje się źródłem zaburzenia, które może wywołać dalsze zmiany strukturalne w obrębie cząsteczki liganda, jak i w drugiej sferze koordynacyjnej.

Badania rentgenowskie właściwości koordynacyjnych 1,ω-di(1,2,3-triazol-1-ylo)alkanów wykazały, że ligandy te tworzą kompleksy, w których sześć pierścieni azolowych, skoordynowanych poprzez atomy azotu N3, znajduje się w pierwszej sferze koordynacyjnej żelaza(II). Badania magnetyczne kompleksu [Fe(bbtr)₃](ClO₄)₂ wykazały, że posiada on bardzo ostrą przemianę spinową, której towarzyszy histereza o szerokości około 10 K.[2] Wielotemperaturowe badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej na monokryształach pokazały, że przemiana HS→LS jest poprzedzona wystąpieniem krystalograficznej przemiany fazowej P-3→P-1.[3] Ze względu na bardzo interesujące właściwości kompleksu Fe(II) wynikające między innymi z możliwości przełączania stanu spinowego za pomocą światła laserowego, prowadzone są dalsze badania związane między innymi z modyfikacją układu ligandowego. Badania właściwości koordynacyjnych nowego liganda 1,4-di(1-metylo-1,2,3-triazol-5-ylo)butanu (1M5bbtr) wykazały, że związek ten, podobnie jak 1,4-di(tetrazol-1-ylo)butan (bbtr), tworzy układy, w których jony żelaza(II) są skoordynowane z sześcioma pierścieniami triazolowymi. Także w tym przypadku nowy ligand mostkuje jony żelaza(II), co prowadzi do powstania dwuwymiarowego (2D) polimeru koordynacyjnego. Na posterze zostaną przedstawione wyniki badań temperaturowej zależności podatności magnetycznej oraz struktury krystalicznej dla formy wysoko- i niskospinowej kompleksu.



Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy Nr DEC-2014/15/B/ST5/04771

Literatura

- [1] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024-2054.
- [2] R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 4463-4465.
- [3] J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 6807-6820.

DWUWYMIAROWA ARCHITEKTURA ZWIĄZKU KOORDYNACYJNEGO KOBALTU(II) Z NOWYM ANALOGIEM KWASU ZOLEDRONOWEGO I 4,4'-BIPIRYDYLEM JAKO LIGANDEM POMOCNICZYM

Tomasz Rojek,¹ Waldemar Goldeman,¹ Katarzyna Ślepokura,² Ewa Matczak-Jon¹

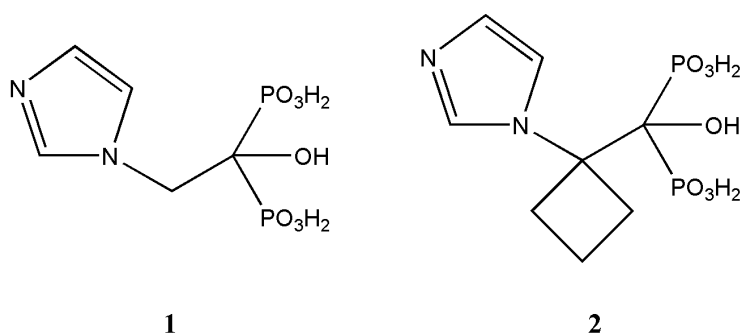
¹Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

²Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Kwasy bisfosfonowe są grupą związków, która w ostatnich dziesięcioleciach jest badana w szczególności pod kątem zastosowania farmakologicznego. Związki te charakteryzują się zdolnością do hamowania resorpcji kości poprzez oddziaływanie na tkankę kostną, co wykorzystuje się w leczeniu schorzeń takich jak osteoporoza, czy też choroba Pageta [1]. Wśród komercyjnie dostępnych bisfosfonianów największą aktywnością charakteryzuje się kwas zoledronowy (**1**).

Oprócz istotnych aplikacji klinicznych kwasy bisfosfonowe, ze względu na swoją budowę, stały się obiektem zainteresowania chemii supramolekularnej [2]. Obecność w strukturze licznych atomów donorowych, stwarza szerokie możliwości tworzenia związków koordynacyjnych o różnych architekturach (np. jednowymiarowe polimery koordynacyjne, dwuwymiarowe sieci koordynacyjne), obiecujących właściwościach i potencjalnie szerokich zastosowaniach [3].

Niniejsza prezentacja ma na celu przedstawienie syntezy i struktury krystalicznej związku koordynacyjnego Co(II) z α,α -dipodstawionym analogiem kwasu zoledronowego (**2**) oraz 4,4'-bipirydylem pełniącym rolę liganda pomocniczego. Dodatkowo, właściwości otrzymanego związku koordynacyjnego zostały scharakteryzowane przy użyciu analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz technik spektroskopowych (FT-IR).



Rys. 1. Kwas zoledronowy (**1**) oraz jego α,α -dipodstawiony analog (**2**).

Literatura

- [1] R.G.G. Russel, *Bone*, **49** (2011) 2.
- [2] E. Freire, M. Quintero, D. Vega, R. Baggio, *Inorg.Chim.Acta*, **394** (2013) 229.
- [3] X.-Q. Wua, M.-L. Hana, G.-W. Xua, B. Liub, D.-S. Li, J. Zhanga, *Inorg. Chem. Commun.*, **58** (2015) 60.

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON HYDROGEN BONDING PARAMETERS IN CRYSTAL STRUCTURES OF TERTBUTYLAMMONIUM OXALATE

Błażej Dziuk, Anna Jezuita, Krzysztof Ejsmont

Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland

The crystal and molecular structures of the title compound contains discrete ethylammonium cations and oxalate anions. The cations and anions occupy general positions. The cations and anions are connected to each other by N-H...O hydrogen bonds [1]. Since that time we analyzed many layouts relating to interacting with aliphatic amines, carboxylic acids, where there have been different changes, among under the influence of the temperature [2].

The structure of tertbutylammonium oxalate has been analyzed at lower temperatures and their impact on unit cell parameters. The structures were measured at the following temperatures: 100K, 140K, 180K, 220K, 260K and 300K and the results of DFT calculations [APFD/6-311++G(d,p); RM062X/6-311++G(d,p)] are discussed. Nevertheless, to expand the analysis of these systems and enriching work of the above calculations have been made regarding energy occurring in the structure of hydrogen bonds.

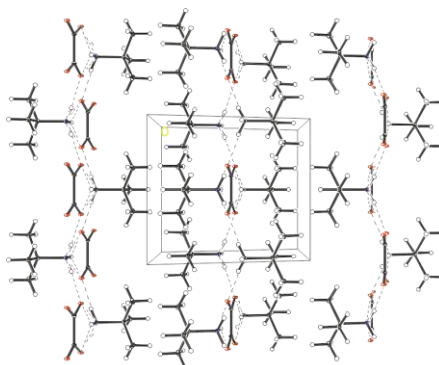


Fig. 1. The packing diagram of tertbutylammonium oxalate showing the intermolecular hydrogen-bonding scheme (dashed lines).

T	300	260	220	180	140	100
a	11,276903	11,273024	11,257032	11,257503	11,26146	11,25327
b	7,518566	7,535695	7,548397	7,552847	7,570919	7,592612
c	9,328229	9,264586	9,199045	9,126634	9,052102	9,003075

Tab. 1. Changes in unit cell parameters at different temperatures in crystal structure of tertbutylammonium oxalate.

Literatura

- [1] K. Ejsmont, J. Zaleski, *Acta Cryst.* **E62** (2006) o3879–o3880.
- [2] T. Nakatani, A. Yoshiasa, A. Nakatsuka, T. Hiratoko, T. Mashimo, M. Okube, S. Sasaki, *Acta Cryst.* **B72** (2016) 151–159.

INFLUENCE OF STRONG HYDROGEN BONDS IN THE π -ELEKTRON DELOCALIZATION IN THE ETHYLAMMONIUM TRIMESATE HYDRATE

Błażej Dziuk, Bartosz Zarychta, Krzysztof Ejsmont

Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland

Aromaticity is an important phenomenon and strongly affects the properties of chemical compounds. The influence of hydrogen-bonding on aromaticity is the subject of recent publications [1-3]. Additionally, the π -electron delocalizations in quasi-aromatic systems, which can be formed by intramolecular hydrogen bonds, explain how the criteria of aromaticity operate [4]. On the other hand, rational design of new materials with desired properties and structures, tend to rely on the formation of hydrogen bonds between molecules and/or ions in the solid-state [5].

The X-ray crystal structure of ethylammonium trimesate hydrate, measured at 100 K and the results of DFT calculations [B3LYP/6-311++G(d,p)] are discussed as they pertain to identifying the relationship between hydrogen-bonding in the solid-state and aromaticity of the trimesate C_6 ring.

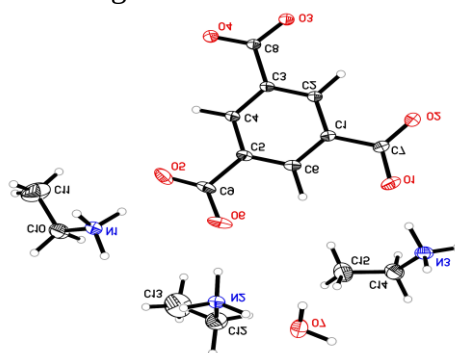


Fig. 1. The asymmetric part of unit cell, molecular structure and numbering scheme of ethylammonium benzene-1,3,5-tricarboxylate monohydrate.

The influence of the intra- and inter-molecular interactions on the carboxylate group's twist angle in the trimesate trianion and the consequential changes in the aromaticity of the C_6 ring has also been investigated by the use of the HOMA and NICS aromaticity indices. Rather small changes in the values of these parameters indicate that the influence of hydrogen bonding on the π -electron delocalization in the C_6 ring caused by is weak.

Literatura

- [1] O. A. Stasyuk, H. Szatyłowicz, T. M. Krygowski, *J. Org. Chem.* **77** (2012) 4035-4045.
- [2] O. A. Stasyuk, H. Szatyłowicz, T. M. Krygowski, *Org. Biomol. Chem.* **12** (2014) 456.
- [3] O. A. Stasyuk, H. Szatyłowicz, T. M. Krygowski, *Croat. Chem. Acta* **87** **4** (2014) 335-342.
- [4] T. M. Krygowski, B. Bankiewicz, Z. Czarnocki, M. Palusiak, *Tetrahedron* **71** (2015) 4895-4908.
- [5] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **35** (2002) 565-573.

BADANIE STRUKTURY WYBRANYCH MAKROCYKLI IMINOWYCH I ICH WŁAŚCIWOŚCI INKLUZYJNYCH

Katarzyna Biniek, Agnieszka Janiak, Urszula Rychlewska

Wydział Chemii UAM, Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Przeprowadzono charakterystykę strukturalną wybranych makrocykli iminowych w aspekcie ich zdolności do tworzenia związków inkluzyjnych. Badane makrocykle (rombimina (**1**) i trianglimina (**2**)) zostały otrzymane w reakcji cyklokondensacji $[n+n]$ *trans*-1,2-diaminocykloheksanu (DACH) z wybranymi dialdehydami.ⁱ Stwierdzono, że w przeciwieństwie do rombiminy, która nie posiada zdolności do inkluzji w kryształach, trianglimina jest dobrym gospodarzem dla cząsteczek toluenu i izomerów ksylenu. Zbadano serię związków inkluzyjnych otrzymanych na drodze krystalizacji triangliminy z toluenu oraz *orto*- i *meta*-ksylenu jak też z mieszaniny izomerów ksylenu w stosunku 1:1:1. Oznaczono strukturę dla związku inkluzyjnego otrzymanego z mieszaniny ksylenów dostępnej komercyjnie (firma Aldrich). W kryształach triangliminy obserwuje się jeden typ inkluzji, a mianowicie w matrycy gospodarza utworzone zostają kanały, do których wnikają cząsteczki rozpuszczalnika, przy czym wielkość i kształt makrocyklu nie ulegają zmianie. Stwierdzono, że inkluzja izomerów ksylenu ma charakter częściowo selektywny z dominującym udziałem izomerów *meta*. Wyznaczony na podstawie badań strukturalnych stosunek stechiometryczny cząsteczek gospodarza do cząsteczek gościa (H:G) potwierdzono badaniami termogravimetrycznymi.

Przeprowadzone badania wskazują na możliwość wykorzystania zaobserwowanego zjawiska częściowo selektywnej inkluzji izomerów ksylenu w procesie ich rozdzielu.

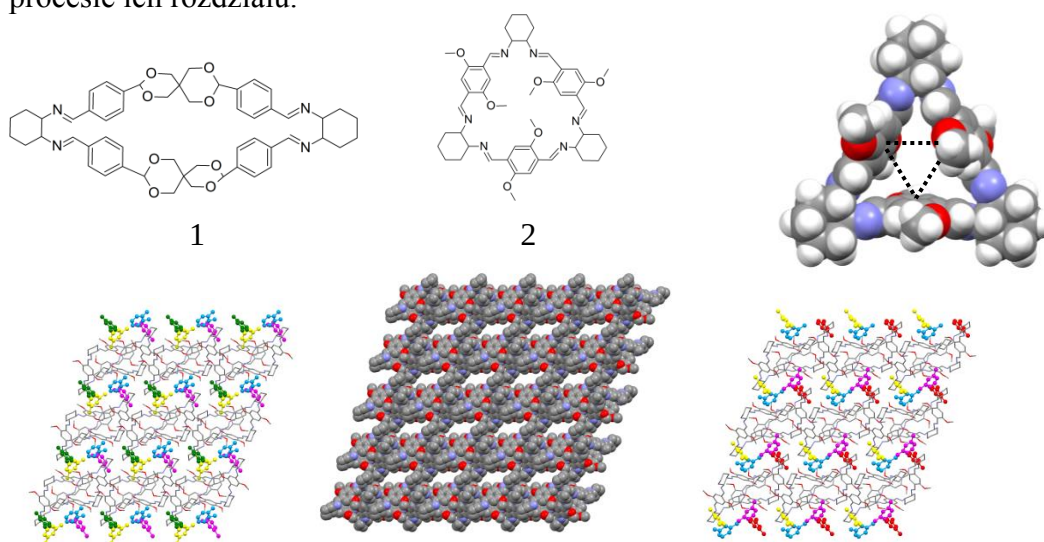


Fig. 1. Matryca utworzona przez cząsteczki gospodarza **2** z kanałami dla cząsteczek gościa.

Badania finansowane w ramach grantu Maestro UMO-2012/06/A/ST5/00230.

ⁱ Związki do badań otrzymano w grupie badawczej prof. UAM dr hab. Marcina Kwita.

STRUCTURE ANALYSIS OF THE PRODUCTS OF ONE – POT SYNTHESIS OF 5-ARYL/HETERYLIDENE-2-(2-HYDROXYETHYL- AND 3-HYDROXYPROPYLAMINO)-THIAZOL-4-ONES VIA CATALYTIC AMINOLYSIS

S. Golota,¹ I. Sydorenko,¹ R. Surma,¹ A. Gzella,² R. Lesyk¹

¹Department of Pharmaceutical, Organic and Bioorganic Chemistry, Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Pekarska 69, Lviv, 79010, Ukraine

²Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences, Grunwaldzka 6, Poznan, 60-780, Poland

Multicomponent reactions (MCRs) strategy is powerful and useful tool for synthesis biological active compounds and drug candidates from simple and readily accessible starting materials.

2-*R*-Imino(amino)-thiazol-4-one core is very often used for design of new biologically active compounds [1].

One of the motive for presence research was target synthesis of isosteric derivatives for 5-ylidene-2-(3- or 4-hydroxypenylamino)-thiazol-4-ones which possess strong antitumor activity and require presence of substituted hydroxypenylamino group in position 2 of heterocycle ring for activity modulation. In continuation of our efforts to develop biologically active heterocycles and its synthetic methods herein we report synthesis of early undescribed 5-ylidene-2-*R*-imino(amino)-thiazol-4-ones with a short hydroxyalkylamino chains in position 2 of heterocycle ring via one-pot, three-component reactions of rhodanine or *S*-methyl-rhodanine with 2-aminoethanol or 3-aminopropan-1-ol and (hetero)aromatic aldehydes.

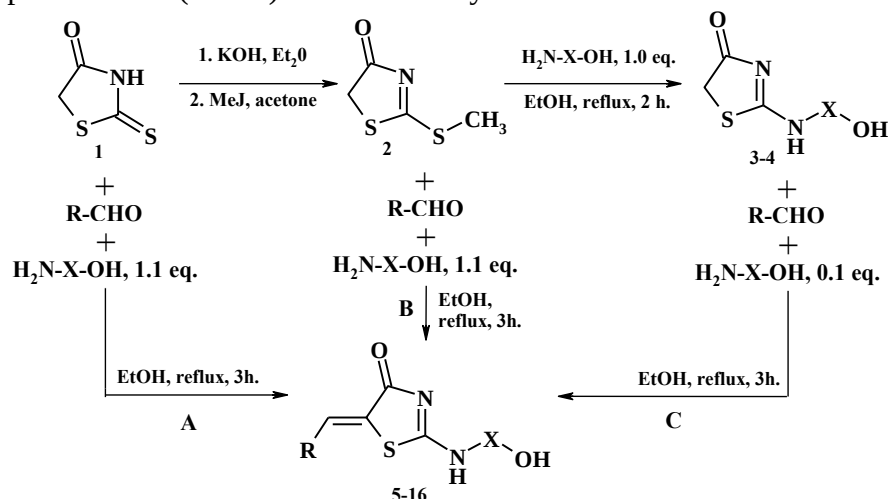


Figure 1. One-pot three-component (A, B) and step-wise (C) approaches to 5-ylidenederivatives of 2-(2-hydroxyethyl- and 3-hydroxypropylamino)-thiazol-4-ones (5-16).

Table 1. 2-Amino-thiazol-4-one derivatives 3-16.

Comp.	R	X	Comp.	R	X
3	-	(CH ₂) ₂	10	Thiopen-2-yl	(CH ₂) ₂
4	-	(CH ₂) ₃	11	3-MeO-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₃
5	3-MeO-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂	12	4-HO-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₃

B-26

6	4-HO-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂	13	4-Cl-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₃
7	4-Cl-C ₆ H ₄	(CH ₂) ₂	14	3,5-(tert-Bu) ₂ -4-HO-C ₆ H ₂	(CH ₂) ₃
8	3,5-(tert-Bu) ₂ -4-HO-C ₆ H ₂	(CH ₂) ₂	15	Indol-3-yl	(CH ₂) ₃
9	Indol-3-yl	(CH ₂) ₂	16	Thiopen-2-yl	(CH ₂) ₃

¹H-NMR, ¹³C-NMR and LC-MS spectra and X-ray crystallographic analysis were used for structure determination.

In ¹H-NMR spectra of compounds **5-16** the chemical shift for the methyldene group is insignificantly displaced in weak magnetic field, $\delta \sim 7.5-7.9$, and clearly indicated that only *Z*-isomers were obtained. For *R*-2-amino-thiazol-4-one derivatives side-chain prototropic amino-imino tautomerism is possible and this feature was observed for synthesized compounds **3-16** according to the spectral dates.

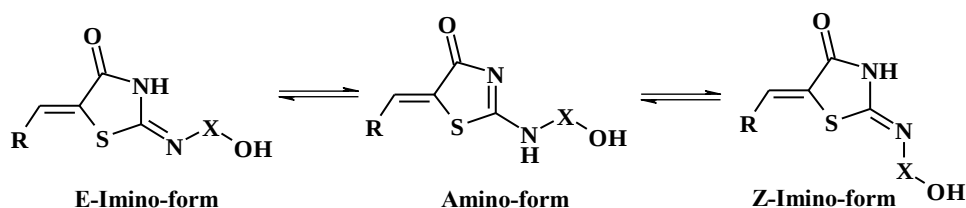


Figure 2. Possible tautomeric forms for compounds **5 – 16**.

The ¹H-NMR spectra of derivatives (**3, 5, 8-11, 14**) showed a triplet or wide singlet at $\delta \sim 9.50-9.60$ corresponding to the signal of amino-form proton. These signals are insignificantly displaced in strong magnetic field which can be explained by electron-donating effect of hydroxyalkyl groups on electron density and correlate with the previously set values of the chemical shift data for these heterocycles.

The proposed reactions schemes and tautomeric properties were confirmed by X-ray analysis of the exemplified compound **15**. Its molecular structure and the atom-labelling scheme are presented in Fig. 3. The X-ray analysis of **15** showed that the amidine hydrogen atom is attached to N6 which is in agreement with the structure containing a carbonyl imine function in the thiazolidin-4-one ring and an exocyclic secondary amine nitrogen. The observation is supported by the values of the interatomic distances C2–N3 and C2–N6 [1.3282(16) and 1.3161(17) Å, respectively] which are intermediate between the lengths of single and double C—N bonds and have comparable values. This is a typical feature of the observed amine tautomeric form.

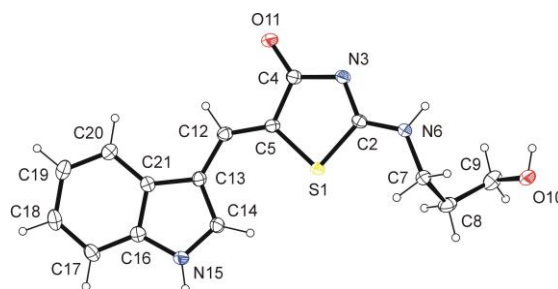


Figure 3. ORTEP view of **15** showing displacement ellipsoids at the 50% probability level. H atoms are shown as spheres of arbitrary radii.

References

- [1] For selected reviews about medicinal chemistry of 2-*R*-imino(amino)-thiazol-4-ones see: (a) Lesyk, R. B.; Zimenkovsky, B. S. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 1547–1577; (b) Metwally, M. A., Farahat, A. A., Abdel-Wahab, B. F. *J. Sulfur Chem.*, **2010**, *31*, 315 - 349 ; (c) Tripathi, A. C.; Gupta, S. J.; Fatima, G. N.; Sonar, P. K.; Verma, A.; Saraf, S. K. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *72*, 52–77.

INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF CINNAMAMIDE DERIVATIVES IN THE CRYSTAL STRUCTURES

Ewa Żesławska,¹ Wojciech Nitek,² Agnieszka Gunia-Krzyżak,³ Henryk Marona³

¹ Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University,
ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków

² Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

³ Department of Bioorganic Chemistry, Chair of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Jagiellonian University Medical College, Medyczna 9, 30-688 Kraków

Epilepsy is a chronic disorder of the brain that affects 50 million people of all ages and 70% of the patients respond to treatment by using the antiepileptic drugs [1]. In some cases the combination therapy is necessary in order to achieve an effective treatment which is often very long and causes many side effects [2]. Additionally, approximately one third of seizures still remain resistant [3]. There is still a need for new anticonvulsant agents, especially with new unique structural features.

We report three new crystal structures of cinnamamide derivatives (Fig. 1) possessing moieties responsible for potential anticonvulsant activity. The conformations of the investigated compounds were analyzed in comparison to the proposed pharmacophore model for anticonvulsant activity [4]. We analyzed intermolecular interactions and correlated them with anticonvulsant activity in order to find other features of the molecular structure responsible for biological activity.

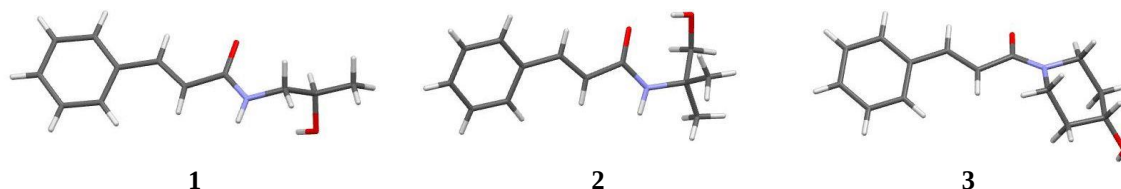


Fig. 1 Molecular structures of investigated compounds

Crystal structures confirm that all investigated compounds are *trans* isomers. The 3-phenylprop-2-enamide moiety differs in planarity and the angle between aromatic ring and peptide group has values between 14.4(3)° and 35.1(1)°. The compound **1**, possessing the best anticonvulsant activity [5], is engaged in more intermolecular hydrogen bonds in comparison to other two. The fit to the proposed pharmacophore model for anticonvulsant activity is comparable for all three compounds.

References

- [1] WHO Media centre, Fact sheet N°999, May 2015.
- [2] K.S. Walia, E.A. Khan, D.H. Ko, S.S. Raza, Y.N. Khan *Pain Pract* **4** (2004) 194.
- [3] A. Wahab *Pharmaceuticals* **3** (2010) 2090.
- [4] H.N. Khan, S. Kulsoom, H. Rashid *Epilepsy Research* **98** (2012) 62.
- [5] A. Gunia-Krzyżak, E. Żesławska et al. *Eur. J. Med. Chem.* **107** (2016) 26.

CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF IMIDAZOL-4-ONE DERIVATIVE IN DIFFERENT ENVIRONMENTS

Ewa Żesławska,¹ Wojciech Nitek,² Jadwiga Handzlik³

¹Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University,
ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków

²Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

³Jagiellonian University Medical College, Department of Technology and
Biotechnology of Drugs, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków

The 2-amine derivatives of 5-arylidenoimidazol-4-one are a new class of bacterial efflux pump inhibitors, the chemical compounds that are able to restore antibiotics efficacy against multidrug resistant bacteria. Results of our previous studies [1] indicate that 5-arylideneimidazol-4-ones with piperazine at position 2 reverse mechanisms of multidrug resistance (MDR) of particularly dangerous gram negative “alert pathogens” *E. coli* by inhibiting of the tripartite efflux pump AcrA/AcrB/TolC. Thus, the compounds significantly increase the antibacterial action of antibiotics being substrates of the pump, to give a new therapeutic approach for the treatment of bacterial infections.

Taking this into account, a deeper insight into structural properties of the imidazol-4-ones is needed. In this context, the structure of (Z)-5-(4-chlorobenzylidene)-2-[4-(2-hydroxyethyl)piperazin-1-yl]-3H-imidazol-4(5H)-one (**I**) [2] was selected for crystallographic studies in this report. The crystal structure analyses in two different environments are presented. In order to study the influence of the environment on the conformation of this compound, two various salts were obtained: with picolinic (structure **Ia**) and 4-nitrophenylacetic (structure **Ib**) acids (Fig. 1).



Fig. 1 Conformation of investigated compound in two salts.

In both crystal structures molecule **I** is protonated at nitrogen atom of piperazine ring by the proton transfer from corresponding acid. The oxygen atoms of picolinic acid are engaged in hydrogen bonds with three molecules of **I**, whereas in 4-nitrophenylacetic acid both oxygen atoms are involved in hydrogen bonds with two molecules. As the consequence of these interactions the different orientation of hydroxyl group is observed. The crystal structures are additionally stabilized by C-H...N (**Ia**) and C-H...O (**Ib**) interactions.

References

- [1] J.A. Bohnert, S. Schuster et al. *Antimicrob. Agents Chemother.* **60** (2016) 1974-83.
- [2] J. Handzlik, G. Spengler et al. *Acta Polon. Pharm. - Drug Res.* **69** (2012) 149-153.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF TWO 5-ARYLIDENE-RHODANINE DERIVATIVES

Ewa Żesławska,¹ Wojciech Nitek,² Agnieszka Kania,¹ Iwona Stawoska,¹
Waldemar Tejchman¹

¹Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University,
ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków, Poland

²Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Ingardena 3,
30-060 Kraków, Poland

The rhodanine (4-oxo-2-thioxo-1,3-thiazolidine) moiety is present in many compounds showing biological activity. This moiety has diverse substitution options, which can improve biological activity of various derivatives. Our interest is focused on 5-arylidene-rhodanine derivatives due to their wide range of pharmacological activities, such as antitubercular, antifungal, antibacterial and anticancer, as well as HIV inhibitors [1-5]. In our laboratory we have synthesized various 5-arylidene-rhodanine derivatives possessing 3-alkylcarboxyl group.

In order to investigate structural properties of synthesized compounds we have determined the crystal structures of two 5-arylidene-rhodanine derivatives: 5(Z)-(4'-benzyloxy-benzylidene)-rhodanine-3-propionic acid (**D1**) and 5(Z)-(4'-phenyl-benzylidene)-rhodanine-3-propionic acid (**D2**).

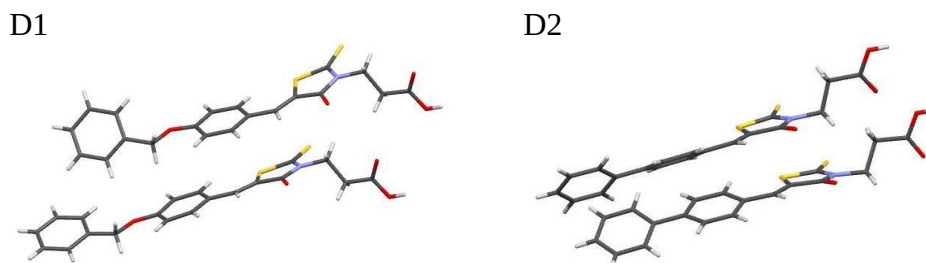


Fig. 1 An overview of the asymmetric unit of D1 and D2

Both tested derivatives crystallize in triclinic centrosymmetrical system with two molecules in the asymmetric unit (Fig. 1). The differences between the two molecules are observed mainly in mutual orientation of aromatic rings. The crystal packing is dominated by O-H...O intermolecular hydrogen bonds between the carboxyl groups. This type of interactions leads to the formation of dimers.

References

- [1] X. Ge, B. Wakim, D.S. Sem *J Med Chem* **51** (2009) 4571.
- [2] K. Chauhan, M. Sharma, et al. *MedChemComm* **3**(9) (2012) 1104.
- [3] W. Singo, Y. Wang, et al. *J Med Chem* **57** (2014) 5693.
- [4] T. Strittmatter, A. Brockmann, et al. *Chem. Biol.* **9** (2014) 282.
- [5] R. Dayam, T. Sanchez, et al. *J Med Chem* **48** (2005) 111.

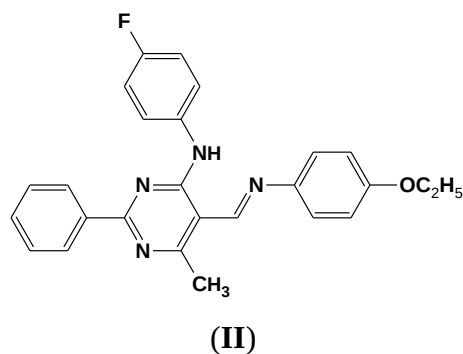
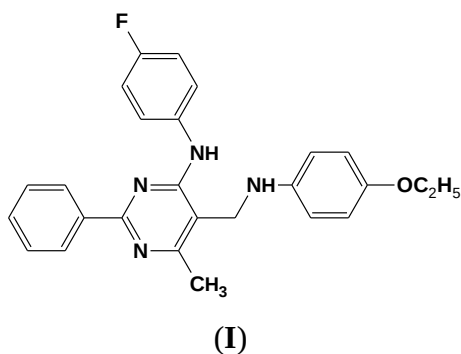
**CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF
5-[[(4-ETHOXYPHENYL)AMINO]METHYL]-N-(4-
FLUOROPHENYL)-6-METHYL-2-PHENYLPYRIMIDIN-4-
AMINE AND ITS IMINE DERIVATIVE**

Iwona Bryndal¹, Jadwiga Lorenc¹, Wojciech Sąsiadek¹, Jerzy Cieplik²

¹*Department of Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Food Technology,
Faculty of Engineering and Economics, Wrocław University of Economics, 118/120
Komandorska, 53-345 Wrocław, Poland*

²*Department of Organic Chemistry, Wrocław Medical University, 211 Borowska,
50-556 Wrocław, Poland.*

The pyrimidine core attracts attention as natural product and pharmacologically active compounds and is intensively studied due to its wide applications in organic syntheses and use as bioactive agents in pharmaceuticals [1-2]. The present paper is a continuation of our earlier works about the synthesis, biological activity and structural studies of 6-methyl-2-phenyl-5-substituted pyrimidine derivatives [3-5].



The synthesis of 5-[[(4-ethoxyphenyl)amino]methyl]-N-(4-fluorophenyl)-6-methyl-2-phenylpyrimidin-4-amine (**I**) and its imine derivative (**II**) were performed. X-ray for the single crystal, FT-IR and FT-Raman spectra have been measured and discussed in terms of quantum chemical DFT calculations. **NBO** analysis were performed to identify and confirm the presence of the N-H...N intramolecular hydrogen bonds. The density functional B3LYP method with 6-311++G(d,p) basis set was used to calculate the properties of the title compounds. A combination of theoretical and experimental methods provides quantitative information about the geometries of molecules, the nature and strength of hydrogen bonds.

References

- [1] R. Dua, S. Shrivastava, S.K. Sonwane, S.K. Srivastava, *Adv. Biol. Res.* **5** (2011) 120.
- [2] J. Podlewski, A. Chwalibogowska-Podlowska, *Leki współczesnej terapii*, wyd. XVI, Split Trading Sp. z o. o., Warszawa 2003.
- [3] J. Cieplik, J. Pluta, I. Bryndal, T. Lis, *Acta Cryst.*, **C62** (2006) o259.
- [4] J. Cieplik, M. Stolarczyk, J. Pluta, O. Gubrynowicz, I. Bryndal, T. Lis, M. Mikulewicz, *Acta Poloniae Pharmaceutica*, **72** (2015) 53.
- [5] W. Sąsiadek, I. Bryndal, J. Lorenc, M. Ptak, J. Cieplik, M. Stolarczyk, T. Lis, J. Hanuza, *Arab. J. Chem.*, In press (doi:10.1016/j.arabjc.2016.03.004).

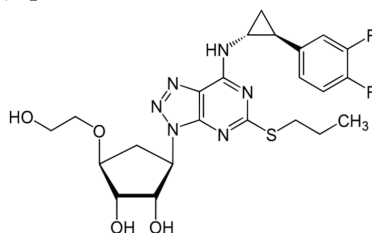
X-RAY AND DFT STUDY OF A NEW ANTIPLATELET DRUG TICAGRELOR

J. Bojarska,¹ A. Olczak,¹ M. Remko,² A. Fruziński¹

¹*Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka,
Żeromskiego 116, 90-924 Łódź,*

²*Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University
in Bratislava, Odbojárov 10, SK-832 32 Bratislava, Slovakia.*

Ticagrelor, 1*S*, 2*S*, 3*R*, 5*S*-3-[7-[(1*R*, 2*S*)-2-(3,4-difluorophenyl) cyclopropyl] amino]-5-(propylthio)-3*H*-[1,2,3]triazolo[4,5-*d*]pyrimidin-3-yl]-5-(2-hydroxyethoxy) cyclopentane-1,2-diol, is a new antiplatelet drug, the first per-orally bioavailable, a reversible and direct-acting, selective P2Y₁₂-receptor antagonist, which blocks adenine diphosphate (ADP). It is indicated in the treatment of cardiovascular diseases and acute coronary syndromes (ACS). Recommended treatment for ACS to reduce the rate of recurrent ischaemic events and stent thrombosis is dual antiplatelet treatment with aspirin and a thienopyridines, such as: clopidogrel and prasugrel, which are oral prodrugs that need to be converted to active metabolites to irreversibly bind to the P2Y₁₂ receptor. Ticagrelor has faster, greater and more pronounced platelet inhibition than popular clopidogrel and does not require metabolic activation for pharmacodynamic activity [1,2].



This work presents the first crystal and electronic structure investigation of this new agent.

Ticagrelor crystallizes in the orthorhombic, Sohnke space group $P2_12_12$ with cell parameters $a = 22.1281(3)$, $b = 32.7856(5)$, $c = 13.4208(2)$ Å. The crystallographic asymmetric unit consists of four independent ticagrelor molecules, which adopt different conformations. Distinct H-bonding patterns based on O-H $\cdots$ O, O-H $\cdots$ N, C-H $\cdots$ O, C-H $\cdots$ F and also C-H $\cdots$ N and C-H $\cdots$ S, $\pi\cdots\pi$ and C-H $\cdots\pi$ intermolecular interactions are observed.

The geometry optimization calculations were carried out using density functional theory (DFT) and the hybrid B3LYP functional, which describes the molecular structure of organic compounds with high accuracy [3]. We also applied the B97D functional including dispersion terms designed for accurate evaluation of vdW complexes. Harmonic vibrational frequencies calculations of the optimized conformers computed at both levels of theory confirmed that all of them are minima (zero number of imaginary frequencies). In the solid state conformation of ticagrelor the possible packing effects may especially influence the torsional angles of free rotating groups and to a lower extent bond angles. Briefly speaking, the solid state structure of ticagrelor is closely related to the calculated one using the B3LYP functional. The B97D geometry, is, as

B-31

regards of mutual steric arrangement of the triazolopyrimidine scaffold, cyclopentanediol and cyclopropyl-difluorophenyl substituents slightly different. The effect of solvent on the gas-phase conformation didn't show any appreciable change in computed structure of mostly hydrophobic cyclopropyl-difluorophenyl and propylthio substituents of ticagrelor. On the other hand, the geometry of cyclopentanediol moiety carrying polar oxygen substituents is changing.

References

- [1] G. Hollopeter, H.M. Jantzen, D. Vincent, et al., *Nature* 409 (2001) 202-207.
- [2] R.T. Dorsam, S.P. Kunapuli, *J. Clin. Invest.* 113 (2004) 340-5.
- [3] M. Swart, J.G. Snijders, *Theor. Chem. Acc.*, 110 (2003) 34-4.

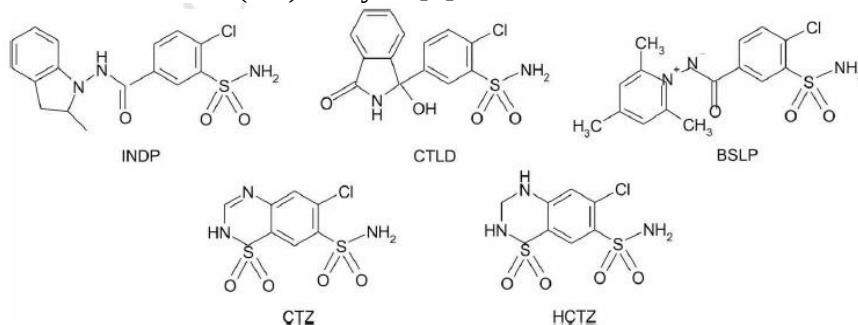
A COMPARATIVE INSIGHT INTO THE INTERACTIONS IN THE MOST IMPORTANT DIURETICS CRYSTALS

J. Bojarska, M. Szczesio

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

The most important diuretic thiazide derivatives, such as: chlorothiazide (CTZ), hydrochlorothiazide (HCTZ), indapamide (INDP), chlorthalidone (CTLD) and besulpamide (BSLP), presented in Scheme 1, are widely used in antihypertensive combination therapy, that significantly reduced cardiovascular disease [1-2]. In the literature CTLD has often been contrasted with HCTZ, the former exhibits a longer and stronger pharmaceutical effect of CTLD over HCTZ [3]. Recent pharmaceutical study [4] revealed some favorable factors that indicate greater usefulness of INDP than CTLD.

The main objective of this work is the elucidation the relationship between the molecular structures of *o*-chlorobenzenesulfonamide backbone, founded in those diuretic drugs, with different modifications (various functional groups) and investigation of possibilities for strong and weak intermolecular interactions in the solid state using Hirshfeld surface (HS) analysis [5].



Scheme: Diuretics thiazide derivatives analyzed in this work.

The 3D HS maps, and associated decomposed 2D fingerprint plots, have been allowed for a detailed qualitative and quantitative comparative identification of diverse interactions, the strong acting in conjunction with weak hydrogen bonds, including classical, non-classical and π -based intermolecular interactions in analyzed diuretic crystals. It revealed also effects of different functional groups on the solid-state behavior in view of intercontacts. H $\cdots$ H, O $\cdots$ H/H $\cdots$ O and C $\cdots$ H/H $\cdots$ C contacts play an influential role contributing to about 80% of the HS areas in this class of compounds. Analysis confirms that $\pi\cdots\pi$ stacking contacts play meaningful role in the molecular conformation, especially in the INDP.

This systematic classification of intercontacts offers considerable potential and some new outlook into crystal engineering of thiazide derivatives APIs through some kind of control over the behavior of these systems in the solid state, which can be useful to design new compounds comprising a *o*-chlorobenzenesulfonamide core modified different types of substituents.

References

- [1] Y. Uehara, H. Shirahase, T. Nagata, T. Ishimitsu, S. Morishita, S. Osumi, H. Matsuoka, T. Sugimoto, *Hypertension* 15(2) (1990) 216-224.
- [2] R.F. Greger, H. Knauf, E. Mutschler, *Diuretics* (2012) Springer.
- [3] P. Ghugare, V. Dongre, P. Karmuse, R. Rana, D. Singh, A. Kumar, Z. Filmwala, *J. of Pharm. & Biomed. Anal.* 51(3) (2010) 532-540.
- [4] L.M. Rus, I. Tomuta, C. Iuga, C. Maier, I. Kacso, G. Borodi, I. Bratu, M. Bojita, *Farmacia* 60(1) (2012) 92-101.
- [5] M.A. Spackman, J.J. McKinnon, *CrystEngComm* 4 (2002) 378.

ALL ABOUT TETRAIODIDES

Anita M. Grześkiewicz, M. Kubicki*Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Umultowska 89b 61-614 Poznań*

Polyiodides are widely occurring compounds, characterized by great structural diversity. In the CSD database has been deposited more than 1200 polyiodide structures, of which only several contain discrete tetraiodide moiety (I_4^{2-}).

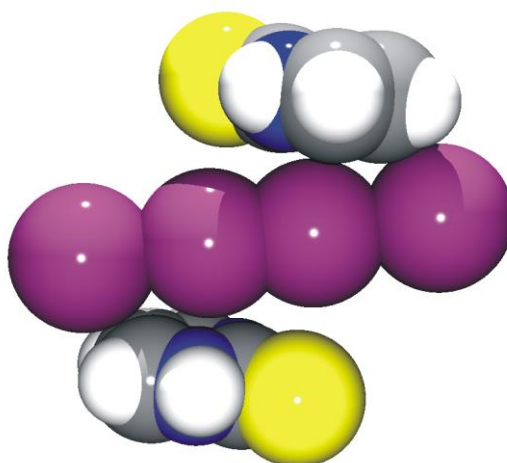


Figure 1. The tetraiodide anion

The I_4^{2-} dianion was found to be unstable therefore it is not surprising that in most cases it has to be stabilized by intermolecular interactions [1,2].

In our previous study we have obtained three structures with tetraiodide anions and certain organic cations of 2-mercaptopyrimidine, 3,4,5,6-tetrahydro-pyrimidine disulfide[3] and thiurea disulfide [4]. In each case, the anion is stabilized by interactions with positively charged thioamide, but the impacts on the structure of tetraiodide were different. This inspired us to expand this research on all crystallographically characterized structures containing tetraiodide anion, and to look closer at this interesting chemical individual. As a result, we hope to find factors affecting the magnitude of the charge transfer in these adducts.

Literatura

- [1] L. J. Sæthre, O. Gropen, J. Sletten, *J. Acta Chem. Scan.*, (1988), A42, 16-26
- [2] G. Manca, A. Ienco, C. Mealli *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12 (4), pp 1762–1771
- [3] A.M. Owczarzak, M. Kubicki, N. Kourkoumelis, S.K. Hadjikakou, *RSC Adv.*(2012), 2, 2856-2867
- [4] M. Biesiada, N. Kourkoumelis, M. Kubicki, A. M. Owczarzak, V. Balas, S. K. Hadjikakou, *Dalton Trans.*, 2014,43, 4790-4806

VARIETY OF CRYSTAL STRUCTURES OF 4,6-DIMETHYL-2-PYRIMIDO(THIO)NIUM SALTS WITH OXYANIONS

Damian Rosiak, Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki

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

It is well known that 1,3-dicarbonyl compounds condense with (thio)ureas to give 2-pyrimido(thio)nes [1]. By mixing acetylacetone, (thio)urea and oxoacid in acetone we have obtained series of 4,6-dimethyl-2-pyrimido(thio)onium salts (Fig. 1).

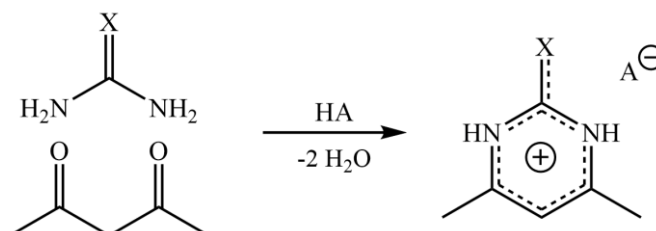


Fig. 1. Synthesis scheme, where $X = \{O, S\}$; $A = \{ClO_4^-, SO_4^{2-}, HSO_4^-, NO_3^-\}$.

When we used sulfuric acid we have obtained several different compounds. Reaction with concentrated acid yields hydrogen sulfate salt. When acid was diluted different sulfates were obtained. Some examples are shown in Fig. 2.

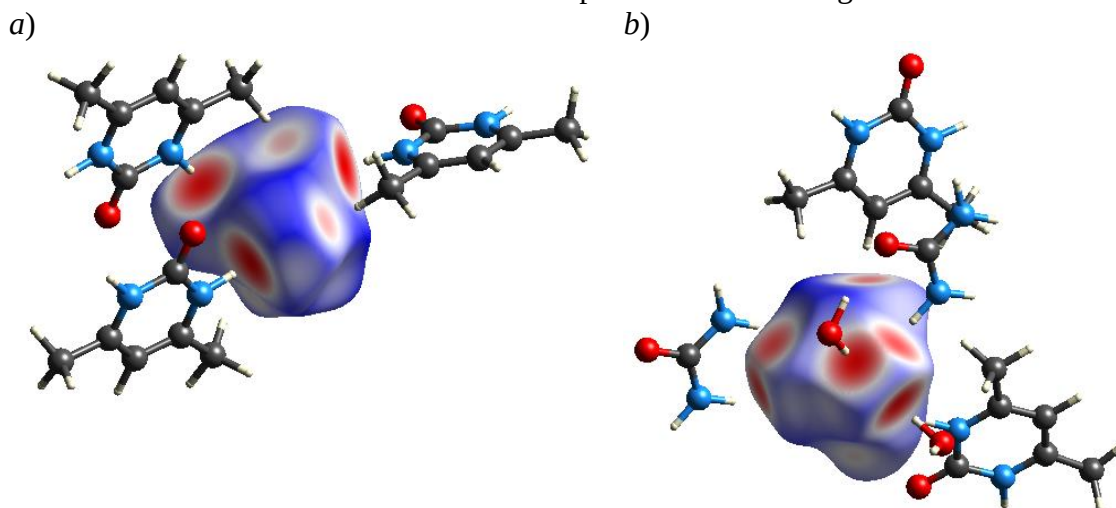


Fig. 2. Differences in the environment of the SO_4^{2-} anion present in structures of *a*) anhydrous and *b*) hydrated 4,6-dimethyl-2-pyrimidonium sulfates presented with the Hirshfeld Surface [2].

References

- [1] W. J. Hale, *J. Am. Chem. Soc.* **36** (1914) 104.
- [2] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, Crystal Explorer ver. 3.1, University of Western Australia, Perth, Australia, 2013

DIVERSITY IN THE CRYSTAL STRUCTURES OF 4,6-DIMETHYL-2-PYRIMIDO(THIO)NIUM SALTS WITH CARBOXYLATE ANIONS

Damian Rosiak, Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki

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

Series of 4,6-dimethyl-2-pyrimido(thio)onium salts with several carboxylate anions (i.e. HCOO^- , CH_3COO^- , CF_3COO^- , and CCl_3COO^-) were prepared by the reaction of (thio)urea with acetylacetone and relevant acid in acetone.

Presented structures exhibit different hydrogen bond motifs (chains, rings or layers). Some examples are shown in Fig. 1. In the case of the crystals of 4,6-dimethyl-2-pyrimidonium salts that form layers the luminescent properties were observed. However, no luminescence was noted in the case of sulfur derivatives.

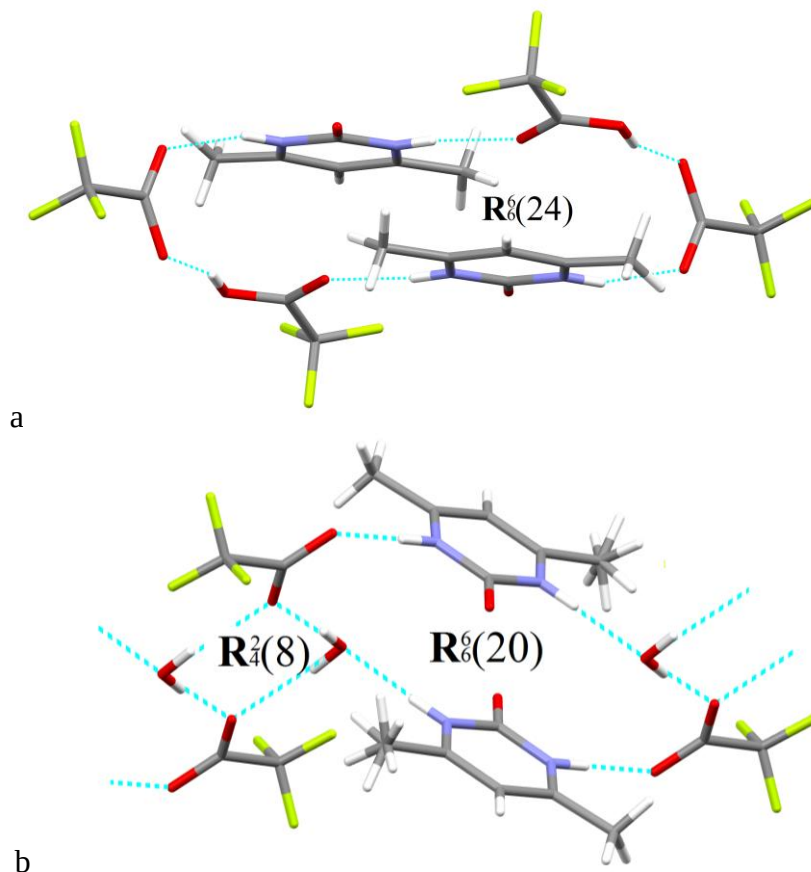


Fig. 1. Differences in hydrogen bond patterns in the structures of compounds obtained by the reaction of urea, acetylacetone and trifluoroacetic acid: a) $R_6^6(24)$ rings, b) $C(10)R_6^6(20)$ chains of rings [1].

References

- [1] M. C. Etter, *Acc. Chem. Res.* **23** (1990) 120.

LAYERED STRUCTURES, HYDROGEN BOND PATTERNS AND PROPERTIES OF 4,6-DIMETHYL-2-PYRIMIDO(THIO)NIUM SALTS WITH HALIDE ANIONS

Damian Rosiak, Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki

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

4,6-Dimethyl-2-pyrimido(thio)onium salts were synthesized by the reaction of (thio)urea, acetylacetone and hydrogen halide in acetone at room temperature (in contrast to [1]). Crystals of the compounds were obtained by slow evaporation of the solvent from mixtures after reaction. Single-crystal X-ray diffraction analysis has shown that these compounds form layered structures (Fig. 1). Moreover, in the case of urea derivatives luminescent properties have been observed.

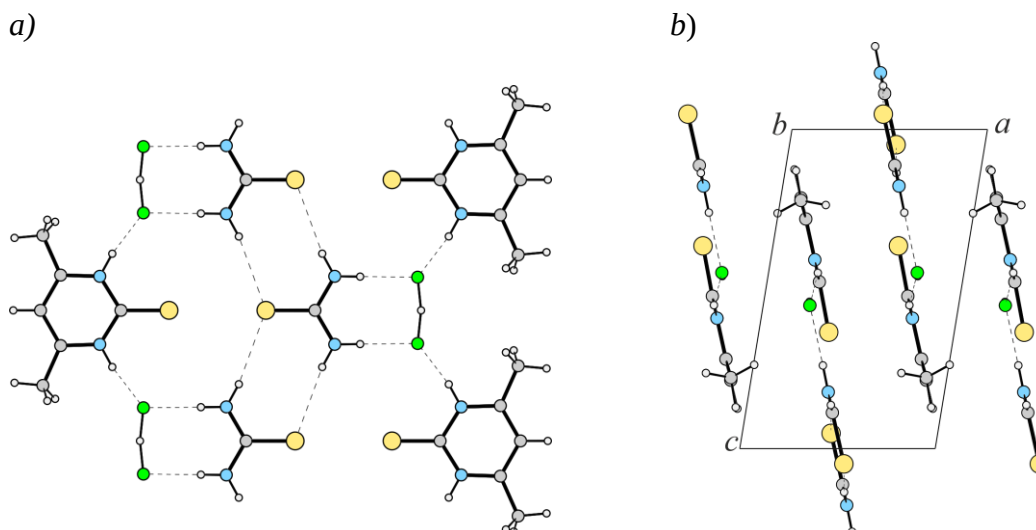


Fig. 1. Layered structure of 4,6-dimethyl-2-pyrimidothionium co-crystal with thiourea and bifluoride.
a) single layer viewed along the *a* axis, b) view along the *b* axis.

Obtained compounds exhibit similar hydrogen bond patterns that involves the anions. In all structures there are charge assisted $N^+-H\cdots X^-$ hydrogen bonds that build up straight or zig-zag chains as well as weaker $C-H\cdots X^-$ interactions. Moot interactions of the halide anions with the aromatic rings can also be considered to exist. Structures of these compounds will be compared to already known chlorides [1-3].

References

- [1] W. S. Lee, S. J. Rettig, R. Stewart, J. Trotter, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 1194.
- [2] L. P. Battaglia, B. A. Corradi, R. Battistuzzi, T. Manfredini, *Inorg. Chim. Acta*, **121** (1986) 131.
- [3] S. Seth, A. K. Das, T. C. W. Mak, *Acta Cryst. C* **52** (1996) 910.

STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF TWO KEY INTERMEDIATES AND THE IMPURITY IN THE NEW SYNTHESIS ROUTE OF VITAMIN MK-7

Marta Łaszcz, Kinga Trzcińska

Pharmaceutical Research Institute, 8 Street Rydygiera, 01 - 793 Warsaw

Vitamin K₂ homologues are called menaquinones (MK). Product of fermented soybean in the presence of Gram-positive bacterium *Bacillus subtilis* is rich in menaquinones, especially in MK-7. Epidemiological studies proved that vitamin K, especially MK-7, acts effectively in the treatment of osteoporosis and cardiovascular diseases. The risk of break bones and arteriosclerosis is much less if vitamin K is added for nutritional purposes in foods. It has been also shown that vitamin MK-7 inhibits apoptosis in cancer cells. In addition, vitamin K plays an important role in the limitation of impairment of neuron functions and decline of cognitive brain functions after stroke. It modulates synthesis of sphingolipids and is proposed to be used in the prophylaxis of Alzheimer's disease [1, 2].

In this work we identified two key intermediates M5 and M6 as well as the impurity M3b in the new synthesis route of vitamin MK-7 [3]. These structures were determined by single crystal X-ray diffraction analyses. The crystallization of these compounds was carried out by diffusion crystallization. These intermediates are also characterized by structural (XRPD), spectroscopic (IR and Raman) methods.

Acknowledgements

Single crystal X-ray measurements were accomplished at the Structural Research Lab of the Chemistry Department, Warsaw University, Poland, established with the financial support from the European Regional Development Fund in the Sectoral Operational Programme "Improvement of the Competitiveness of Enterprises, years 2004-2006" Project no: WKP_1/1.4.3./1/2004/72/72/165/2005/U.

References

- [1] Kosińska J., i inni, *Medycyna Rodzinna* 2/2008, s. 48-60
- [2] EFSA Panel on Dietetic Products, Nutrition and Allergies (NDA), Scientific Opinion on the substantiation of a health claim related to vitamin K₂ and contribution to the normal function of the heart and blood vessels (ID 125, further assessment) pursuant to Article 13(1) of Regulation (EC) No 1924/2006, *EFSA Journal* 2012;10(6):2714.;
- [3] WO 2014/058330 A2; Process for preparation of MK-7 type of vitamin K₂, K. Krajewski, A. Kutner, J. Dzikowska, R. Gutowska, M. Napiórkowski, J. Winiarski, M. Kubiszewski, Ł. Jedynek, J. Morzycki, St. Witkowski, A. Baj, P. Wałęjko

WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE KRYSZTAŁU TRIFLUOROMETANOSULFONIANU β -ALANINY

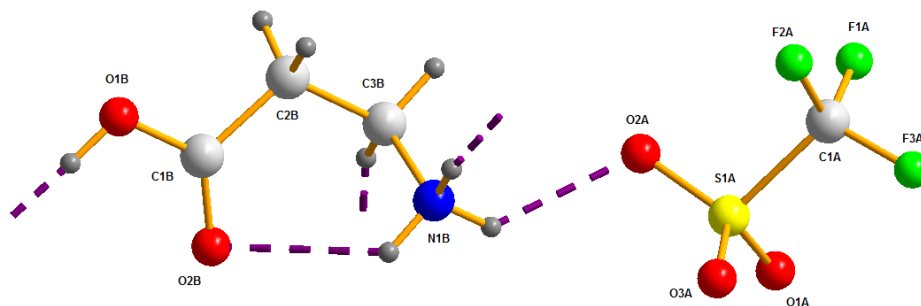
Łukasz Wołoszyn, Maria M. Ilczyszyn

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

Celem niniejszej pracy była charakterystyka strukturalna i spektroskopowa kryształu trifluorometanosulfonianu β -alaniny (β -AlaOTf).

Trifluorometanosulfonian β -alaniny krystalizuje w temperaturze pokojowej w układzie trójskośnym, typ grupy przestrzennej $P\bar{1}$. W jednostce asymetrycznej znajduje się kation β -alaninowy oraz anion trifluorometanosulfonianowy ($Z=2$), Rys. 1. W strukturze badanego kryształu występują trzy typy wiązań wodorowych:

- średnio silne wiązanie O-H $\cdots$ O (2.673(2) Å) łączące kationy w dimery cykliczne o symetrii C_i ;
- średnio silne wiązania N-H $\cdots$ O (2.8-2.9 Å): wewnątrzcząsteczkowe między grupą aminową i tlenem grupy karboksylowej cząsteczki β -alaniny oraz międzycząsteczkowe łączące dimery cykliczne β -alaniny z anionami kwasu trifluorometanosulfonowego;
- słabe wiązanie C-H $\cdots$ O (3.38 Å).



Rys. 1. Jednostka asymetryczna kryształu β -AlaOTf.

Dimer cykliczny obecny w strukturze β -AlaOTf, ze względu na swoją symetrię i występowanie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego został sklasyfikowany, jako dimer typu A (wg klasyfikacji Fleck'a [1]).

Kryształ β -AlaOTf nie wykazuje przemian w fazie krystalicznej (badania kalorymetryczne, DSC).

Na widmach oscylacyjnych zaobserwowano występowanie sprzężenia w antyfazie (ν_{as}) i w fazie (ν_s) drgań rozciągających wiązań C=O grup karboksylowych dimeru β -alaniny. Stąd obecność na widmie IR silnego pasma drgania ν_{as} C=O (A_u) przy częstotliwości 1707 cm^{-1} , a na widmie Ramana słabego pasma drgania ν_s C=O (A_g) przy częstotliwości 1658 cm^{-1} . Ponadto na widmie w podczerwieni, w zakresie spektralnym 3400-2450 cm^{-1} , widoczne jest silne i szerokie pasmo, z maksimum przy częstotliwości ok. 3130 cm^{-1} i kilkoma submaksimami. Wkład do tego szerokiego pasma dają drgania rozciągające ν_{OH} i ν_{NH} mostków wodorowych O-H $\cdots$ O i N-H $\cdots$ O.

Literatura

- [1] M. Fleck, V. V. Ghazaryan, A. M. Petrosyan, *J. Mol. Struct.*, **1019** (2012) 91.

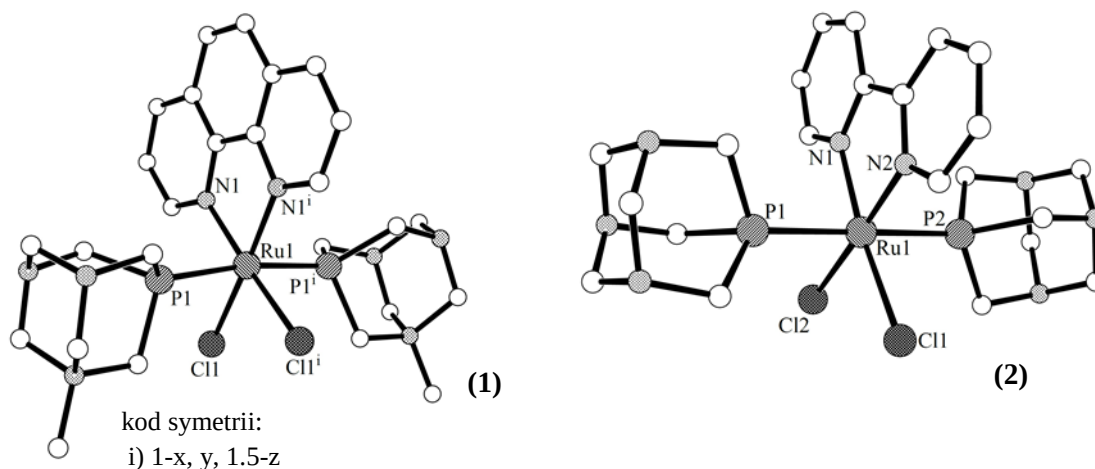
NOWE ROZPUSTCZALNE W WODZIE KOMPLEKSY RUTENU(II) Z 1,3,5-TRIAZA-7-FOSFAADAMANTANEM (PTA)

Aleksandra Wołoszyn, Anna Kwiecień, Piotr Smoleński

*Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14,
53-338 Wrocław*

Chemia koordynacyjna 1,3,5- triaza-7-fosfaadamantanu (PTA) jest w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań, głównie ze względu na jego interesujące właściwości steryczne i elektronowe oraz różnorodny sposób koordynacji z metalami. Zainteresowanie tym ligandem wynika z kilku powodów: jest stabilny zarówno na powietrzu w ciele stałym, jak i w roztworach, dobrze rozpuszczalny w polarnych rozpuszczalnikach oraz posiada dwa rodzaje atomów donorowych – azotu i fosforu, co umożliwia koordynację zarówno miękkich jak i twardych kwasów Lewisa (wg teorii HSAB). Używając pochodnej metylowej PTA w postaci związków jonowych takich jak $[mPTA]BF_4$ lub $[mPTA]I$, gdzie $[mPTA]^+$ - kation *N*-metylo-1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanu, można regulować nie tylko polarność i właściwości elektronowe, ale również właściwości steryczne otrzymanych kompleksów z metalami przejściowymi [1].

Wiele związków kompleksowych rutenu(II), posiada interesujące właściwości cytotoksyczne [2] luminescencyjne [3] oraz katalityczne [4]. Obecnie szczególne zainteresowanie zyskują związki rutenu inertne na substytucję – kompleksy z ligandami polipirydyłowymi. Początkowo badane były pod kątem wykorzystania jako znaczniki DNA, obecnie rośnie zainteresowanie w kontekście również terapii przeciwnowotworowej [5]. Wadą ligandów polipirydylowych N-N jest indukcja hydrofobowych właściwości związków kompleksowych z metalami takimi jak ruten, co ogranicza w znaczący sposób ich aktywność biologiczną. Dlatego w celu otrzymania bardziej hydrofilowych kompleksów, wprowadza się do sfery koordynacyjnej związków rutenu ligandy takiego jak PTA i jego pochodne.



Rys. 1 Otoczenie koordynacyjne Ru w związkach 1 i 2
dla przejrzystości pominięto atomy wodoru

W przedstawianej pracy zostanie opisana synteza oraz badania strukturalne dwóch nowych związków rutenu(II) **[RuCl₂(phen)(mPTA)₂](BF₄)₂ (1)** oraz **[RuCl₂(bpy)(PTA)₂] (2)** (bpy = 2,2'-bipirydyna; phen = 1,10-fenantrolina). Związki zostały scharakteryzowane technikami analitycznymi – spektroskopią IR, ¹H i ³¹P{¹H}NMR oraz spektrometrią mas.

Literatura

- [1] A. D. Phillips, L. Gonsalvi, A. Romerosa, F. Vizza, M. Peruzzini, *Coord. Chem. Rev.* (2004), **248**, 955 ; J. Bravo , J. Bolaño, S. Gonsalvi, M. Peruzzini, *Coord. Chem. Rev.* (2009), **254**, 555;
- [2] Y.K. Yan, M. Melchart, A. Habtemarian, P.J. Sadler, *Chem. Commun.* (2005), 4764;
- [3] L. Hammarström, O. Johansson, *Coord. Chem. Rev.* **254**, (2010), 2546;
- [4] C.S. Allardyce, P.J. Dyson, *Platinum Met. Rev.*, (2001), **45**, 62;
- [5] O. Mazuryk, F. Suzenet , C. Kieda, M. Brindell, *Inorg. Biochem.* (2014), **134**, 83-91.

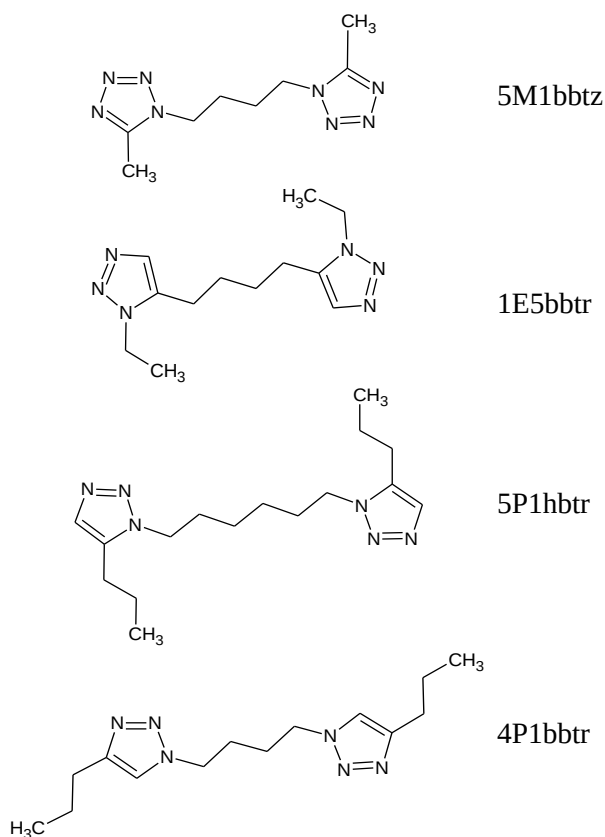
STRUKTURY KRystaliczne DIPodstawionych 1,2,3- TRIAZOli ORAZ TETRAZOli JAKO SKŁADNIKÓW BUDULCOWYCH POLIMERYCZNYCH UKŁADÓW SPIN CROSSOVER

Dominika Rokosz,¹ Maria Książek,² Joachim Kusz,² Robert Bronisz,¹ Agnieszka Dreczko,¹ Miłosz Siczek,¹ Marek Weselski¹

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

²*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

1-podstawione tetrazole koordynują monodentnie tworząc z jonami metali 3d kompleksy oktaedryczne o jednorodnym sześciopodstawionym otoczeniu atomu centralnego. Także 1-podstawione-1,2,3-triazole zdolne są do tworzenia kompleksów, w których pierwszą sferę koordynacyjną tworzy sześć pierścieni skoordynowanych poprzez atomy azotu N3. Interesujące właściwości wykazują połączenia N-podstawionych tetrazoli i 1,2,3-triazoli z Fe(II), albowiem obniżenie temperatury, przyłożenie ciśnienia, jak również naświetlenie próbki światłem o odpowiedniej długości fali może doprowadzić do zmiany stanu spinowego jonu Fe(II) [1]. Prowadzone przez nas badania wykazały, że 1,2,3-triazole łatwo tworzą kompleksy heteroleptyczne, w których pierwsza sfera koordynacyjna zbudowana jest z czterech pierścieni 1,2,3-triazolu oraz dwóch cząsteczek nitryli [2]. Układy heteroleptyczne także wykazują zjawisko przemiany spinowej. Niestety liczba prostych 1,ω-di(azolylo)alkanów jest bardzo ograniczona. Dlatego też w celu poszerzenia biblioteki ligandów mostkujących, odpowiednich do konstruowania polimerów koordynacyjnych, postanowiliśmy zmodyfikować pierścienie azolowe poprzez wprowadzenie drugiego podstawnika. Aby zwiększyć liczbę możliwych kombinacji wykorzystaliśmy także możliwość zamiany atomu węgla na atom azotu jako miejsca spinania pierścieni łącznikiem alkilowym. Na posterze zostaną przedstawione struktury krystaliczne wybranych ligandów zawierających dipodstawione pierścienie tetrazolu oraz 1,2,3-triazolu (Schemat 1).



Schemat 1

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy
Nr DEC-2014/15/B/ST5/04771

Literatura

- [1] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024-2054.
- [2] A. Białońska, R. Bronisz, Ł. Baranowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 720-724.

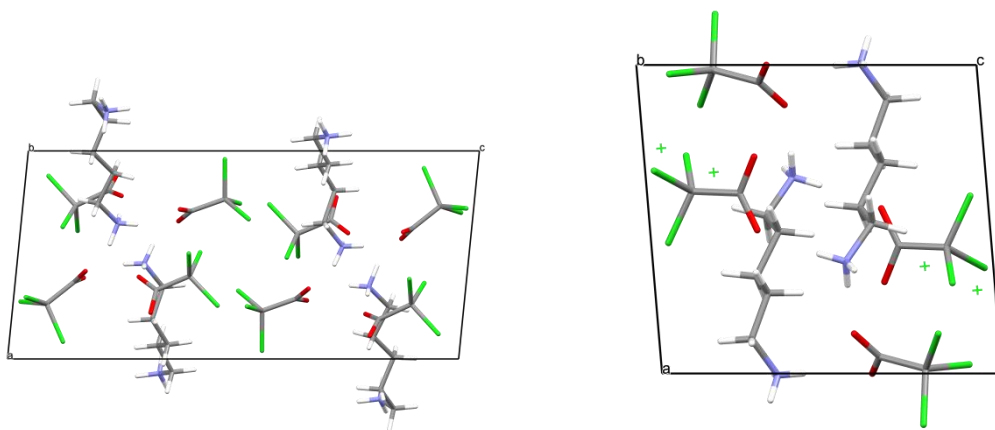
STRUKTURALNE PRZEJŚCIE FAZOWE W TRICHLOROOCETANIE KADAWERYNY

Agata Owczarzak, Maciej Kubicki

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland

e-mail: agataowczarzak@gmail.com

Kadaweryna (pentano-1,5-diamina) jest poliaminą biogenną należącą do grupy alifatycznych α,ω -diaminoalkanów. Poliaminy są niezbędne w wielu procesach biologicznych, m.in. w syntezie DNA, podziale komórek, stabilizacji struktury kwasów nukleinowych¹. W naturze kadaweryna występuje w rozkładających się zwłokach, stąd często nazywana jest „trupim jadem”. W trakcie sesji posterowej zostanie zaprezentowana analiza strukturalna trichlorooctanu pentano-1,5-diaminy ze szczególnym uwzględnieniem opisu przemian fazowych w otrzymanych kryształach. Przeprowadzone badania w zakresie temperaturowym 100 – 295 K, pozwoliły zaobserwować dwa przejścia fazowe. Pierwsze z nich w temperaturze ok $120\pm 10^\circ$ K i kolejne w temperaturze $190\pm 10^\circ$ K. Wszystkie fazy krystalizują w grupie przestrzennej $P\bar{1}$, różnią się jednak parametrami komórki elementarnej. W temperaturze pokojowej w części asymetrycznej komórki elementarnej znajduje się jedna cząsteczka diaminy o konformacji g⁺ttt, w pozostałych fazach w części asymetrycznej obecne są dwa kationy kadaweryny o konformacjach: g⁺ttt i tggt. Kolejnym elementem odróżniającym różne fazy jest występowanie nieporządku w zakresie temperatur $293-120\pm 10^\circ$, atomy chloru jednego z trichlorooctanu zajmują dwie pozycje obsadzone niemal w 50 % każda. Obniżenie temperatury poniżej tego zakresu prowadzi do uporządkowania cząsteczek. Ze względu na bogatą sieć słabych oddziaływań przeprowadzono analizę wiązań wodorowych i halogenowych, które determinują upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej.



Ryc.1 Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej trichlorooctanu kadaweryny w temperaturze 100K(po lewej) i w 295K(po prawej).

Literatura

- [1] I.P Pospieszna –Markiewicz, W. Radecka-Paryzek, M. Kubicki, Acta Cryst. (2006) C62, 399-401

BADANIA STRUKTURALNE SOLI GĄBKİ PROTONOWEJ TYPU DMAN Z WYBRANYMI KWASAMI ORGANICZNYMI I NIEORGANICZNYMI

Olga Adamczak,¹ Eugeniusz Grech,² Elżbieta Bartoszak-Adamska¹

¹*Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań*

²*Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Zachodniopomorski Uniwersytet
Techniczny, Szczecin*

Gąbki protonowe^[1] to grupa związków, do której zaliczamy substancje charakteryzujące się dużą zasadowością i niewielkim charakterem nukleofilowym. Głównie są to aminy aromatyczne. Molekuły te posiadają dwa atomy azotu, których wolne pary elektronowe są bardzo dobrymi akceptorami protonów. W związku z tym chętnie tworzą one układy, których konstrukcja oparta jest na wiązaniach wodorowych typu $N^+-H...N$ ^[2].

Pierwszym zbadanym i opisanym związkiem z tej grupy był 1,8-diaminonaftalen (DAN). W 1968 r. Alder i współpracownicy stwierdzili, że chociaż związek ten wykazuje zasadowość charakterystyczną dla amin aromatycznych, to jego kolejne N-metylacje powodują znaczny wzrost zasadowości^[3]. Okazało się, że 1,8-bis(dimetyloamino)naftalen (DMAN) wykazuje 10 milionów razy większą zasadowość niż anilina. Przeprowadzono więc szereg badań w celu ustalenia przyczyny tego efektu oraz znalezienia innych związków o podobnych właściwościach.

Owocem wieloletniej pracy kilka zespołów badawczych jest bogaty zbiór danych krystalograficznych zdeponowanych w CSD.

Przeprowadzone przez nas ostatnio badania strukturalne soli DMAN z kwasem 1,2,3-trikarboksypropanowym oraz z kwasem chlorowodorowym pozwoliły nie tylko poznać symetrię i geometrię wiązań wodorowych $N^+-H...N$, ale również skłoniły do zastanowienia się nad tym, jaką rolę pełnią cząsteczki wody w stabilizacji struktury krystalicznej soli gąbek protonowych z kwasami organicznymi i nieorganicznymi.

Literatura

- [1] Trademark of Aldrich Chemicals Co., Milwaukee, WI, USA.
- [2] F. Hibbert and K.P.P. Hunte, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, (1983) 1895.
- [3] R.W. Alder, P.S. Bowman, W.R.S. Steele and D.R. Winterman, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1968) 723.

STRUKTURA KRystaliczna I WIDMA WIĄZANIA WODOROWEGO W ZAKRESIE PODCZERWIENI TIOFORMANILIDU

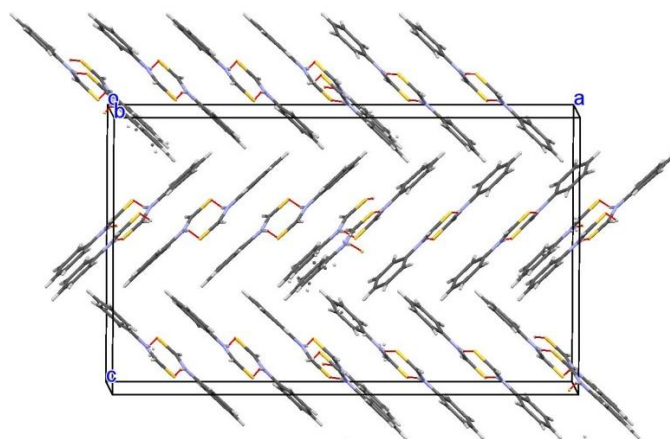
Edyta Turek,¹ Wioleta Śmiszek-Lindert,² Maria Książek,³ Joachim Kusz³

¹ *Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice*

² *Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego, Oddział Zamiejscowy
w Katowicach, Al. W. Korfantego 193A, 40-157 Katowice*

³ *Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

Wiązanie wodorowe jest specyficznym oddziaływaniem bliskiego zasięgu. Złożona natura wiązania wodorowego nie jest jeszcze w pełni poznana, a badania nad różnym jego aspektami nadal trwają. Widma wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni dostarczają cennych informacji na temat charakteru oddziaływań między mostkami wodorowymi w stanie wzbudzonym. Istnieją dwa konkurencyjne mechanizmy sprzężenia ekscytonowego decydujące o efektach spektralnych takich jak np. efekty polaryzacyjne czy efekty temperaturowe. Pierwszy z mechanizmów to oddziaływanie typu *side-to-side* przenoszone poprzez przestrzeń, a drugi to oddziaływanie typu *tail-to-head* przenoszone przez łatwo polaryzowane elektrony π [1]. Istotną rolę w interpretacji widm wiązania wodorowego w zakresie podczerwieni odgrywa struktura krystaliczna. Dlatego też w celu zrozumienia natury oddziaływań mostków wodorowych występujących w kryształach tioformanilidu wyznaczono strukturę krystaliczną w temperaturze 100 K. Związek ten krystalizuje w układzie ortorombowym w grupie przestrzennej $Pca2_1$ o parametrach komórki elementarnej $a = 29.2120(8) \text{ \AA}$, $b = 7.9091(2) \text{ \AA}$, $c = 17.4719(4) \text{ \AA}$, $V = 4036.72(18) \text{ \AA}^3$, $Z = 24$, $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$. Tioformanilid tworzy w dużej mierze cykliczne dimery wiązań wodorowych typu $N-H \cdots S$, choć tworzą się także obok nich łańcuchy wiązań wodorowych. Związek ten charakteryzuje się też nieuporządkowaniem w swej strukturze, przez niewielką zmianę ułożenia niektórych cząsteczek zmienia się typ ich połączenia. Raz cząsteczki asocjują tworząc dimery, a innym razem mogą tworzyć łańcuchy wiązań wodorowych [2].



Rys. 1. Trójwymiarowa projekcja komórki elementarnej tioformanilidu.

Literatura

- [1] H. T. Flakus, N. Rekik, A. Jarczyk, *J. Phys. Chem. A*, 116 (2012) 2117-2130.
- [2] Dane krystalograficzne zostały zamieszczone w bazie danych *Cambridge Crystallographic Data Center* pod numerem CCDC-1483461.

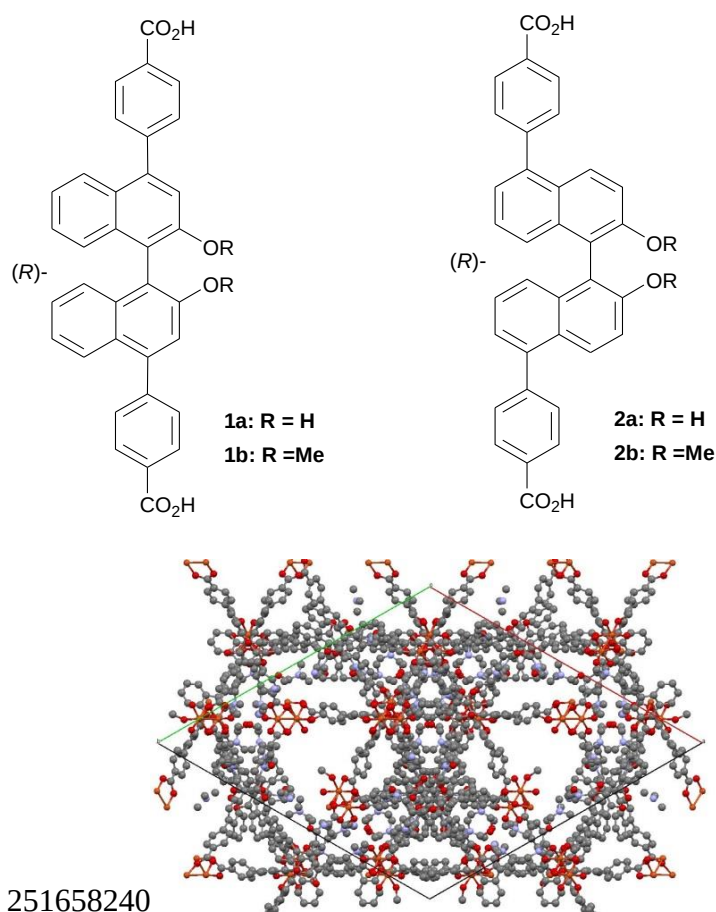
ZASTOSOWANIE CHIRALNYCH STRUKTUR TYPU MOF DO ROZDZIAŁU RACEMICZNYCH SULFOTLENKÓW METODAMI HPLC – STRUKTURA A STEREOSELEKTYWNOŚĆ

Koichi Tanaka,¹ Shohei Nagase,¹ Keita Yoshimura,¹ Maja Morawiak,²
Michał Wierzbicki,² Zofia Urbanczyk-Lipkowska²

¹ Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan.

² Instytut Chemii Organicznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Porowate materiały metaloorganiczne typu MOF cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na liczne możliwości zastosowań, np. w katalizie asymetrycznej [1], jako sensory, czy do przechowywania gazów [2]. Dzięki ich dobrze zdefiniowanej porowatej strukturze w fazie stałej, chemicznej i termicznej stabilności oraz możliwości selektywnej adsorpcji ostatnio stały się przedmiotem kilku badań nad zastosowaniem ich, jako wypełniacze chiralnych kolumn chromatograficznych w metodach wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC).



Rys. 1. Struktura chemiczna ligandów (R)-1a lub (R)-1b oraz struktura kryształu (R)-MOF-1a, który zaadsorbowany na silikazelu wykazywał właściwości chiralnego rozdzielania racemicznych sulfotlenków.

W komunikacie pokażemy różnice struktur krystalograficznych dwóch połączeń metaloorganicznych: (R)-MOF-**1a** oraz (R)-MOF-**1b** otrzymywanych w warunkach solwotermalnych z chiralnych organicznych łączników (R)-**1a** lub (R)-**1b** (Rys. 1) oraz $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w mieszaninie rozpuszczalników (DMF– H_2O) w 55°C przez 4 dni.

Związki te zostały osadzone na silikażelu i użyte do napełnienia kolumn chromatograficznych zastosowanych następnie do rozdzielania 12 racemicznych sulfotlenków. W przypadku (R)-MOF-**1a** w układzie heksan/*i*-Pr (90:10), profile chromatograficzne wykazują wyraźny rozdział racematu dla większości sulfotlenków. Pomimo, że w strukturze (R)-MOF-**1b** stwierdzono 33 % domieszki ligandu (R)-**1a** rozdział enancjomerów uzyskano tylko w jednym przypadku.

Różnice w efektywności tych i innych związków, jako chiralnych selektorów do zastosowań w wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC) dyskutowane będą pod kątem różnic w ich strukturze w fazie stałej i możliwości tworzenia struktur supramolekularnych.[3]

Autorzy komunikatu dziękują za przyznanie czasu na linii pomiarowej synchrotronu PETRA III w Hamburgu.

Literatura

- [1] K. Tanaka, D. Yanamoto, K. Yoshimura, T. Anami, Z. Urbanczyk-Lipkowska, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 1291 – 1295.
- [2] K. Sumida, D. L. Rogow, J. A. Mason, T. M. McDonald, E. D. Bloch, Z. R. Herm, T. Bae, J. R. Long, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 724 – 781.
- [3] K. Tanaka, T. Muraoka, Y. Otubo, H. Takahashib & A. Ohnishi, *RSC Advances*, **2016**, 6, 21293 – 21301.

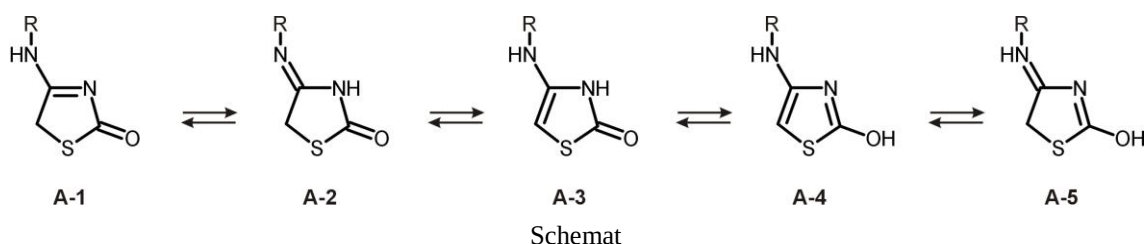
**STRUKTURA 4-AMINO-1,3-TIAZOL-2(5H)-ONU
I 4-FENYLOAMINO-1,3-TIAZOLIDYN-2-ONU W FAZIE
STAŁEJ I CIEKŁEJ - WYNIKI RENTGENOWSKIEJ ANALIZY
STRUKTURALNEJ ORAZ ANALIZ SPEKTROSKOPOWYCH**

A. Susel,¹ A. Pyrih,² I. Subtelna,² R. Lesyk,² A. Gzella¹

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

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

Niniejsza praca stanowi fragment prowadzonych przez nas na szerszą skalę badań zjawiska tautomerii protonowej, głównie aminowo-iminowej w grupie pochodnych aminotiazolidynonu. 4-Amino-1,3-tiazol-2(5H)-on i jego pochodne mogą teoretycznie występować w postaci pięciu form tautomerycznych, które schematycznie przedstawiono poniżej.



Zjawisko tautomerii protonowej odgrywa ważną rolę we współczesnej chemii organicznej, biochemii, chemii leku, farmakologii i biologii molekularnej. Dla wyjaśnienia reaktywności chemicznej oraz aktywności biologicznej określenie uprzywilejowanej formy tautomerycznej ma kluczowe znaczenie. Dlatego dziwi fakt niemal braku tego rodzaju badań w grupie pochodnych 4-amino-1,3-tiazol-2(5H)-onu.

Celem prezentowanej pracy było jednoznaczne określenie formy tautomerycznej w fazie stałej i ciekłej dwóch związków, to jest 4-amino-1,3-tiazol-2(5H)-onu oraz 4-feniloamino-1,3-tiazolidyn-2-onu. Ten ostatni pełni rolę związku referencyjnego w stosunku do pochodnych z układem feniloaminowym z podstawnikami o charakterze elektrono-donorowym i elektrono-akceptorowym w pozycji *orto*, *meta* i *para*.

Dla 4-amino-1,3-tiazol-2(5H)-onu przeprowadzono badania spektralne ¹H-NMR (w DMSO) oraz rentgenograficzne (dla fazy krystalicznej). W oparciu o wyniki analizy ¹H-NMR stwierdzono, że badany związek występuje w DMSO w formie tautomerycznej iminowej (4-imino-1,3-tiazol-2(5H)-on), zaś w oparciu o wyniki analizy rentgenograficznej, że w ciele stałym związek występuje w formie tautomerycznej aminowej (4-amino-1,3-tiazol-2(5H)-on) (Rys. 1). Ta ostatnia obserwacja pozostaje w sprzeczności z rozstrzygnięciami dokonanymi wcześniej metodą spektroskopii IR dla ciała stałego przez Valls'a i współpracowników [1]. Wymienieni autorzy przypisali bowiem badanemu związkowi dla fazy stałej formę tautomeryczną iminową.

W przypadku 4-feniloamino-1,3-tiazolidyn-2-onu zarówno analiza spektralna ¹H-NMR (w DMSO) oraz spektroskopowa IR i rentgenograficzna dla ciała stałego wykazały, że

B-45

związek występuje w obydwu fazach ciekłej i stałej w formie tautomerycznej aminowej oraz posiada konformację synperiplanarną (Rys. 2). Co więcej, obliczenia chemii kwantowej pozwoliły stwierdzić, że najbardziej stabilną jest cząsteczka posiadająca kształt płaski.

Przeprowadzone badania strukturalne spektroskopowe (^1H - i ^{13}C -NMR) oraz rentgenograficzne pozwoliły wykluczyć obecność zarówno w cieczy, jak i ciele stałym struktur tautomerycznych A-3 do A-5 (Schemat).

	Analiza ^1H - i ^{13}C -NMR	Analiza rentgenograficzna (XRD)	
	struktura tautomeryczna w DMSO	struktura tautomeryczna w kryształach	
4-amino-1,3-tiazol-2(5H)-on			
4-fenylamino-1,3-tiazolidyn-2-on			

Rysunek 2 Struktury tautomeryczne 4-amino-1,3-tiazol-2(5H)-onu i 4-fenylamino-1,3-tiazolidyn-2-onu w fazie ciekłej i stałej

Literatura

- [1] N. Vaals, V. M. Segarra, E. Alcalde, A. Marin, J. Elguero, *J. Prakt. Chem.*, **327**, 251-260 (1985).

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND LUMINESCENT PROPERTIES OF A NEW EUROPIUM(III) ORGANIC COMPLEX

Magdalena Wilk-Kozubek,¹ Joanna Cybinska^{1,2}

¹ Wrocław Research Centre EIT+, 147 Stabłowicka St., 54-066 Wrocław

² Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie St., 50-383 Wrocław

Lanthanide ions are used as optically active centres in luminescent materials which find application in a variety of display and lighting technologies. For utilization in the light industry, luminescent materials with high efficiency and stability of performance are required. In case of lanthanide ions, their direct photoexcitation is not very efficient due to their poor ability to absorb light. As a consequence they exhibit a low intensity of emission. This can be overcome by preparing compounds, in which lanthanide ions are coordinated by organic ligands. In such compounds the effective excitation is obtained by antenna effect. In this phenomenon the incident excitation is first absorbed by the chelating organic chromophore. Then the energy is transferred to the metal ion, which becomes excited and subsequently emits characteristic radiation.

In this context, a new complex of europium(III) with tetrabutylammonium benzoate (**1**), characterized by single-crystal X-ray diffraction, vibrational spectroscopy (FT-IR) and simultaneous thermal analysis (TG-DSC-MS-FTIR), will be presented. Compound **1**, [NBu₄][Eu(OOCPh)₄(H₂O)], crystallizes in the triclinic $P\bar{1}$ space group. The asymmetric unit of compound **1** contains two europium(III) cations, eight benzoate anions, two coordinated water molecules and two tetrabutylammonium cations.

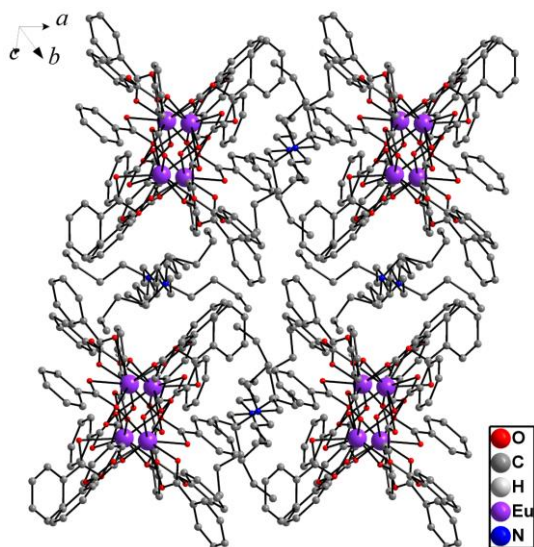


Fig. 1. A view of a three-dimensional packing arrangement of compound **1**. All C-bound H-atoms are omitted for clarity.

Both metal(III) ions are nine-coordinate. Compound **1** consists of dimeric anionic units and tetrabutylammonium cations [NBu₄]⁺ arranged along the $[\bar{1}1\bar{1}]$ direction (Fig. 1). Luminescent properties of compound **1** were also determined. The emission spectrum demonstrates emission bands characteristic for Eu³⁺ ion. The Eu³⁺ ion produces the red emission, which is mostly attributed to the strongest ⁵D₀ → ⁷F₂ transition. The decay time equals 531.2 μs (~0.5 ms) and this is a typical value for luminescent europium(III) compounds in the solid state. Compound **1** exhibits also a very high quantum yield of 40% at room temperature.

Acknowledgments

The work was supported by Wrocław Research Centre EIT+ within the project "The Application of Nanotechnology in Advanced Materials" - NanoMat (POIG.01.01.02-02-002/08) co-financed by the European Regional Development Fund (Operational Programme Innovative Economy, 1.1.2).

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF 3-ARYL-1-TRIPHENYLPHOSPHONIO-PHENAZIN-5,10-DIOXID- 2-OXYLATES

**Roman L. Martyak,¹ Yuriy I. Horak,¹ Vasyl Kinzhybalo,²
Vasyl S. Matychuk,¹ Mykola D. Obushak¹**

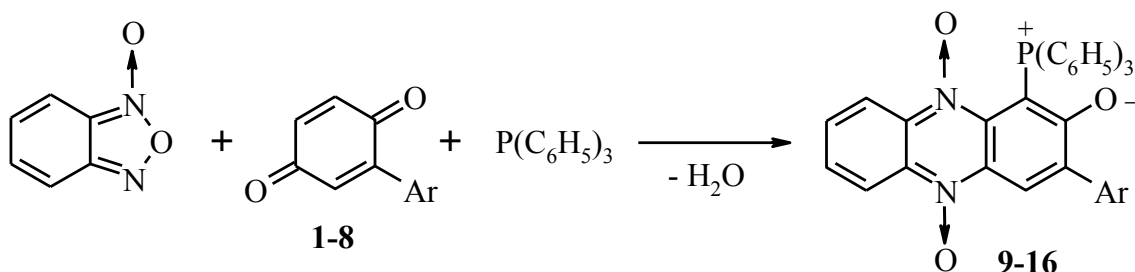
¹*Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine*

²*Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland*

Heterocyclic aromatic amine oxides are important heteroatomic compounds which display a wide variety of biological activities. Numerous quinoxaline-1,4-dioxides, phenazine *N,N'*-dioxides and some benzimidazole-1,3-dioxides were described as compounds with antitumor, antiparasitic, antimicrobial, and other kinds of bioactivity [1, 2]. Efficient one-pot method for synthesis of such compounds is reaction that is referred in chemical literature as the Beirut reaction [1, 3].

Herein we report a simple and efficient one-step procedure for the synthesis of phenazine 5,10-dioxide derivatives in satisfactory to good yields.

Experiments have shown that benzofuroxan reacts with 2-aryl-1,4-benzoquinones **1–8** and triphenylphosphine under mild conditions (20–25 °C, 24 h) to afford 3-aryl-1-triphenylphosphonio-phenazin-5,10-dioxid-2-oxyates **9–16** in 40–60% isolated yield (Fig. 1). Arylquinones **1–8** were prepared by the reaction of the corresponding aryl diazonium chlorides with 1,4-benzoquinone at room temperature in AcONa–water medium.



Ar = C₆H₅ (**1**, **9**), 4-EtOC₆H₄ (**2**, **10**), 3-FC₆H₄ (**3**, **11**), 3-ClC₆H₄ (**4**, **12**), 4-NO₂C₆H₄ (**5**, **13**),
4-NHC(O)CH₃C₆H₄ (**6**, **14**), 3,4-Me₂C₆H₃ (**7**, **15**), 2,5-Cl₂C₆H₃ (**8**, **16**).

Fig. 1. Synthetic procedures used for the preparation of the studied compounds.

A plausible mechanism of this reaction includes cyclocondensation of triphenylphosphine and arylquinones **1–8** adducts with benzofuroxan, which forms phenazine *N,N'*-dioxide derivatives **9–16**.

Structure of betaines **9–16** was confirmed by X-ray analysis. Structural X-ray analysis was undertaken for compounds **10** and **11** (Table 1, Fig. 2).

B-47

Table 1. Crystallographic parameters of compounds **10** and **12**.

Compound	10	12
Empirical formula	C ₃₈ H ₂₉ N ₂ O ₄ P	C ₁₇ H ₁₄ BrNO ₃ S
Temperature (K)	100	100
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10.030(4)	9.072(3)
<i>b</i> (Å)	11.993(4)	12.627(4)
<i>c</i> (Å)	13.350(5)	13.621(5)
α (°)	114.48(3)	74.67(3)
β (°)	96.53(3)	72.97(3)
γ (°)	90.17(3)	70.43(3)
<i>V</i> (Å ³)	1449.8(10)	1381.6(9)
<i>Z</i>	2	2

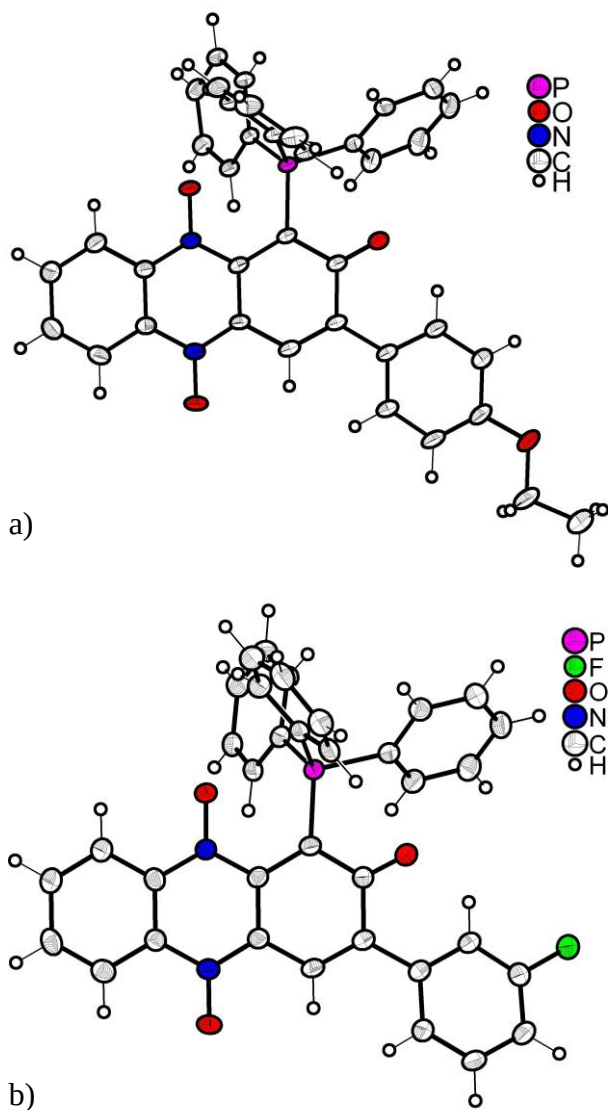


Fig. 2. Molecular structure of (a) substance **10** and (b) substance **12**. Thermal ellipsoids are shown at 50% probability level.

Literature

- [1] L.M. Lima, D.N. do Amaral, *Rev. Virtual Quim.*, **5** (2013), 1075.
- [2] M.L. Lavaggi, M. Nieves, M. Cabrera, C. Olea-Azar, A. López de Ceráin, A. Monge, H. Cerecetto, M. González, *Eur. J. Med. Chem.*, **45** (2010) 5362.
- [3] K. Ley, F. Seng, *Synthesis*, **1975**, 415.

STRUCTURAL FEATURES OF NEW ORGANICALLY TEMPLATED CADMIUM OXALATES

Katarzyna Pasińska, Vasyl Kinzhybalo, Adam Pietraszko

¹Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Okólna 2, 50-422 Wrocław

The amine-templated metal oxalates have received much attention in recent years[1,2].

Especially due to the fact that the oxalate group possesses four donor oxygen atoms, hence oxalato-bridged coordination compounds exhibit the wide variety of coordination modes and a plentiful diversity of homo- and heterometallic architectures ranging from discrete coordination compound to one-, two- and three-dimensional structures. Besides that, oxalato ligand can mediate ferro- or antiferromagnetic coupling between paramagnetic metal ions separated by more than 5 Å [3,4]

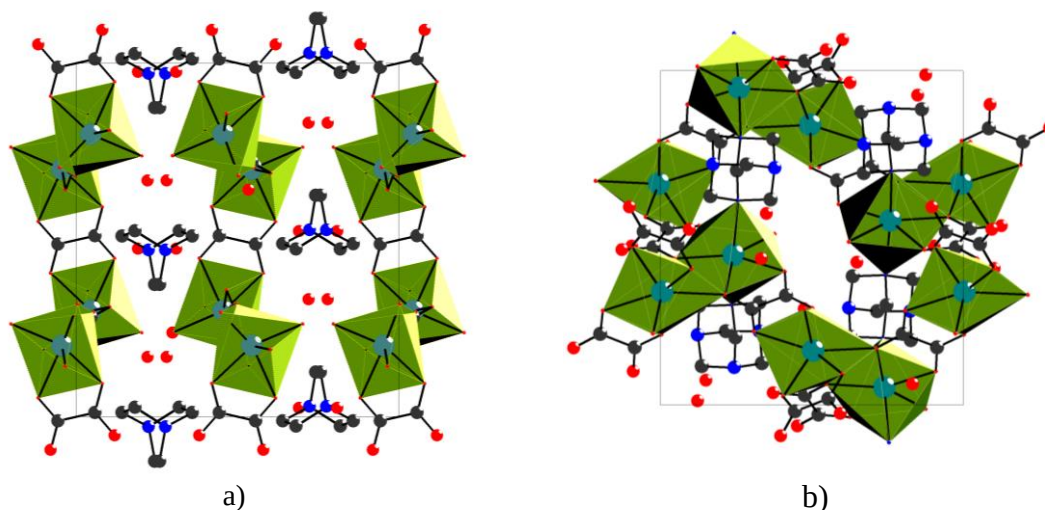


Fig. 1. The crystal packing viewed along *a* axis of: a) $\{(H_2dabco)[Cd_2(Ox)_3(H_2O)_2] \cdot 4H_2O\}_n$, b) $\{[Cd(HMTA)(H_2O)(C_2O_4)] \cdot H_2O\}_n$. Hydrogen atoms were removed for clarity.

In the present study, two novel coordination polymers, namely $\{(H_2dabco)[Cd_2(H_2O)_2(Ox)_3] \cdot 4H_2O\}_n$ (**1**) and $\{[Cd(\mu_2-HMTA)(H_2O)(Ox)] \cdot H_2O\}_n$ (**2**) (*H₂dabco*: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane dication, *Ox*: $C_2O_4^{2-}$ oxalate ion, *HMTA*: hexamethylenetetramine) were synthesized and grown by a gel-crystallization at ambient temperature. Single crystal X-ray diffraction revealed that both (**1**) and (**2**) crystallize in the monoclinic systems with the space group $P2_1/c$ (No. 15). As can be seen in Fig 1, the Cd(II) ions in both structures are seven-coordinated. The metal ions, the oxalate and hexamethylenetetramine units are connected to form a two- and three-dimensional structures in case of (**1**) and (**2**), respectively.

References

- [1] Y. Tian, W. Wang, Y. Chai, J. Cong, S. Shen, L. Yan, S. Wang, X. Han, Y. Sun, *Phys. Rev. Lett.*, **112** (2014) 017202.
- [2] M. Mączka, M. Ptak, S. Kojima, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014) 222903
- [3] I. D. Watts, S.G. Carling, P. Day, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 1429.
- [4] K. Inoue, T. Hayamizu, H. Iwamura, D. Hashizume, Y. Ohashi, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 1803.

EFFECT OF Nd AND Al SUBSTITUTION ON STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ HEXAFERRITE

**Katarzyna Pasińska,¹ Andrzej Hilczer,² Bartłomiej Andrzejewski,²
Vasyl Kinzhybalo,¹ Adam Pietraszko¹**

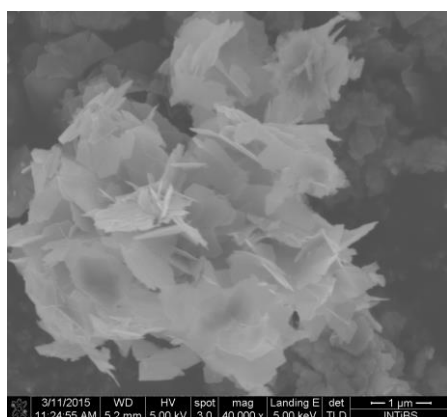
¹*Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Okólna 2, 50-422 Wrocław*

²*Institute of Molecular Physics PAS, M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań*

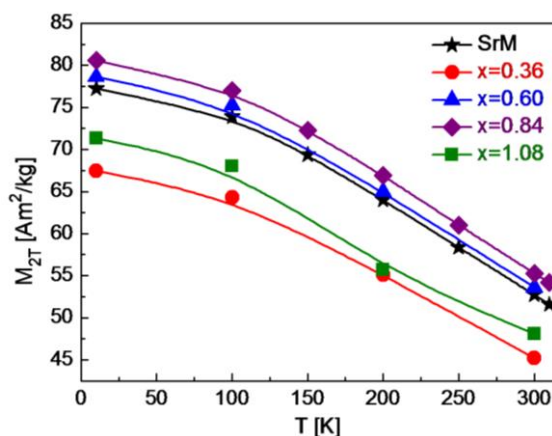
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites, is known as a hard magnet with high coercivity, which originates from high magnetocrystalline anisotropy with single easy magnetization axis [1, 2]. The Nd-Al substitution is effective in magnetic properties modification of M-type hexaferrite. The Nd^{3+} doping of SrM was reported to improve the coercivity, whereas nonmagnetic Al^{3+} , substituting the Fe^{3+} ions, resulted in a decrease in saturation magnetization [3].

$\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ with different x (0, 0.36, 0.6, 0.84, 1.08) were prepared by means of the hydrothermal method, in which an aqueous suspension of precursor particles containing constituent ions is treated in a sealed reactor at an elevated temperature ($T_s \sim 240^\circ\text{C}$) and pressure ($p_s \sim 4\text{ MPa}$). The structure of the samples was confirmed by X-ray diffraction (X'Pert PANalytical, $\text{CuK}\alpha$, Bragg-Brentano geometry) and the microstructure by scanning electron microscopy (FEI Nova NanoSEM). Magnetic properties were studied using PPMS (Quantum Design) with VSM probe in temperature range 4 - 300 K. The structure of the samples was refined using the Rietveld method.

The Al-substitution almost does not change the lattice parameters of SrM whereas significantly results in the temperature variation of magnetization in FC and ZFC experiments. Moreover the magnetization measured in field of 2 T is enhanced, with increasing of Al^{3+} content from $x = 0.36$ to $x = 0.84$ (Fig. 1b). The morphology analysis revealed that obtained material is composed from $\sim 20\text{ nm}$ thin platelets of hexagonal shape (Fig. 1a).



a)



b)

Fig. 1 (a) SEM image of an agglomerate of $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{11.4}\text{Al}_{0.6}\text{O}_{19}$ crystallites; (b) magnetization measured in field of 2 T versus temperature.

References

- [1] K. Kimura, M. Ohgaki, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo, *J. Solid State Chem.*, **87** (1990) 186.
- [2] J. Park, Y-K. Hong, S-G. Kim, S. Kim, L.S.I. Liyanage, J. Lee, W. Lee, G.S. Abo, K-H. Hur, S-Y. An, *J. Magn. Magn. Mater.*, **355** (2014) 1.
- [3] Z. Wang, Z. Zhou, W. Zhang, H. Qian, M. Jin, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **26** (2013) 3501.

ANALIZA STRUKTURALNA BROMKU 1-BENZYLO-3-CYKLODODECYLOKSYMETYLO-IMIDAZOLIOWEGO ORAZ BROMKU 1-BENZYLO-3-CYKLODODECYLOKSYMETYLO-2-METYLOIMIDAZOLIOWEGO

Sylvia Chmielewska¹, Józef Garbarczyk^{1,2}

¹*Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*

²*Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Gnieźnie im. Hipolita Cegielskiego
ul. Ks. Kard. Stefana Wyszyńskiego 38, 62-200 Gniezno*

Praca jest realizowana w nurcie badań zmierzających do wyjaśnienia wpływu różnych anionów na budowę przestrzenną cząsteczek kationów: 1-benzyl-3-cykłododecyloksymetyloimidazoliowego (I) oraz 1-benzyl-3-cykłododecyloksymetylo-2-metyloimidazoliowego (II). W niniejszej pracy analizowany jest anion bromkowy. Celem prezentowanych badań była analiza porównawcza wpływu podstawnika metylowego w pozycji C2 imidazolu na kształtowanie struktury kationu soli imidazoliowych wykorzystując badania dyfraktometryczne oraz modelowanie molekularne. Badane związki zostały otrzymane w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej [1,2].

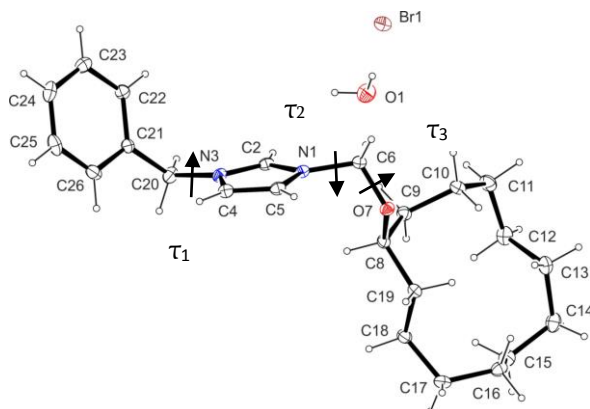
Wykonano dodatkowo analizę zmian konformacyjnych kationów soli IBr i IIBr oraz porównano z wyznaczonymi strukturami. Symulacje wykonano metodą mechaniki molekularnej [3], gdzie analizowano energię układów kation - anion w funkcji 3 kątów torsyjnych, a mianowicie kąt między płaszczyznami imidazolu i podstawnika benzylowego (τ_1) obejmujący obrót wokół wiązania N3-C20 (IBr); N3-C21 (IIBr), kąt między imidazolem, a podstawnikiem cykłododecyloksymetylowym (τ_2) obejmuje obrót wokół wiązania N1-C6 (IBr i IIBr), oraz kąt w podstawniku cykłododecyloksymetylowym (τ_3) obejmuje obrót wokół wiązania C6-O7 (IBr i IIBr) (Rys. 1 i 2). Obroty wykonywano w przedziale 0-180°, zmieniając wartości τ_1 , τ_2 , τ_3 co 60°.

Za pomocą analizy rentgenograficznej wykazano, że obecność grupy metylowej w pozycji C2 pierścienia imidazolu zmienia konformację kationu.

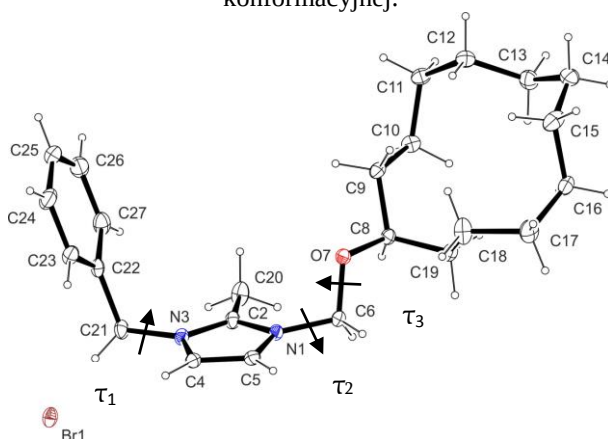
W przypadku bromku 1-benzyl-3-cykłododecyloksymetyloimidazoliowego (IBr), w cząsteczce o charakterze kationu wzajemne ustawienie układów benzylowego i cykłododecyloвого określają dwa kąty torsyjne O7-C6...C20-C21, 135,58(14)°, oraz N1-C6-O7-C8, 74,49(15)°, wskazują na konformację pośrednią pomiędzy antyklinalną i antyperiplanarną. Potwierdzono to wyznaczając dodatkowo kąt torsyjny między C8-C6...C20-C21, 161,97(13)° (Rys. 1).

Natomiast dla bromku 1-benzyl-3-cykłododecyloksymetylo-2-metyloimidazoliowego (IIBr) wartości kątów torsyjnych O7-C6...C21-C22 oraz N1-C6-O7-C8 wynoszą -16,27(18)° oraz -145,26(17)°. Kąty torsyjne wskazują konformację pośrednią pomiędzy synperiplanarną i synklinalną układów benzylowego i cykłododecyloвого. Również potwierdziło to wyznaczenie dodatkowo kąta torsyjnego między C8-C6...C21-C22, -45,25(17)° (Rys. 2).

B-50



Rys. 1. Budowa cząsteczki bromku 1-benzyl-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego (IBr) z numeracją atomów niewodorowych, τ_1 , τ_2 , τ_3 oznaczają kąty torsyjne brane pod uwagę w analizie konformacyjnej.



Rys. 2. Budowa cząsteczki bromku 1-benzyl-3-cyklododecyloksymetylo-2-metyloimidazoliowego (IIBr) z numeracją atomów niewodorowych, τ_1 , τ_2 , τ_3 oznaczają kąty torsyjne brane pod uwagę w analizie konformacyjnej.

Badania sieci kryształu związków wykazały, że cząsteczka wody wbudowała się w sieć krystaliczną soli IBr. Ułożenie kationów i anionów w kryształach również uległo zmianie pod wpływem obecności grupy metylowej w pozycji C2 imidazolu w soli IIBr.

Przeprowadzone badania symulacyjne wykazały, że możliwe jest występowanie cząsteczek w kilku korzystnych konformacjach. Przy odpowiednim uzyskaniu poszczególnych fragmentów cząsteczki prawdopodobne jest przejście z jednej konformacji w drugą.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach proj. badawczego 03/32/DSPB/0603.

Literatura

- [1] Urbanik, E.; Zabielska-Matejuk, J.; Skrzypczak, A.; Pernak, J.; Antifungal properties of new imidazolium chlorides against *Coniophora puteana* (Schum.; Fr.) Krast.; *Trametes versicolor* (L.; Fr.) Pilat and *Chaetomium globosum* (Kunze; Fr.), *Mater. Organismen* 31 (1997) 246-263.
- [2] Benson, R. E.; McKusick, B. C.; Chloroethyl ethyl ester. In: *Organic Synthesis. Coll. Vol. 4* (Ed. N. Rabjohn), p. 748-749, John Wiley and Sons, New York 1963.
- [3] Hyperchem Professional 8, Hypercube, Inc., 1115 NW 4th Street, Gainesville, Florida 32601, USA.
- [4] Michael N. Burnett and Carroll K. Johnson, ORTEP-III: Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, 1996.

UNIWERSALNE CECHY PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO W UKŁADACH Z WIĄZANIEM WODOROWYM

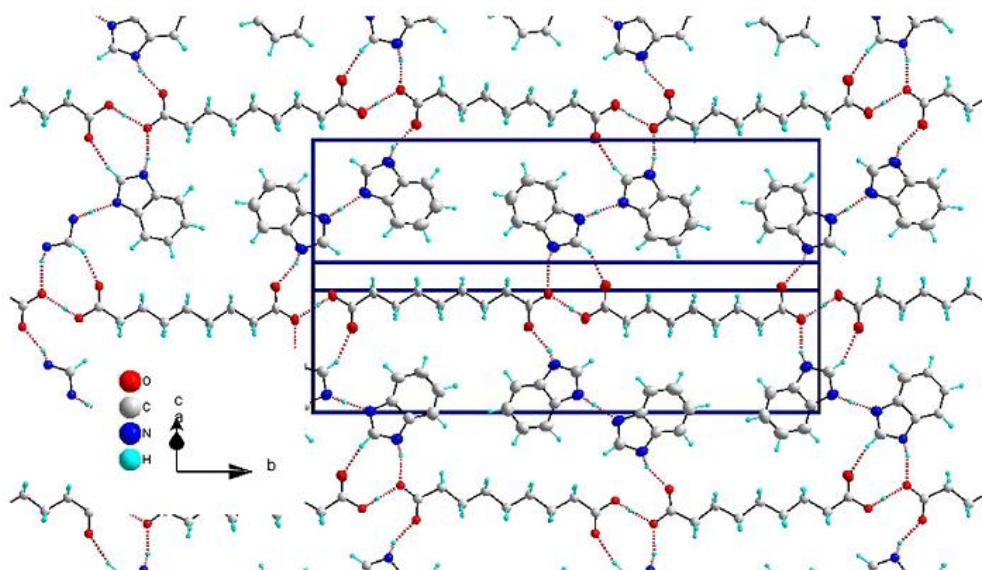
**Paweł Ławniczak, Maria Zdanowska-Frączek, Antoni Pawłowski,
Czesław Pawlaczyk**

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Jedną z bardzo interesujących cech większości przewodników jonowych są uniwersalne cechy widm przewodnictwa elektrycznego [1,2]. Obserwuje się je w różnych przewodnikach jonowych, bez względu na rodzaj nośnika oraz różnice strukturalne. Szczególnie interesujące są dwie charakterystyczne cechy widm, które ze względu na powszechność ich występowania nazywamy uniwersalnościami [3]. Pierwsza uniwersalność dotyczy charakterystycznej zależności częstotliwościowej części rzeczywistej przewodnictwa elektrycznego σ_{ac} . Używając odpowiedniej metody skalowania, istnieje możliwość uzyskania pojedynczej prostej dla wielu temperatur. Taka pojedyncza krzywa (tzw. master curve) świadczy o termicznie aktywowanym mechanizmie migracji jonów w mikroskopowej skali. Druga uniwersalność występuje w zakresie odpowiednio niskich temperatur bądź wysokich częstotliwości, kiedy wkład translacyjnych ruchów do strat dielektrycznych jest znikomy. Tę uniwersalność nazywa się często efektem prawie stałych strat dielektrycznych (Nearly Constant Loss). Dotychczas uniwersalności zostały obserwowane w przewodnikach jonowych „nieuporządkowanych” takich jak szkła czy polimery [4].

W tej pracy przedstawione zostaną wyniki badań właściwości elektrycznych dla układów z siecią wiązań wodorowych (strukturalnie uporządkowanych). Takimi materiałami są przewodniki protonowe. Występowanie wiązań wodorowych jest niezbędne w procesie dalekozasięgowej migracji ładunku (protonu) w kryształach. Przedstawione wyniki dotyczą dwóch rodzajów przewodników protonowych: „normalnych” oraz superprotonowych. W przewodnikach superprotonowych strukturalnej zmiany fazowej kryształu towarzyszy wzrost wartości przewodnictwa elektrycznego, nawet o kilka rzędów wielkości, z fazy niskoprzewodzącej do wysokoprzewodzącej (superprotonowej). W „normalnych” przewodnikach protonowych takie przejścia fazowe (strukturalne i superprotonowe) nie są obserwowane.

Jako przedstawiciel przewodników protonowych, w których nie występuje przejście fazowe, wybrany został azelainian benzimidazoliowy (AzeBen). Związek ten krystalizuje w układzie o symetrii jednoskośnej i grupie przestrzennej $P2_1/c$ [5,6]. Parametry komórki elementarnej wynoszą: $a = 16,135(3)\text{\AA}$, $b = 28,830(6)\text{\AA}$, $c = 9,750(2)\text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 101,91(3)^\circ$. Związek ten należy do rodziny organicznych związków składających się z kwasów dikarboksylowych i molekuł heterocyklicznych (np. imidazol, benzimidazol, 1,2-4 triazol). Charakteryzują się one warstwową budową. Pojedyncza warstwa zbudowana jest z molekuł heterocyklicznych i kwasów, powiązanych ze sobą siecią wiązań wodorowych (rys. 1). Przewodnictwo protonowe w AzeBen osiąga maksymalną wartość 10^{-3}S/m w temperaturze 363K.



Rys. 1. Widok pojedynczej warstwy azelainianu benzimidazoliowego. Widok w płaszczyźnie (2 0 -1). Prostokąt oznacza komórkę elementarną [5].

Właściwości przewodników superprotonowych z przejściem fazowym zostaną przedstawione na przykładzie kryształu $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Przejście fazowe superprotonowe występuje w nim w temperaturze $T_s \sim 413\text{K}$. Związek ten w temperaturze pokojowej ma strukturę w układzie o symetrii jednoskośnej i grupie przestrzennej $C12/c1$. Parametry komórki: $a = 15.418(5)\text{\AA}$, $b = 5.905(5)\text{\AA}$, $c = 10.223(5)\text{\AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ oraz $\beta = 102.806(5)$ [7]. Powyżej temperatury przejścia T_s związek ten ma strukturę o symetrii w układzie trygonalnym oraz grupie przestrzennej $R3m$. Parametry komórki elementarnej $a = 5.9039(5)\text{\AA}$ i $c = 22.5360(6)\text{\AA}$ [7]. Związek ten należy do dobrze znanej rodziny związków kwaśnych siarczanów i selenianów o wzorze sumarycznym: $\text{M}_3\text{H}(\text{BO}_4)_2$ gdzie $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^{4+}$ oraz $\text{B} = \text{S}^{2-}, \text{Se}^{2-}$.

Nasze badania wskazują, że charakterystyczne cechy przewodnictwa elektrycznego, występujące w nieuporządkowanych przewodnikach jonowych, występują także w układach z wiązaniami wodorowymi (przewodnikach protonowych).

Podziękowania

Praca ta jest częściowo finansowana (PŁ, AP) przez Narodowe Centrum Nauki 2014/15D/ST3/03433

Literatura

- [1] J. Dyre, B. Maass, D.L. Sidebottom, *Rep. Prog. Phys.* **72** (2009) 046501.
- [2] D. Laughman, R. Banhatti, K. Funke, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **12** (2010) 14102
- [3] R.D. Banhatti, D.M. Laughman, L. Badr, K. Funke *Solid State Ionics* **192** (2010) 70
- [4] K. Funke, R.D. Banhatti, D.M. Laughman, L.G. Badr, M. Mutke, A. Šantič, W. Wrobel, E. M. Fellberg, C. Biermann, *Z. Phys. Chem.* **224** (2010) 1891.
- [5] P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, Z.J. Frączek, K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk *Solid State Ionics* **225** (2012) 268.
- [6] M. Zdanowska-Frączek, K. Hołderna-Natkaniec, P. Ławniczak, Cz. Pawlaczyk *Solid State Ionics* **227** (2013) 40.
- [7] K. Friesse, M.I. Aroyo, L. Schwalowsky, G. Adiwidjaja, U. Bismayer *Journal of Solid State Chemistry* **165** (2002) 136.

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE MALONIANU IMIDAZOLIOWEGO

Katarzyna Pogorzelec-Glaser,¹ Paweł Ławniczak,¹ Adam Pietraszko,²
Bożena Hilczek¹

¹*Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań*

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

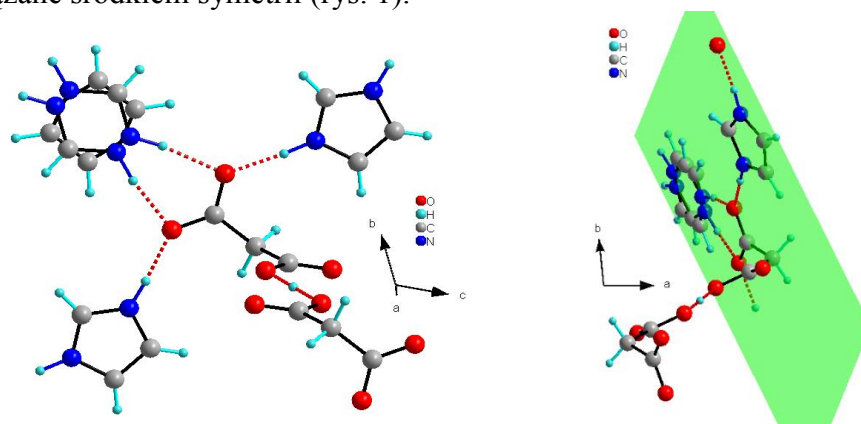
W niniejszej pracy zaprezentowane zostaną wyniki badań strukturalnych oraz właściwości elektrycznych dla połączeń kwasu malonowego z imidazolem. Wybór takiego połączenia jest motywowany poszukiwaniem nowych związków przewodzących protonowo w jak najwyższej temperaturze, bez udziału wody.

Malonian imidazoliowy wykryształizował w układzie trójskośnym z grupą przestrzenną P-1. Badania struktury, wykonane przy pomocy metody rozpraszania promieni rentgenowskich, wykonane zostały w 4 temperaturach: 14K, 120K, 295K oraz 330K. Parametry komórki elementarnej przedstawione są w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry komórki elementarnej dla 4 temperatur: 14K, 120K, 295K oraz 330K malonianu imidazoliowego. Badania były przeprowadzone dla fali o długości 0.71073Å.

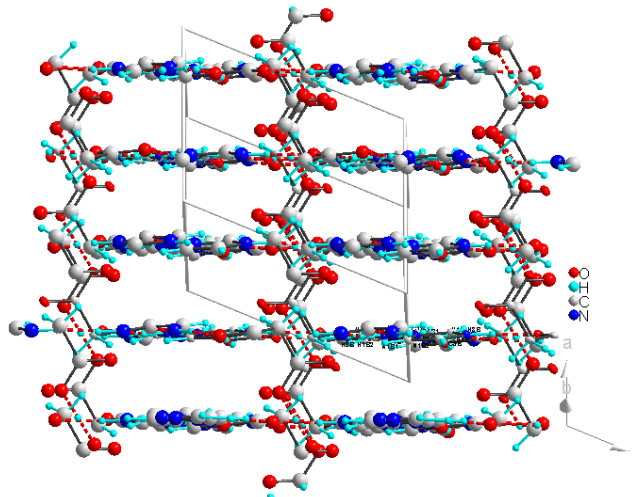
Temperatura	14(2)K	120(2)K	295(2)K	330(2)K
Parametry komórki elementarnej	a = 6.9050(14)Å $\alpha = 116.20(3)^\circ$	a = 6.9990(10)Å $\alpha = 116.22(3)^\circ$	a = 6.9800(10)Å $\alpha = 116.40(3)^\circ$	a = 7.2950(10)Å $\alpha = 115.79(3)^\circ$
	b = 8.3940(17)Å $\beta = 101.65(3)^\circ$	b = 8.378(2) Å $\beta = 101.88(3)^\circ$	b = 8.400(2) Å $\beta = 101.57(3)^\circ$	b = 8.280(2) Å $\beta = 103.12(3)^\circ$
	c = 9.2270(18)Å $\gamma = 90.61(3)^\circ$	c = 9.249(2)Å $\gamma = 91.18(3)^\circ$	c = 9.230(2)Å $\gamma = 91.09(3)^\circ$	c = 9.249(2)Å $\gamma = 91.91(3)^\circ$

W części niezależnej znajdują się dwie cząsteczki imidazolu oraz jedna cząsteczka kwasu malonowego. Jedna cząsteczka imidazolu leży w pozycji ogólnej i jest w pełni uporządkowana, natomiast druga cząsteczka imidazolu leży w centrum symetrii, atomy obsadzają statystycznie z tym samym prawdopodobieństwem dwie możliwe pozycje powiązane środkiem symetrii (rys. 1).



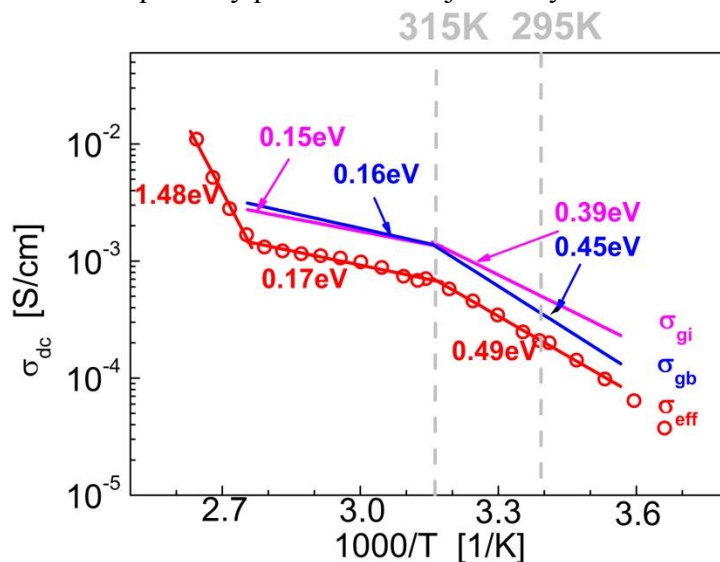
Rys. 1. Widok warstwy w płaszczyźnie (-2 -1 1) trzech pierścieni imidazoliowych i dwóch kwasów malonowych. Warstwy są połączone ze sobą przez łańcuch utworzony przez kwasy malonowe, cząstki kwasu są połączone silnym wiązaniem O-H...O.

Cząsteczki kwasu połączone są ze sobą silnym, symetrycznym wiązaniem wodorowym typu O-H...O, nie są one płaskie, gdyż grupy karboksylowe obrócone są względem siebie prawie o 90°. Powoduje to że cząsteczki imidazolu nieuporządkowanego i kwasu malonowego tworzą łańcuchy w formie zygzaku połączone wiązaniami wodorowymi typu N-H...O (Rys. 2).



Rys.2. Fragment ułożenia warstw w sieci krystalicznej malonianu imidazoliowego. Grupy malonowe powiązane są silnym wiązaniem O-H...O.

W celu określenia przewodnictwa elektrycznego badanego związku zastosowano metodę spektroskopii impedancyjnej dla próbek polikrystalicznych w zakresie temperatur od 273K do 393K, poniżej temperatury topnienia, oraz w zakresie częstotliwości od 1Hz do 10MHz. Odpowiedź impedancyjna jest złożona i składa się z dwóch składowych, od ziaren i obszarów międzyziarnowych. Zależność przewodnictwa elektrycznego σ_{dc} od odwrotności temperatury przedstawiona jest na rys. 3.



Rys 3. Wykres Arrheniusa dla malonianu imidazoliowego. Przedstawione są dane dla przewodnictwa elektrycznego σ_{dc} dla całej próbki (σ_{eff}) oraz dla składowych od ziaren (σ_{gi}) i obszarów międzyziarnowych (σ_{gb}).

Podziękowania

Praca ta jest częściowo finansowana (PL) przez Narodowe Centrum Nauki 2014/15D/ST3/03433

BADANIA STRUKTURALNE ORAZ WŁAŚCIWOŚCI [4-(1H-TETRAZOL-1-YL)FENOKSY]OCTANU ETYLU

**Adrianna Cytryniak¹ Monika Czarnecka,¹ Marek Weselski,¹ Jakub Pannek,²
Lucjan Jerzykiewicz¹**

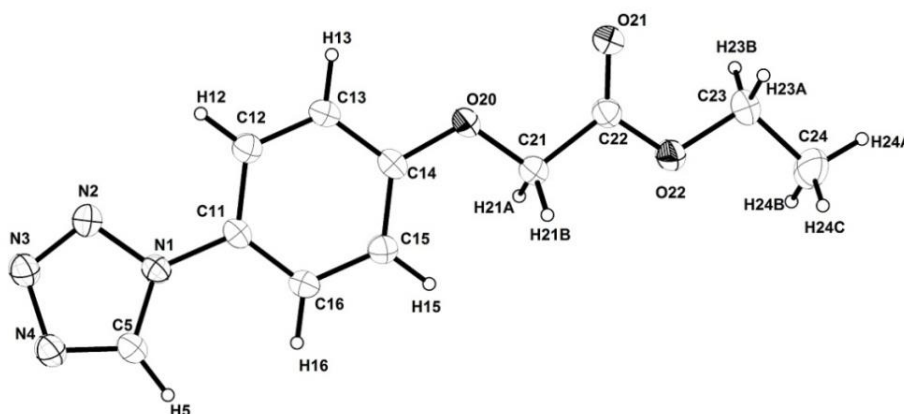
¹Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

²Uniwersytet Przyrodniczy, Wydział Nauk o Żywności, Katedra Chemii,
ul. C.K. Norwida 25, 50-375 Wrocław

W ostatnich latach przeprowadzono wiele badań na temat projektowania i syntezy nowych związków zawierających w swojej strukturze pierścień tetrazolowy. Pochodne tetrazolowe swoją popularność zawdzięczają przede wszystkim szerokiej aktywności biologicznej. Okazuje się, że działają m.in. przeciwgrzybiczo, przeciwwirusowo, przeciwalergicznie oraz hipotensyjnie.^[1] Szczególnie obiecującą grupę związków, ze względu na właściwości, stanowią pochodne tetrazolowe, w których podstawienie odbywa przez atom 1N. W literaturze przedstawione zostały przykłady zastosowania 1-podstawionych tetrazoli jako pochodnych antybiotyków β -laktamowych oraz leków przeciwgrzybiczych z grupy azoli.^[2]

Ze względu na coraz częstsze doniesienia na temat infekcji spowodowanych przez *Rhodotorula mucilaginosa* oraz rosnącej oporności na leki, należy poszukiwać nowych, potencjalnie skutecznych substancji, hamujących wzrost mikroorganizmu.^[3]

W związku z powyższym otrzymano 1-podstawioną pochodną tetrazolową, zawierającą w swojej strukturze grupę fenyłową, grupę estrową oraz eterową. Przeprowadzono badania fizykochemiczne i strukturalne zsyntezowanego związku (rys.1). Następnie przeprowadzono badania na aktywność fungistatyczną otrzymanego związku wobec *Rhodotorula mucilaginosa* EO18459.

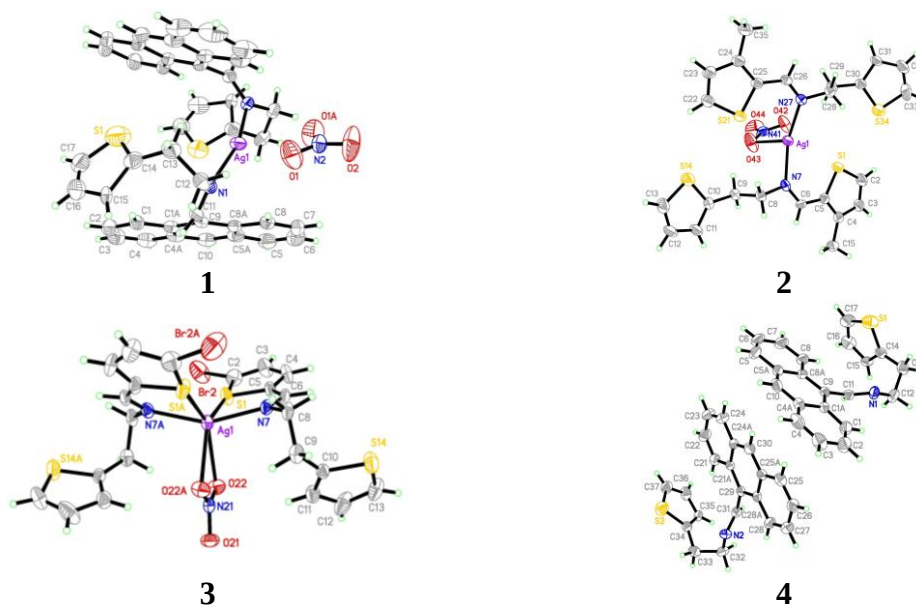


BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW Ag(I) O WŁAŚCIWOŚCIACH FLUORESCENCYJNYCH

Anna Kozakiewicz, Andrzej Wojtczak

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

Kompleksy metali przejściowych z zasadami Schiffa są badane ze względu na możliwość ich zastosowania w katalizie oraz aktywność biologiczną. Właściwości fluorescencyjne umożliwiają wykorzystanie tych związków jako sensorów oraz prekursorów warstw metalicznych lub mieszanych nieorganiczno-organicznych. Nieorganiczno-organiczne materiały hybrydowe, dzięki obecności odpowiednich ugrupowań chromoforowych mogą charakteryzować się ultraszybkimi czasami odpowiedzi na działanie światła, sięgającymi rzędu femtosekund [1]. W ramach poszukiwania nowych prekursorów warstw hybrydowych otrzymano i zbadano związki koordynacyjne srebra(I) z ligandami N, S- donorowymi. Otrzymane związki mogą być użyteczne jako matryce w mikroelektronice, optoelektronice, sensorach chemicznych i biologicznych, a także w syntezie nośników leków i znaczników.



Określono strukturę kompleksów 1-3 oraz zasady Schiffa 4. W 1 stwierdzono liniową sferę koordynacyjną Ag(I). W kompleksie 2 sfera koordynacyjna srebra jest zdeformowanym tetraedrem N₂O₂. W kompleksie 3 zdeformowaną oktaedryczną sferę koordynacyjną tworzą dwie zasady Schiffa i dwukleszczowo wiązany jon NO₃⁻. Deformacje układu antracenu w 1 i 4, oraz różne formy tautomeryczne tiofenu w 1-3 mogą wyjaśniać zdolności fluorescencyjne tych związków.

Literatura

- [1] D. Verma, R. Dash, K. S. Katti, D. L. Schulz and A. N. Caruso, *Spectrochim. Acta, Part A*, **70** (2008) 1180.

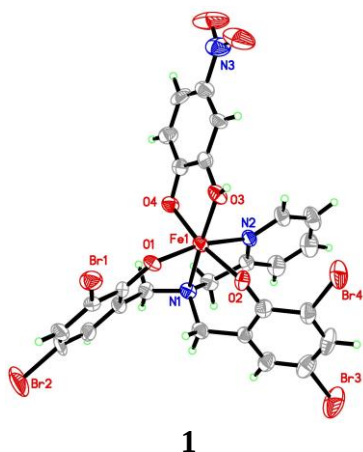
KOMPLEKSY Fe(III) Z NITROKATECHOLEM I LIGANDAMI N_2O_2 JAKO MODELE 3,4-DIOKSYGENAZY KATECHOLANOWEJ

Andrzej Wojtczak, Anna Kozakiewicz

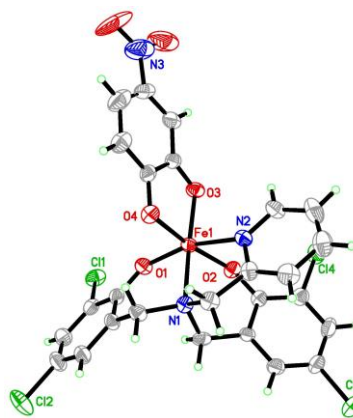
*Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii, Wydział Chemii UMK,
ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*

Kompleksy Fe(III) z wielokleszczowymi ligandami są badane jako strukturalne odpowiedniki centrum katalitycznego dioksygenazy katecholowej [1], w którym jon Fe jest koordynowany przez 2 reszty Tyr i 2 reszty His. Dioksygenazy katalizują reakcję rozerwania katecholowego wiązania C-C pomiędzy dwiema grupami OH przy udziale tlenu cząsteczkowego. Mechanizm działania dioksygenazy obejmuje zmianę geometrii sfery koordynacyjnej Fe(III) z bipiramidy trygonalnej na oktaedryczną.

Zbadano struktury kompleksów $[FeL(H-NCat)]$ **1-2** [2] zawierających ligandy N_2O_2 -donorowe pochodne 2-aminoetylopirydyny oraz wiązany dwukleszczowo nitrokatecholan (NCat) jako analog substratu.



1



2

W badanych kompleksach stwierdzono oktaedryczną sferę koordynacyjną jonu Fe(III) z atomami azotu liganda w położeniu *cis*, co odpowiada jednej z form koordynacji w dioksygenazach. Taka geometria jest analogiczna do stwierdzonej w uprzednio badanych kompleksach $[FeL(acac)]$ i $[(FeL)_2Ox]$ [3-4]. Atomy O katecholu zajmują położenie *trans* względem atomu N i grupy fenolanowej liganda L, co jest wymogiem przebiegu reakcji katalizowanej przez dioksygenazę katecholową.

Literatura

- [1] M.P. Valley, C.K. Brown, D.L. Burk, M.W. Vetting, D.H. Ohlendorf, J.D. Lipscomb, *Biochemistry*, **44** (2005), 11024.
- [2] E. Safaei, S. Heidari, A. Wojtczak, P. Cotic, A. Kozakiewicz, *J. Mol. Struc.* **1106** (2016) 30.
- [3] T. Karimpour, E. Safaei, A. Wojtczak, Z. Jaglicic, A. Kozakiewicz, *Inorg. Chim. Acta* **395** (2013) 124.
- [4] S. Heidari, E. Safaei, A. Wojtczak, P. Cotic, *Inorg. Chim. Acta* **405** (2013) 134.

ON THE STRUCTURAL DIVERSITY OF POLYIODIDE COMPOUNDS CONTAINING A TRANSITION METAL AND 1,10 -PHENANTROLINE

Tomasz Poreba, Rafał Kruszyński

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

Polyiodide compounds possess a very rich structural chemistry. They represent one of a few classes of compounds that can form extensive inorganic homoatomic polymeric networks. Moreover, polyiodide compounds exhibit useful redox properties, as well as electrical conductivity uncommon for nonmetals (from values characteristic for insulators up to those for metals), explicated by Grotthuss-like mechanism[1,2]. Hence they have found technical applications in electronic and electrochemical devices such as batteries, fuel cells, dye-sensitized solar cells (DSSC), optical devices, etc [3,4].

Presently, polyiodide anions are known in the range from I_2^- to I_{29}^{3-} , with general formula: I_{2m+n}^{n-} , where $m > 0$ and $n = 1-4$. The great variety of polyiodide structures arise from the ability of iodine to catenate through donor-acceptor interactions. Those hypervalent Lewis structures, consist of I^- or I_3^- as a donor (Lewis base) and I_2 as an acceptor (Lewis acid). They represent a large collection of geometric features, from discrete units to cubic 3D networks [4,5].

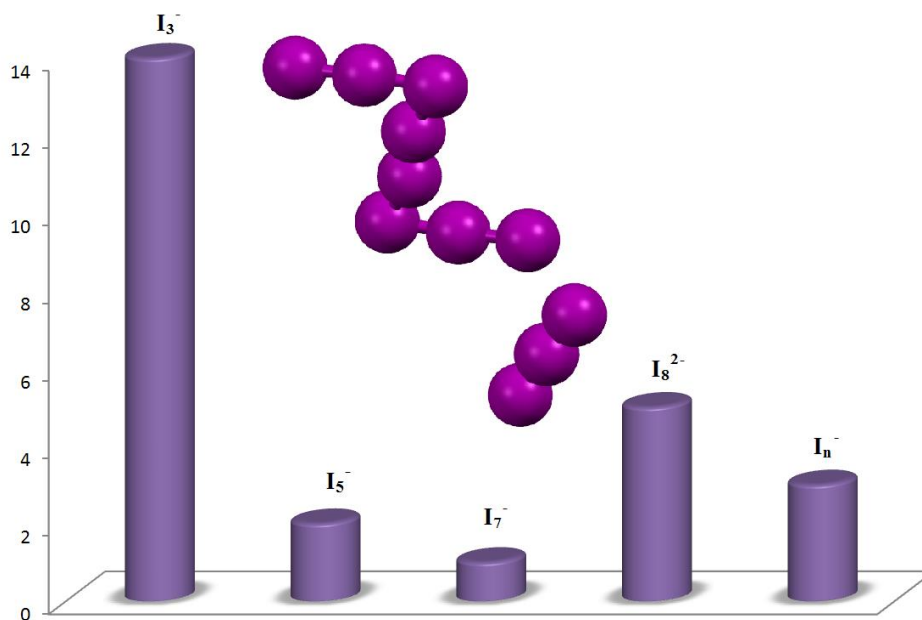


Figure 1. Population of structurally characterized compound containing polyiodide transition metal and phen (CSD 2016). Inset: discrete units of heptaiodide zig-zag chain and linear triiodide.

Up to date, Cambridge Structural Database contains only 23 structures of polyiodide compound, in which transition metal, coordinated by phen, acts as a counter ion (Figure 1) [6].

This group of compounds recently drew attention due to their anisotropic conductivity, as well as due to their ability to increase open-circuit potential in DSSC. Hence, the structural characterization of discussed compounds bears fundamental importance for understanding their reactivity and potential usage [7,8,9].

In current research, four new polyiodides containing transition metals and phen were synthesized and structurally characterized, i.e. $[\text{Mn}(\text{phen})_3]^{2+} \cdot 2\text{I}_5^-$ (**1**), $[\text{Zn}(\text{phen})_3]^{2+} \cdot 2\text{I}_3^-$ (**2**), $[\text{Cd}(\text{phen})_3]^{2+} \cdot 2\text{I}_3^-$ (**3**) and $[\text{Cd}_2\text{I}_2(\text{phen})_4]^{2+} \cdot 2\text{I}_3^- \cdot 2\text{I}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**4**). The compounds **3** and **4** show essential structural differences, caused by variation of elemental iodine concentration during crystallization. Compound **4**, with shortage (during synthesis) of iodine, has two iodide ions in the first coordination sphere, and they act as a bridge between two cadmium ions. Formation of such dinuclear compound through iodine ions is the novel case among group of discussed compounds. In contrary, excess of iodine in synthesis of compound **3** results in triiodide anions in second coordination sphere. The presence of free iodine molecules in compound **4** originates from slow decomposition of polyiodides into iodides and elemental iodine.

References

- [1] B. Owens, B. Pate,; P. M. Skarstad, D. L. Worburton, *Solid State Ionics*, **9/10** (1983) 1241.
- [2] E. Falques, P. Molinre, P. Berdahl, T. P. Nguyen, J. Mansot, *Phys. C.*, **219**(1994) 297.
- [3] W. R. Salaneck, H. R. Thomas, R. W. Bigelow, C. B. Duke, E. W. Plummer, A. J. Heeger, A. G. Macdiarmid, *J. Chem. Phys.*, **73** (1980) 4746.
- [4] S. Licht, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.*, **38** (1995) 305.
- [5] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.*, **103** (2003) 1649.
- [6] K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.*, **64** (2000) 14.
- [7] F.H. Allen, *Acta Crystallogr. B*, **58** (2002) 380.
- [8] S. Licht,; O. Khaselev,; P. A. Ramakrishnan, *Sol. Energy Sol. Mater. Cells.*, **C51** (1998) 9
- [9] K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, *Mater. Chem. Phys.*, **63** (2000) 263.

AROMATYCZNOŚĆ POLIKALICENÓW

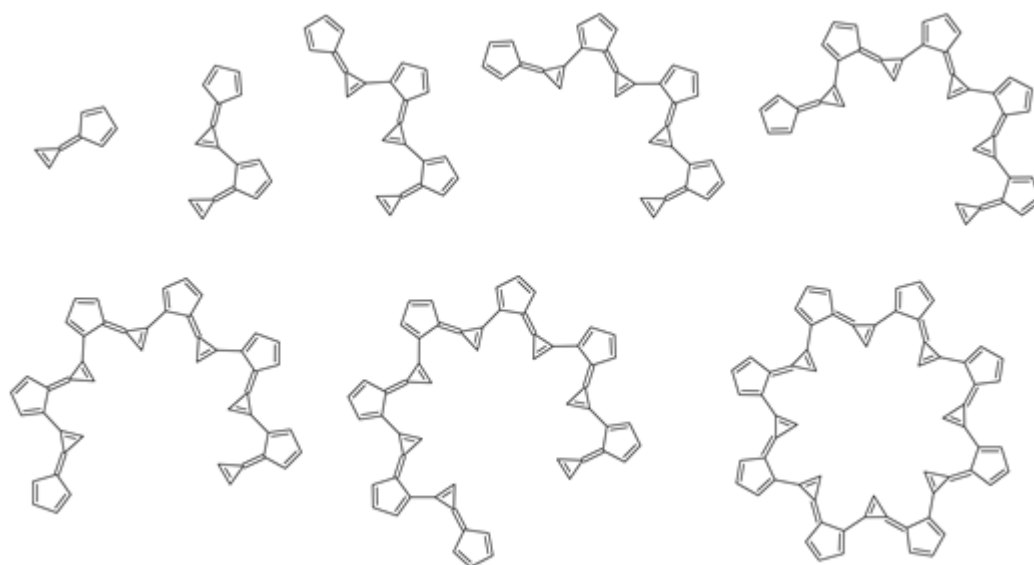
Justyna Dominikowska,¹ **T. Marek Krygowski**,² **Wojciech P. Ozimiński**,³
Marcin Palusiak¹

¹ Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki,
 ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź, justyna@uni.lodz.pl,

² Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

³ Narodowy Instytut Leków, ul. Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa

Polikaliceny o różnej budowie, także i te, których struktura krystaliczna jest znana [1] są związkami o możliwych ciekawych właściwościach elektrycznych, magnetycznych oraz optycznych. Prezentowane badania poświęcone są delokalizacji elektronów π w płaskich poli-1,7-[N]kalicenach, które przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Badane układy.

Delokalizacja elektronów π w powyższych układach została przeanalizowana z zastosowaniem miar aromaticzności bazujących na różnych właściwościach fizycznych badanych układów. Stwierdzono systematyczną zmianę charakteru aromaticznego poszczególnych pierścieni w zależności od wielkości układu. To zjawisko porównano do wpływu zewnętrznego pola elektrycznego działającego na izolowaną cząsteczkę kalicenu. Ponadto, ze względu na fakt, że badane pierścienie trój- i pięcioczłonowe należały do różnych układów o dużym podobieństwie strukturalnym, zbadano także wielowymiarowość zjawiska aromaticzności z wykorzystaniem analizy głównych składowych (ang. Principal Component Analysis, PCA).

Literatura

- [1] T. Sugimoto, Z. Yoshida, *Pure & Appl. Chem.*, **62** (1990) 551.
- [2] J. Dominikowska, T. M. Krygowski, W. P. Ozimiński, M. Palusiak, *J. Org. Chem.*, **80** (2015) 9091.

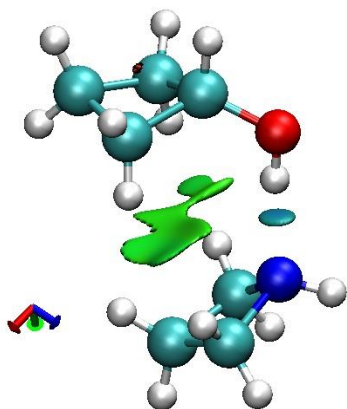
CHARAKTER WIĄZANIA WODOROWEGO W KOKRYSTAŁACH AZETYDYNY: METODA NON – COVALENT INTERACTIONS

Grzegorz Cichowicz, Łukasz Dobrzycki, Michał Cyrański, Roland Boese

*Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii,
Laboratorium Zawansowanej Inżynierii Kryształów im. Jana Czochralskiego
ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa*

Wiązanie wodorowe mimo swojego rozpowszechnienia, stanowiącego dobrą podstawę do badań, jest często przedmiotem dyskusji ze względu na niejednoznaczny charakter tego oddziaływania. Jedną z metod analizy tego oddziaływania jest określenie zależności energii w funkcji odległości. Na tej podstawie możliwe jest szacowanie charakteru poszczególnych wkładów do oddziaływania. Jednak metoda może być zawodna, toteż do określenia istoty tego wiązania często wykorzystywane jest podejście obliczeniowe. Jedną z nich jest metoda Non-covalent Interactions (NCI) [1]. Podejście to pozwala określić charakter oddziaływań międzycząsteczkowych na podstawie zmian w wartości zredukowanego gradientu gęstości elektronowej.

Korzystając z wyżej wymienionej metody dokonałem obliczeń dla części asymetrycznych trzech polimorfów azetydyny, a także kokryształów azetydyny z wodą (dwa polimorfy hemihydratu i monohydrat) i równomolowych układów azetydyny z piperydyną i azetydyny z cyklobutanolem. Wszystkie struktury zostały wcześniej określone za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Jako technikę komplementarną i porównawczą zastosowałem analizę powierzchni Hishfelda [2]. Stwierdziłem, że dla kokryształu azetydyny z cyklobutanolem występują najsilniejsze wiązania wodorowe. W pozostałych przypadkach istotny wkład do oddziaływania międzycząsteczkowego mają siły van der Waalsa. Otrzymane wyniki dobrze korelują z odległościami donor – akceptor, których klasyfikacja jest jednym z empirycznych kryteriów siły wiązania wodorowego.



Rys. 1. Wizualizacja oddziaływań niekowalencyjnych dla części asymetrycznej kokryształu azetydyna - cyklobutanol

Literatura

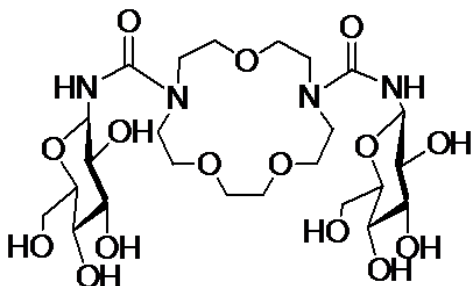
- [1] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010), 6498.
- [2] CrystalExplorer, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, University of Western Australia, (2012).

**BADANIA TEORETYCZNE WŁASNOŚCI
1,10-N,N'-BIS-(β -D-MOCZNIKOGLUKOPIRANOZYLO)-4,7,13-
TRIOKSA-1,10-DIAZACYKLOPENTADEKANU**

Marta Adamiak, Anna Ignaczak

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

1,10-N,N'-Bis-(β -D-mocznikoglukopiranozylo)-4,7,13-trioksa-1,10-diazacyklopentadekan to nowy związek należący do grupy pochodnych eteru azakoronowego, który został zsyntetyzowany w 2014 roku w Katedrze Chemii Organicznej i Stosowanej przez zespół badawczy profesorów B. Kryczki i S. Porwańskiego [1].



Jest on szczególnie interesujący ze względu na podstawniki cukrowe (β -glukoza), dzięki którym możliwe jest zastosowanie tego związku, jako potencjalnego nośnika leków. Nośniki takie mogą w sposób znaczący ograniczyć działania niepożądane w organizmie chorego. Celem moich badań było poszerzenie wiedzy o tym nowym związku, a w szczególności znalezienie struktur preferowanych energetycznie. Za pomocą przybliżonych metod teoretycznych, takich jak mechanika molekularna (MM+, Amber99, Charmm27) oraz półempiryczne metody mechaniki kwantowej (PM6, PM7), przeprowadzona została dość szczegółowa analiza przestrzeni konfiguracyjnej dla tego związku. Pozwoliło to wstępnie wytypować kilka najstabilniejszych konformerów, dla których wykonane zostały dalsze badania przy użyciu symulacji komputerowych, a następnie metod funkcjonałów gęstości (DFT: B3LYP-GD2). Obliczenia PM6, PM7 oraz DFT wykonane zostały w próżni i w wodzie, co pozwoliło dodatkowo oszacować wpływ rozpuszczalnika na badane struktury.

Na posterze przedstawione zostaną wyniki uzyskane z kolejnych etapów badań. Porównane będą struktury wskazywane przez poszczególne metody, jako te o najniższej energii. Ponadto zaprezentowane zostaną wybrane własności konformerów najstabilniejszych (według metody DFT) w próżni i w wodzie.

Bibliografia

[1] M. Pintal, B. Kryczka, S. Porwański, Carbohydrate Research 386 (2014) 18-22

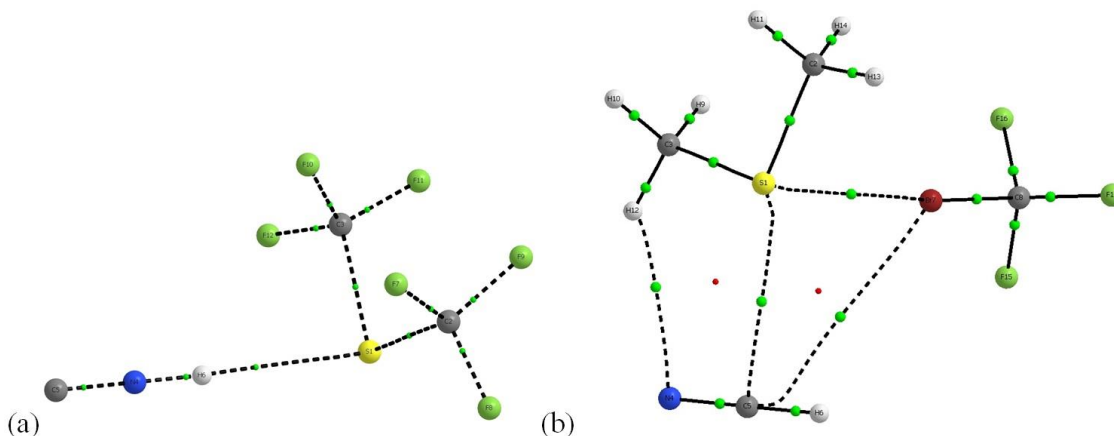
ATOM SIARKI JAKO CENTRUM ODDZIAŁYWAŃ NIEKOWALENCYJNYCH W DWU- I TRÓJSKŁADNIKOWYCH KOMPLEKSACH MODELOWYCH

Aneta Lutyńska, Małgorzata Domagała, Marcin Palusiak

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

Prezentowane badania mają na celu potwierdzenie podwójnej roli atomu siarki, jako akceptora i donora elektronów, tak jak ma to miejsce w przypadku atomu halogenowego [1,2]. Układy modelowe będące fragmentami większych odpowiedników znalezionych w Krystalograficznej Bazie Danych [3], zostały dobrane w taki sposób, aby powstałe kompleksy (dimery i trimery) stabilizowane były przez różne typy oddziaływań niekowalencyjnych, t.j.: wiązanie wodorowe, halogenowe i chalcogenowe – z udziałem atomu tlenowca. Zbadano trójskładnikowe kompleksy $[(CX_3)_2S][R_1][R_2]$, gdzie $X = H, F$ oraz kompleksy dwuskładnikowe $[(CX_3)_2S][R]$, gdzie $X = H, F$. Przykładowe kompleksy dimeru i trimeru zostały przedstawione w postaci grafów molekularnych na Rys. 1.

Dokładna analiza parametrów energetycznych i parametrów topologicznych w punktach krytycznych wiązań (BCP), dała możliwość porównania mocy tych oddziaływań oraz pokazała efekt ich wzajemnego oddziaływania na siebie (kooperatywność/antykooperatywność). W pierwszym etapie badań zoptymalizowano geometrie badanych układów na poziomie $\omega B97XD/6-311++G(d,p)$, korzystając z oprogramowania Gaussian09 [4]. Kolejnym krokiem była topologiczna analiza rozkładu gęstości elektronowej przy wykorzystaniu kwantowej teorii „Atomy w cząsteczkach” Richarda Badera (QTAIM) [5].



Rys. 1. Przykładowe grafy molekularne dla badanych kompleksów dimeru C_2F_6S/HNC (a) oraz trimeru $C_2H_6S/HCN/CF_3Br$ (b), pokazujące różne typy oddziaływań.

Literatura

- [1] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7748–7757.

B-60

- [2] A.C. Legon, *The halogen bond: an interim perspective*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7736–7747.
- [3] F.H. Allen, *Acta Cryst. Sect B*, 58 (2002) 380.
- [4] M.J. Frisch, et. al., *Gaussian 09 rev. D.01*; *Gaussian, Inc.*: Wallingford, CT, (2009).
- [5] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press: New York, (1990).

BADANIA STRUKTURALNE PRZEMIANY $HS \rightleftharpoons LS$ W POLIMERZE KOORDYNACYJNYM $[Fe(ebtz)_2(C_3H_7CN)_2](BF_4)_2$

Robert Bronisz,¹ Marek Weselski,¹ Maria Książek,² Joachim Kusz²

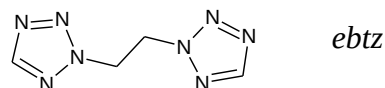
¹*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

²*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

1,2-di(tetrazol-2-ylo)etan (*ebtz*) tworzy z nadchloranem Fe(II) kompleks

$[Fe(ebtz)_2(C_2H_5CN)_2](ClO_4)_2$ [1], który wykazuje zdolność do termicznie indukowanej przemiany

spinowej [2]. W układzie tym dwie cząsteczki liganda *ebtz* mostkują sąsiednie jony Fe(II) koordynując poprzez atomy azotu N4. Ten sposób mostkowania jest powielany w jednym kierunku, co prowadzi do powstania jednowymiarowego (1D) polimeru koordynacyjnego. Polimeryczne nitki tworzą supramolekularne warstwy, które są ułożone równolegle względem siebie. Pozycje aksjalne zajmują cząsteczki propionitrylu, które przyjmują wyjątkowo rzadką orientację względem oktaedru, ponieważ kąt Fe-N-C(propionitryl) przyjmuje wartość poniżej 150°. Przemianie spinowej w tym układzie towarzyszy reorientacja cząsteczki propionitrylu – w fazie niskospinowej wartość kąta Fe-N-C(propionitryl) wzrasta do około 163°, co wiąże się z przesunięciem grupy metylowej nitrylu o około 1 Å oraz ze skokowym wzrostem odległości pomiędzy supramolekularnymi warstwami.



W celu określenia czynników decydujących o wystąpieniu w kompleksie $[Fe(ebtz)_2(C_2H_5CN)_2](ClO_4)_2$ ostrego przejścia spinowego, któremu towarzyszy pętla histerezy o szerokości ok. 30 K, przeprowadzona została synteza analogów różniących się skoordynowaną cząsteczką nitrylu. Badania właściwości magnetycznych kompleksu, w którym cząsteczka propionitrylu została zastąpiona butyronitrylem, wykazały znaczącą zmianę przebiegu przejścia spinowego. Przemiana spinowa w nowym kompleksie jest stosunkowo łagodna i nie towarzyszy jej pętla histerezy. Badania monokryształów $[Fe(ebtz)_2(C_3H_7CN)_2](BF_4)_2$ metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego wykazały, że związek ten jest jednowymiarowym (1D) polimerem koordynacyjnym, w którym pierwszą sferę koordynacyjną tworzą cztery pierścienie tetrazolowe i dwie aksjalnie skoordynowane cząsteczki butyronitrylu. Na posterze zostaną przedstawione struktury krystaliczne faz wysoko- i niskospinowej kompleksu $[Fe(ebtz)_2(C_3H_7CN)_2](BF_4)_2$ oraz wyniki badań temperaturowej zależności podatności magnetycznej.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy Nr DEC-2014/15/B/ST5/04771

Literatura

[1] A. Białońska, R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, **2012**, 51, 12630–12637.

[2] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2024-2054.

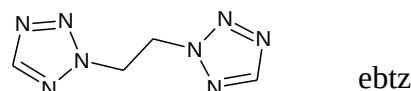
STRUKTURY KRystaliczne JEDNOWYMIAROWYCH POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH $[\text{Fe}(\text{ebtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$)

Maria Książek,¹ Joachim Kusz,¹ Robert Bronisz,² Marek Weselski²

¹*Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice*

²*Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*

2-podstawione tetrazole, podobnie jak ich 1-podstawione regioizomery tworzą z Cu(II), Zn(II) i Fe(II) oktaedryczne związki kompleksowe, w których jon metalu jest otoczony sześcioma pierścieniami tetrazolowymi skoordynowanymi poprzez atomy azotu N4. Monodentny sposób koordynacji sprawia, że są one wykorzystywane do syntezy ligandów mostkujących, odpowiednich do konstruowania polimerów koordynacyjnych o sześcioazolowym otoczeniu jonu metalu. [1] Badania właściwości koordynacyjnych 1,ω-di(tetrazol-2-yl)alkanów wykazały, że mogą one tworzyć także kompleksy heteroleptyczne, w których obok pierścieni tetrazolowych skoordynowane są cząsteczki alkoholi lub nitryli.[2]



1,2-di(tetrazol-2-ylo)etan (*ebtz*) tworzy z Fe(II) dwa rodzaje polimerów koordynacyjnych. W pierwszym z nich, trzy cząsteczki liganda mostkują sąsiednie jony Fe(II). Ten sposób mostkowania jest powielany w jednym kierunku, co prowadzi do powstania jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego. Dla odmiany, synteza prowadzona pomiędzy ligandem *ebtz* a solami Fe(II) w obecności nitryli pozwala otrzymać także kompleksy heteroleptyczne $[\text{Fe}(\text{ebtz})_2(\text{RCN})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$), w których dwie cząsteczki liganda *ebtz* mostkują dwa sąsiednie jony Fe(II).[2b,3] W efekcie powstaje polimeryczny łańcuch. Pierwszą sferę koordynacyjną tworzą cztery pierścienie tetrazolu oraz dwie aksjalnie skoordynowane cząsteczki nitryli. Oba rodzaje kompleksów wykazują zjawisko przejścia spinowego, lecz różnią się swoimi właściwościami chemicznymi. Kryształy kompleksów typu $[\text{Fe}(\text{ebtz})_3]\text{X}_2$ są trwałe na powietrzu, natomiast kompleksy heteroleptyczne reagują z wodą i w rezultacie następuje wymiana skoordynowanych cząsteczek nitryli na wodę. W wyniku przebiegającej reakcji kryształy ulegają zniszczeniu. Jeżeli jednak reakcję pomiędzy ligandem *ebtz* a solą Fe(II) prowadzi się w roztworze zawierającym niewielką ilość wody, to procesem konkurencyjnym do tworzenia kompleksów zawierających skoordynowane cząsteczki nitryli jest formowanie się polimerów koordynacyjnych zawierających skoordynowane cząsteczki wody.

Na posterze zaprezentowane zostaną struktury krystaliczne kompleksów $[\text{Fe}(\text{ebtz})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy nr DEC-2014/15/B/ST5/04771.

Literatura

- [1] R. Bronisz, *Inorg. Chim. Acta* **340** (2002) 215.
- [2] a) R. Bronisz, *Inorg. Chem.* **44** (2005) 4463; b) A. Białońska, R. Bronisz, *Inorg. Chem.* **49** (2010) 4534.
- [3] M. Książek, J. Kusz, A. Białońska, R. Bronisz, M. Weselski, *Dalton Trans.* **44** (2015) 18563.

OVERCOMING PITFALLS IN X-RAY POWDER DIFFRACTION BASED STRUCTURE DETERMINATION OF POLYMOLYBDATE STRUCTURES

M. Oszaïca,¹ W. Łasocha^{1,2}

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

²*Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Poland*

Our group has been working in the field of polyoxomolybdates with organic aminium cations for more than two decades[1]. Structural diversity of these compounds is significant and the polyoxomolybdate type that is obtained in the synthesis depends on multiple factors and the studied samples range from proper single crystals to very fine polycrystalline materials. This diversity brings a number of difficulties that frequently occur when attempting a structure determination for a polymolybdate phase. Addressing these, sometimes requires better quality data than is readily obtainable from in-lab diffractometers thus requiring synchrotron sources or additional information from supporting techniques. Apart from the theoretical calculations, which can provide some crucial missing information that cannot be derived from the XRPD data, an electron diffraction tomography experiment on a TEM can be of great help in the structure solution process since it gives a possibility to obtain single-crystal-like data from fine crystallites of a powder sample[2]. Such an information source coupled with good X-ray diffraction data allows for the structure determination of these often challenging materials. The encountered problems and their solutions will be presented on the basis of 2,4,6-trimethylanilinium (Figure 1) and melaminium polyoxomolybdates as well as an uncommon polymolybdate phase containing a carboxylic oxygen originating from a nicotinic acid molecule in its Mo-O assembly (Figure 2).

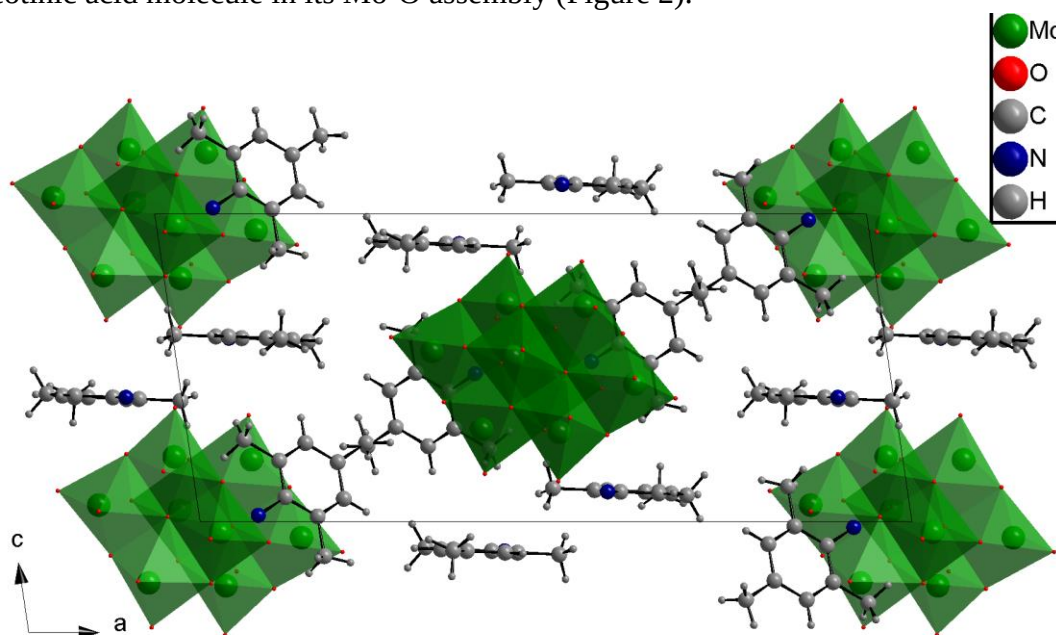


Fig. 1. Packing diagram for the structure of 2,4,6-trimethylaniline β -octamolybdate

B-63

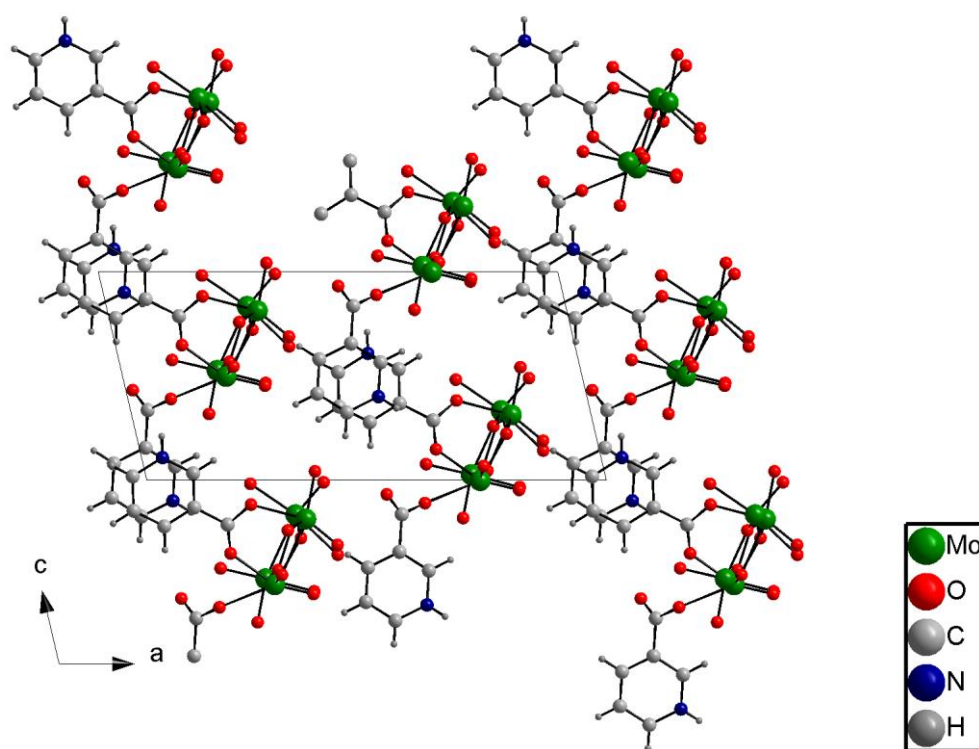


Fig. 2. Packing diagram for the structure of an uncommon polymolybdate-nicotinic acid assembly

References

- [1] Oszejca M., Smrčok, L., Pálková H. and Łasocha W., J. Mol. Struct., 2012, 1021, 70.
- [2] Gorelik T., Matveeva G., Kolb U., Schleuß T., Kilbinger A.F.M., van de Streek J., Bohle A. and Brunklaus G. CrystEngComm, 2010, 12, 1824.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW FAMILY OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID LAYERED MATERIALS BASED ON METAL SULPHATES AND AROMATIC DIAMINES: (diamine)_x MSO₄, (M=Cd, Zn; x=1/2, 1)

A. González Guillén,¹ K. Lubierda-Durnaś,² M. Oszajca,¹ W. Łasocha^{1,3}

¹Department of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Krakow

²Institute of Geological Science PAS, Senacka 1, 31-002 Krakow

³Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, Niezapominajek 8, Krakow 30-239, Poland

It has been shown that hybrid organic–inorganic materials play a prominent role in the development of new advanced functional nanomaterials^[1]. Due to complementary properties of organic and inorganic components, resulting in enhanced or uncommon features, these materials are suitable for many promising applications in such areas as: optoelectronics^[2], environmental protection^[3], catalysis^[4], etc. Many studies have confirmed the important role of amines and diamines as “organic templates”, or linkers for the synthesis of hybrid compounds; among these, sulfate-based composites have gained some attention^[5]. However, few examples can be found in the literature reporting the use of aromatic diamines in synthesis of such compounds^[6,7].

Here we present a new family of organic-inorganic hybrid layered materials based on cadmium and zinc sulfates obtained by using 1,2-phenylenediamine (OPD), 1,3-phenylenediamine (MPD) and 1,4-phenylenediamine (PPD) as organic templates. Six new compounds were synthesized utilizing solvothermal methods: 1D-[(OPD)₂ZnSO₄] (1), 1D-[(OPD)₂CdSO₄] (2), 2D-[(MPD)₂ZnSO₄] (3), 2D-[(MPD)₂CdSO₄] (4), 3D-[(PPD)ZnSO₄] (5), and 3D-[(PPD)CdSO₄] (6). The crystal structures of these compounds were determined using data obtained by X-ray powder diffraction (XRPD) methods; the cell parameters were calculated with NTREOR^[8] program, atomic positions were determined by direct methods in Expo2014^[9], and refined with Jana2006^[10]. As it was expected, the amine used plays an important role in the dimensionality of the obtained materials. We obtained 1-dim, 2-dim, and 3-dim structures, when *-ortho*, *-meta*, or *-para* phenylenediamines, respectively, were used in the synthesis. Additionally, chemical analyses and SEM investigations were performed. Furthermore, the thermal stability of the six compounds was studied by thermogravimetric (TG) and temperature-dependent XRPD techniques.

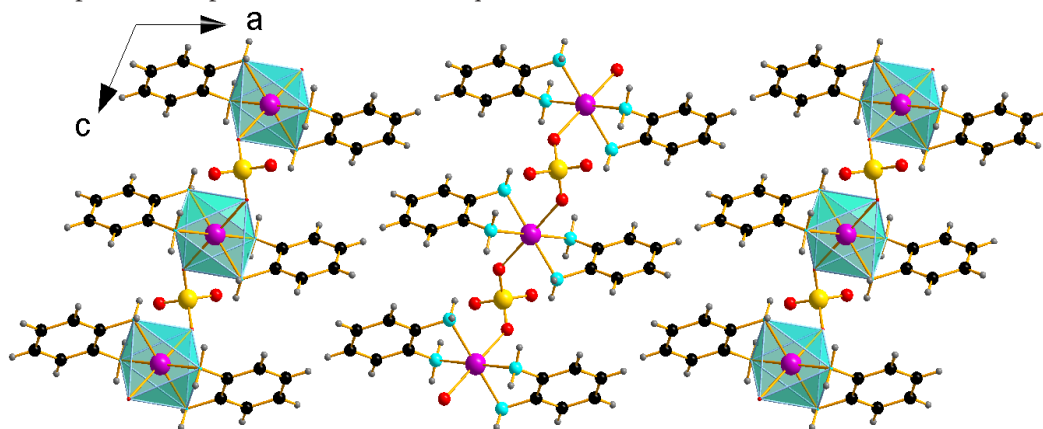


Fig 1. Crystal structure of compounds 1 and 2. Colour key: Metal – pink, sulfur – yellow, nitrogen – blue, carbon – black, hydrogen – white.

B-64

Table 1. Crystallographic data for compounds 1-6.

Compound	1	2	3	4	5	6
Empirical formula	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4$	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4$	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4$	$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	$\text{CdSO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$
Space group	I2/a	P 1 21/c 1	C m c m	P b n a	C 1 c 1	P21/a
<i>a</i> [Å]	23.100	23.698	6.559	7.335	28.512	28.811
<i>b</i> [Å]	6.076	5.975	7.239	17.28	6.643	6.831
<i>c</i> [Å]	10.771	11.050	16.821	6.807	7.401	7.499
<i>A</i> (deg)	90	90	90	90	90	90
<i>B</i> (deg)	91.05	91.54	90	90	97.32	97.39
<i>γ</i> (deg)	90	90	90	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1511.7	1564.1	798.69	862.7	1390.3	1463.7
<i>Z</i>	4	4	4	4	4	4

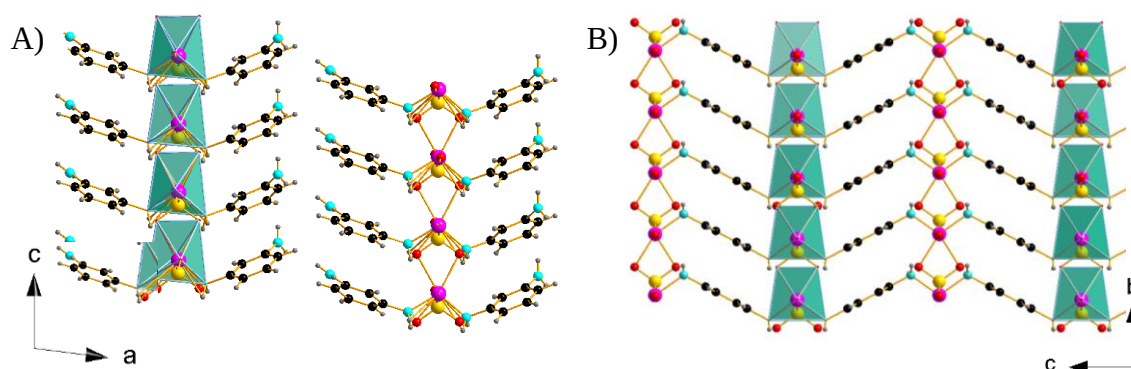


Fig 2. A) Crystal structure of compounds 3 and 4. B) Crystal structure of compounds 5 and 6.

References

- [1] O'Brien and Pickett, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3843-3858.
- [2] X. Fang, M. Roushan, R. Zhang, J. Peng, H. Zeng and J. Li *Chem. Mater.* **2012**, 24, 1710-1717.
- [3] A. Clearfield, *Dalton Trans.*, **2008**, 6089-6102.
- [4] R.C. Haushalter, L.A. Mundi, *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 31.
- [5] H. B. Yao, M. R. Gao and S. H. Yu, *Nanoscale*, **2010**, 2, 323.
- [6] O. Kammoun, W. Rekik, H. Naili, T. Bataille; *New J. Chem.*, **2015**, 39, 2682-2689.
- [7] K. Lubarda-Durnas, D. Mucha, P. Sanz-Camacho, W. Łasocha, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 2195-2201.
- [8] Altomare et al. *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 768-775.
- [9] Altomare et al., *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 1197-1202.
- [10] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **2014** 229(5), 345-352.

STRUKTURA KRYSTALICZNA NOWEGO POLIMERU KOORDYNACYJNEGO KWASU 1H-PIROLO[2,3-B]PIRYDYN-3- KARBOKSYLOWEGO Z JONAMI SODU

**Ksenia Szmigiel,¹ Ilona Turowska-Tyrk,² Danuta Michalska,²
Barbara Morzyk-Ociepa¹**

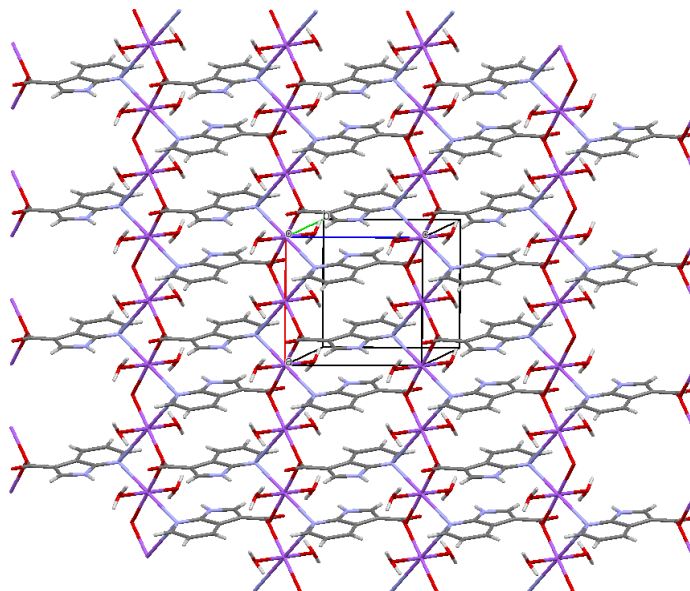
¹*Instytut Chemii Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza,
Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa*

²*Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 23, 50-370
Wrocław*

Otrzymano po raz pierwszy dwuwymiarowy polimer koordynacyjny, $[\text{Na}(\text{7AI3CA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, kwasu 1H-pirol[2,3-b]pyrydyn-3-karboksyowego (7AI3CAH), który jest inhibitorem akrozy [1].

Badania krystalograficzne wykazały, że $[\text{Na}(\text{7AI3CA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ krystalizuje w układzie trójskośnym (grupa przestrzenna $P\bar{1}$, $a = 7.2226(4)$, $b = 7.4342(7)$, $c = 8.8428(8)$ Å, $\alpha = 103.568(8)$, $\beta = 93.425(6)$, $\gamma = 91.233(6)^\circ$, $V = 460.42(7)$ Å³ i $Z = 2$).

W otrzymanym związku koordynacyjnym atom azotu pierścienia pirolu nie uczestniczy w wiązaniu jonów sodu. Donorowe atomy azotu pierścienia pyrydyny i atomu tlenu grupy karboksylanowej 7AI3CA wiążą dwa krystalograficznie niezależne jony sodu, tworząc polimeryczną strukturę związku. Oba jony sodu znajdują się w otoczeniu oktaedrycznym ligandów z deformacją rombowa. Strukturę krystaliczną polimeru koordynacyjnego stabilizują wiązania wodorowe typu: $\text{N-H}\cdots\text{O}$ i $\text{O-H}\cdots\text{O}$.



Rys. 1. Fragment sieci krystalicznej $[\text{Na}(\text{7AI3CA})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$.

Literatura

[1] J. H. Jiang, X. F. Liu, C. H. Zhen, et al., Chin. Chem. Lett. 22 (2011) 272–275.

DIFFUSION-CONTROLLED LIGAND EXCHANGE CRYSTAL GROWTH OF ISOSTRUCTURAL INORGANIC-ORGANIC HALOGENIDORHODATES(III)

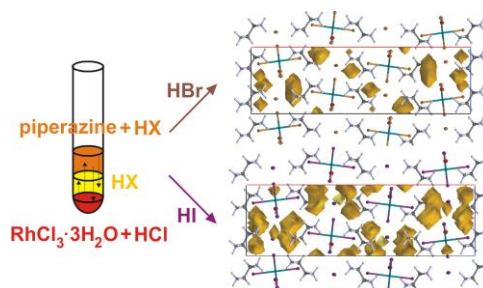
Maciej Bujak^{1,2}

¹Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland

²Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforchung, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1; D-40225 Düsseldorf, Germany

The synthesis of new open-framework inorganic-organic materials attracts considerable attention because of their potential applications in gas storage, catalysis, adsorption and separation, and is nowadays one of the most important aims of crystal engineering. There are several methods and techniques used to synthesize, control the final composition, and grow single crystals of those hybrids. Ligand exchange reactions were found to be a convenient way to obtain new materials and, which is more important, easily modify, redesign, and improve materials using preplanned synthesis that can be carried out at relatively mild conditions [1, 2].

The poster will present an efficient diffusion-controlled ligand exchange crystal growth procedure along with X-ray diffraction, supported by spectroscopic and thermoanalytical, studies for monohydrates of piperazine-1,4-diium hexabromidorhodate(III) bromide and hexaiodidorhodate(III) iodide. Both inorganic-organic hybrids, defined by the general formula $(C_4H_{12}N_2)_2[RhX_6]X \cdot H_2O$ ($X = Br$ or I), crystallize in the orthorhombic $Pnma$ space group, and they are isostructural with an isostructurality index above 95%. The cationic building blocks – piperazine-1,4-diium ions and the inorganic components – slightly distorted octahedral $[RhX_6]^{3-}$ complexes, isolated X^- anions and water of crystallization molecules are connected by related but different systems of interactions. The comparison of packing arrangements and interactions in the crystals of inorganic-organic hybrids with those in metal-free $(C_4H_{12}N_2)Br_2 \cdot H_2O$ and $(C_4H_{12}N_2)I_2 \cdot I_2$ clearly illustrates the occurrence and hierarchy of specific interactions: the bromide-containing structures are dominated by the $O/N/C-H \cdots X$ hydrogen bonds that are less pronounced or exchanged by the $X \cdots X$ halogen bonds in the corresponding iodide-containing structures [3].



References

- [1] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.*, **112** (2012) 933.
- [2] G. K. H. Shimizu, *J. Solid State Chem.*, **178** (2005) 2519.
- [3] M. Bujak, *Cryst. Growth Des.*, **15** (2015) 1295.

INFLUENCE OF ALLUMINIUM FOIL ON HIGH RESOLUTION DATA IN CO-CRYSTALS OF UREA WITH GLUTARIC ACID

Anna Kmak,¹ Anna Krawczuk,¹ Joachim Kusz²

¹ Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

² Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 40-007 Katowice

It has been recently reported [1] that Mo sealed microsources reveal low spectroscopic purity of the monochromated beam. The accuracy of measured intensities using Mo source are significantly reduced, owing to contamination by lower-energy radiation. This occurrence produces streaks elongated along the radial directions in reciprocal space causing errors on low-angle intensities of Braggs reflections and some systematic absence violations. This in turn has a strong impact on high-resolution X-ray diffraction experiments for electron density studies, where high precision and accuracy of the low-angle data is crucial for obtaining good quality deformation densities in a given system. In order to deal with the problem a simple solution was proposed such as using aluminum filter (ca 100 μ m thick) which efficiently removes the low-energy contaminant photons.

Here we present electron density studies on co-crystal of urea and glutaric acid for which measurements were performed in the absence and presence of Al foil (ca 90 μ m) located inside the cup at the end of the collimator. High-resolution low-temperature X-ray diffraction measurements were done using Agilent SuperNova diffractometer, equipped with Mo microsource, CCD Atlas detector, a motorized kappa goniometer and an Oxford Cryostream 700 cooled nitrogen stream. Data were collected up to 0.46 $\text{\AA}$ resolution. In order to access the information about electron density distribution, multipolar model of Hansen and Coppens [2] implemented in XD package [3] was used for both cases.

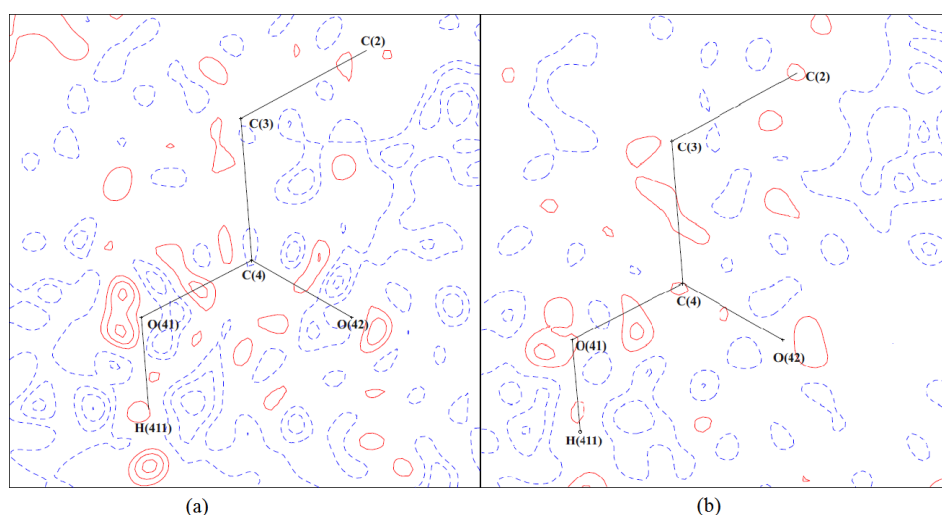


Figure 1 Residual density maps in co-crystal of urea and glutaric acid (a) data collection without Al filter, (b) data collection with Al filter. The positive (solid red lines) and negative (solid blue lines) contours are drawn at intervals 0.05e $\text{\AA}^{-3}$.

Literatura

- [1] P. Macchi, H.B. Bürgi, A.S. Chimpri, J. Hauser, Z. Gál, *J. Appl. Cryst.* **44** (2011) 763-771.
- [2] N.K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A* **34** (1978) 909-921.
- [3] A. Volkov, P. Macchi, L.J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *XD2006: A computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors*, **2006**.

BADANIA STRUKTURALNE ORAZ WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYCZNE KOMPLEKSÓW Z BLOKIEM $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$

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

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

Badania związków wielofunkcyjnych łączących kilka właściwości (np. magnetyzm, porowatość, chiralność, właściwości przewodzące, fluorescencyjne) stanowią wciąż ogromnie ważną dziedzinę chemii materiałów [1]. Aby związki wykazywały interesujące właściwości magnetyczne paramagnetyczne jony powinny oddziaływać przez mostki, a wśród nich istotne miejsce ze względu na jakość tworzonych oddziaływań wykazują szczawiany. Tworzą one bogactwo struktur ze względu na wielość sposobów koordynacji jonów metali. Prowadzi to do otrzymania różnorodnych topologii: 0D, 1D, 2D oraz 3D [2, 3].

Celem naszych badań było otrzymanie związków z jonami paramagnetycznymi mostkowanymi szczawianami. W syntezach stosowano strategię bloków budulcowych – wykorzystywano jako związek startowy $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a pozostałe bloki były wytwarzane w mieszaninie reakcyjnej przez dobór odpowiedniej kolejności dodawania substratów. Kryształy otrzymywaliśmy w procesie powolnego odparowania rozpuszczalnika. Pomiary dyfrakcyjne zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej stosując promieniowanie MoK_α na dyfraktometrze z detektorem Oxford Sapphire CCD lub na linii BL14.2 na synchrotronie BESSY II w Berlinie w temperaturze 100 K. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano następujące wzory: $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ox})]\{[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)][\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\{\text{Cu}(\text{phen})_2\}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Cu}(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $[\text{M}(\text{phen})_3][\text{K}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}$ – **3**, Fe – **4**), (bpy – 2,2'-bipirydył, phen – 1,10-fenantrolina). Dla otrzymanych związków przeprowadzono analizy składu, badania spektroskopowe (IR) oraz pomiary podatności magnetycznej.

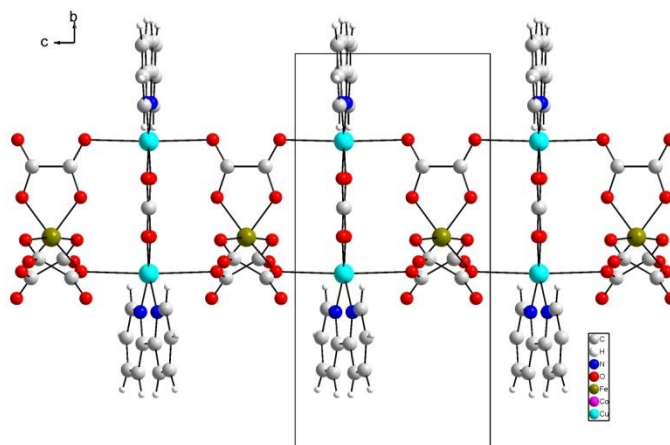
Najciekawszym z otrzymanych związków pod względem strukturalnym jest (**1**), w którym obserwuje się łańcuchy składające się z naprzemiennie ułożonych bloków $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ oraz dimerów miedziowych $[\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2+}$, w których piątą i szóstą pozycję w sferze koordynacyjnej jonów miedzi(II) zajmują atomy tlenu z jonów szczawianowych z bloku żelaza(III) (Rys. 1). W tym związku każdy z niezależnych krystalograficznie jonów miedzi tworzy wiązanie z blokiem żelaza(III) w inny sposób: przez wewnętrzny bądź zewnętrzny atom tlenu.

W związku (**2**), składającym się z kationowego trimeru oraz anionowego dimeru występują dwa rodzaje koordynacji szczawianów. Kation składa się z centralnego szczawianowego bloku żelaza(III) oraz przyłączonych do niego dwóch bloków miedzi(II), anion zaś jest heterometalicznym dimerem (Rys. 2).

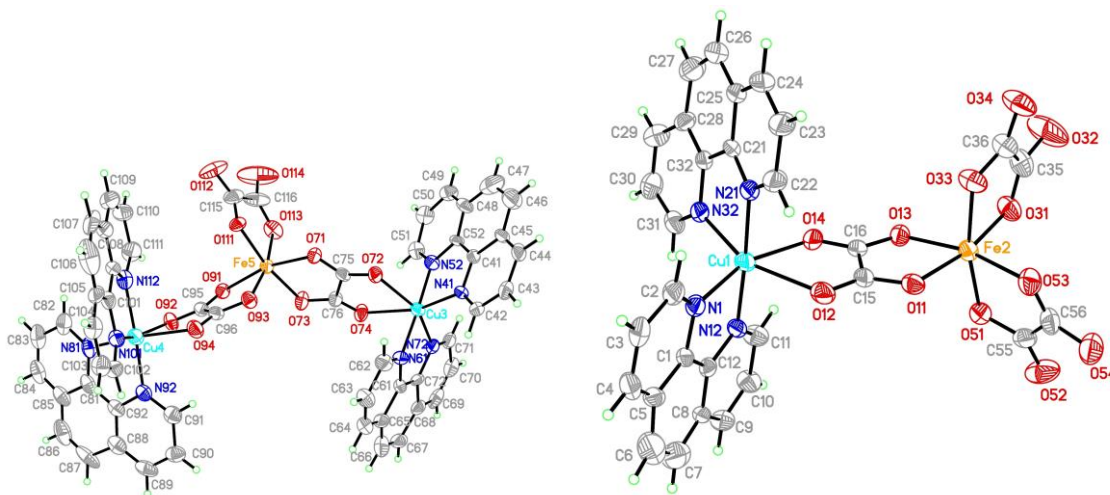
W izomorficznych związkach (**3**) i (**4**) występują anionowe łańcuchy zbudowane ze skoordynowanych jonów potasowych i żelaza(III). W związkach tych dwa jony szczawianowe uczestniczą w mostkowaniu, podczas gdy trzeci jest skoordynowany dwukleszczowo wyłącznie do jonu żelaza(III). Kationy $[\text{M}^{\text{II}}(\text{phen})_3]^{2+}$ i cząsteczki wody są ułożone pomiędzy łańcuchami $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_{2.5}\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{2-}$. Cząsteczki wody tworzą

wiązania wodorowe z sąsiednimi łańcuchami i pełnią ważną rolę w tworzeniu sieci krystalicznej.

W wyniku badań stwierdziliśmy, że układy stosunkowo prostych ligandów oraz jonów metali dają zadziwiające bogactwo produktów i struktur. O kierunku przebiegu reakcji decydują subtelne czynniki, jak np. stosunek stechiometryczny, temperatura reakcji, warunki krystalizacji. W otrzymanych związkach ze względu na obecność mostków szczawianowych obserwuje się sprzężenia między jonami paramagnetycznymi.



Rys. 1. Struktura łańcucha w $[\text{Co}(\text{bpy})_2(\text{ox})][\{\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{C}_2\text{O}_4)\}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (1)



Rys. 2. Struktura $[\{\text{Cu}(\text{bpy})_2\}_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3][\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2)

Literatura

- [1] M. Pilkington, S. Decurtins, in: *Comprehensive Coordination Chemistry II*, eds. J.A. McCleverty, T.J. Meyer, Elsevier, 2003, vol. 7, ch. 7.4 (High Nuclearity Clusters: Clusters and Aggregates With Paramagnetic Centers: Cyano and Oxalato Bridged Systems), pp. 177-229.
- [2] M. Gruselle, C. Train, K. Boubekur, P. Gredin, N. Ovanesyan, *Coord. Chem. Rev.* **250** (2006) 2491-2500.
- [3] T.M. Muzioł, G. Wrzeszcz, *Polyhedron* **109** (2016) 138-146.

STRUKTURA KRYSTALICZNA POLIMERU KOORDYNACYJNEGO MIEDZI(II) Z TLENKIEM 1,3,5-TRIAZA-7-FOSFAADAMANTANU Z DODATKOWYMI ŁĄCZNIKAMI AZYDKOWYMI

Ewelina I. Śliwa, Piotr Smoleński

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

Polimery koordynacyjne od lat cieszą się wciąż rosnącym zainteresowaniem wśród wielu badaczy. Ta klasa związków fascynuje wspaniałą różnorodnością strukturalną oraz szerokim spektrum ich potencjalnego zastosowania.

W związku z rozwojem elektroniki wielu badaczy zwróciło się w stronę elektroniki molekularnej czyli nowych układów wielordzeniowych, w których występuje sprzężenie magnetyczne. Dlatego wciąż trwają poszukiwania magnesów molekularnych, które w porównaniu do magnesów nieorganicznych m. in. rozpuszczają się w wodzie bądź rozpuszczalnikach organicznych oraz posiadają ciekawe właściwości elektryczne i strukturalne.

Ze względu na obecność jednego niesparowanego elektronu, jon miedzi(II), stanowi atrakcyjny atom centralny. Natomiast jon azydkowy może wiązać jony metali przejściowych na wiele sposobów, a ponadto posiada zdolność do transmisji oddziaływań magnetycznych. W związkach koordynacyjnych zawierających w swojej strukturze jony azydkowe, centra paramagnetyczne mogą oddziaływać w sposób ferromagnetyczny bądź antyferromagnetyczny. Tlenek 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanu jest stabilnym ligandem aminofosfinowym dobrze rozpuszczalnym w wodzie oraz w rozpuszczalnikach średniopolarnych. Ponadto posiada trzy atomy donorowe azotu oraz atom tlenu, dzięki którym możliwa jest różnorodna koordynacja do atomu centralnego, a co za tym idzie, otrzymanie interesujących pod kątem zastosowania – polimerów koordynacyjnych o niezwyklej topologii sieci krystalicznej.

Na plakacie zostanie zaprezentowana struktura krystaliczna dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego, krystalizującego w układzie trójskośnym. Struktura $[\text{Cu}_2(\text{PTA}=\text{O})(\mu_{-1,1}\text{-N}_3)_4]_n$ zbudowana jest z pięciokoordynacyjnych jonów miedzi(II) o geometrii piramidy trygonalnej, które połączone są ze sobą podwójnymi mostkami asymetrycznymi typu *end to on*, $\mu_{-1,1}\text{-N}_3$. Ligandy $\text{PTA}=\text{O}$ sąsiednich atomów centralnych występują po przeciwnych stronach łańcucha, koordynując naprzemiennie do atomu centralnego poprzez atom azotu z klatki adamantanu oraz atom tlenu.

W najbliższej przyszłości związek ten zostanie w pełni scharakteryzowany za pomocą metod spektroskopowych. Przeprowadzone będą również badania magnetyczne.

CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{KErW(CN)}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Marek Daszkiewicz,¹ **Iryna Typilo**,² **Dariya Semenyshyn**,² **Lubomir Gulay**³

¹*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland*

²*Institute of Chemistry and Chemical Engineering, National University "Lvivska
Polytechnika", Bandera St. 12, UA-79013 Lviv, Ukraine*

³*Department of Ecology and Protection of Environment, Eastern European National
University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine*

The complex $\text{KErW(CN)}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ was prepared by mixing of aqueous solution of $\text{K}_4[\text{W(CN)}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with ErCl_3 . After mixing the solution was stored in dark in a refrigerator. Small single crystal for crystal structure investigation was selected. 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 $\text{MoK}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). The raw data were treated with the CrysAlis Data Reduction program [1] 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 [2].

The $\text{KErW(CN)}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ compound crystallizes in the monoclinic system (space group $P2_1/c$, $a = 8.9175(2)$, $b = 14.5974(4)$, $c = 16.1276(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104.229(2)^\circ$). The coordination polyhedra of the tungsten atoms are distorted tetragonal antiprisms $[\text{W(CN)}_8]$. The coordination polyhedra of the erbium atoms are distorted tetragonal antiprisms $[\text{Er(NC)}_4(\text{OH}_2)_4]$. The coordination polyhedra of the potassium atoms are distorted trigonal prisms $[\text{K(NC)}_3(\text{OH}_2)_3]$.

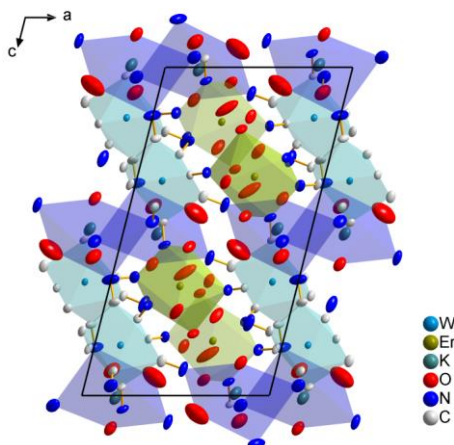


Fig. 1. A view of the unit cell along b axis of $\text{KErW(CN)}_8 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

References

- [1] Oxford Diffraction, CrysAlis CCD and CrysAlis RED. version 1.171.30.3. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, England, 2006.
- [2] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A* **A64** (2008) 112.

THE HMTA COORDINATION COMPOUNDS AS EFFECTIVE PRECURSORS OF ZnO NANOPARTICLES WITH REQUIRED MORPHOLOGY

Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński

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

Nowadays, the design and synthesis of coordination polymers are an intensely expanding part of the coordination chemistry. The immense interest in such compounds originates from both, the diversity of adopted structural topologies and the outstanding applicable properties, allowing usage of such compounds as luminescent materials, molecular magnets, nonlinear optical materials, catalysts [1-4]. One of the new and promising applications of coordination polymers is their employment as precursors of nanoparticles of binary compounds (e.g. metal oxides or sulphides) [5]. It is possible to control the size and morphology of nanoparticles by intentional modification of precursor structure. It is extremely important, because in multiple cases, the expected properties of nanomaterials are strictly related to the proper setup of both aforementioned features.

The hexamethylenetetraamine (hmta) is a ligand successfully employed in synthesis of coordination polymers [6]. It is representative of tertiary amines, which possesses four exposed nitrogen atoms, and hence, can act as a potential tetradentate ligand (it can create from one to four metal–ligand bonds, what is necessary condition for construction of coordination polymers with various dimensionality). This ligand can also behave as an acceptor of hydrogen bonds, allowing formation of versatile supramolecular networks [7].

The current work presents effective application of coordination compounds as the precursors for production of ZnO nanoparticles. Structurally different coordination compounds of zinc carboxylates with hmta were synthesised and characterised by X-ray crystallography and thermal analysis. On the basis of these studies, the method of converting of coordination precursors to ZnO nanoparticles was designed and subsequently applied. The morphology of synthesised nanoparticles is strictly related to the structure of the polymeric net of the coordination precursor.

Acknowledgement

This work was financed by Young Scientists' Fund at the Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Grant W-3/FMN/10G/2015.

References

- [1] K. Banerjee, S. Roy, M. Kotal, K. Biradha, *Cryst. Growth Des.*, **15** (2015) 5604.
- [2] B. Machura, J. Palion, J. Mroziński, B. Kalińska, R. Kruszyński, *Polyhedron*, **49** (2013) 216.
- [3] Z. Lian, K. Jiang, T. Lou, *RSC Adv.*, **5** (2015) 82781.
- [4] M. Yadav, A. Bhunia, S.K. Jana, P.W. Roesky, *Inorg. Chem.*, **55** (2016) 2701.
- [5] M. Payehghadr, V. Safarifard, M. Ramazani, A. Morsali, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **22** (2012) 543.
- [6] A.M. Kirillov, *Coordination Chemistry Reviews*, **255** (2011) 1603.
- [7] R. Kruszyński, T. Sieranski, M. Świątkowski, M. Zielak, J. Wojciechowski, M. Dzierawska, B. Lewinski, *J. Coord. Chem.*, **67** (2014) 1332.

POLIMORFIZM IZOTAKTYCZNEGO POLIPROPYLENU W OBECNOŚCI NANOCZĄSTEK SREBRA

Daniel Hybiak¹ Józef Garbarczyk^{1,2}

¹*Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej,
ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań*

²*Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Gnieźnie im. Hipolita Cegielskiego,
ul. Ks. Kard. Stefana Wyszyńskiego 38, 62-200 Gniezno*

1. Wprowadzenie.

Nukleacja heterogeniczna izotaktycznego polipropylenu (iPP) jest metodą pozwalającą na zwiększanie temperatury w jakiej zachodzi proces krystalizacji stopu polimerowego. Skutkuje to tym, że ulega skróceniu czas zestalania polimeru, a tym samym cykl produkcyjny. W wyniku czego wzrasta zysk ekonomiczny z danego produktu. W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie nanocząstkami metali oraz tlenkami metali jako potencjalnymi środkami nukleującymi [1,2]. Jednak jak wykazują badania jedynie srebro o wymiarach nanometrycznych posiada zdolności polimorficzne wobec matrycy polipropylenowej [3-5]. Obecność srebra w iPP powoduje powstawanie formy krystalograficznej beta (β). Odmiana ta wobec powszechnie występującej formy α cechuje się większą udarnością, plastycznością, a także jest bardziej odporna na fotodegradację.

2. Przygotowanie próbek.

Próbki do badań przygotowano dwuetapowo. W etapie pierwszym wymieszano granulaty iPP z nanocząstkami srebra w procesie wytłaczania uzyskując nanokompozyty o zawartości 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; oraz 0,8% wag. nAg. Etap drugi polegał na rekrytalizacji nanokompozytów w warunkach nieizotermicznych przy użyciu stolika grzewczego. Szybkość chłodzenia próbek wynosiła 5°C/min.

3. Szerokokątowa dyfrakcja promieni rentgenowskich (WAXS).

Pomiary krystalizowanych próbek wykonano w zakresie kąta $2\theta = 10\text{--}30^\circ$ stosując promieniowanie miedziowe ($\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$) i krok zliczania $0,04^\circ/3s$.

Poprzez zastosowanie metody WAXS można było zanalizować obecność oraz zawartość danej odmiany krystalicznej iPP. Natomiast, rozdział maksimów dyfrakcyjnych przeprowadzono wykorzystując system hybrydowy, składający się z funkcji Gauss'a i Cauchy'a przy użyciu programu WAXFIT [6]. Następnie, po rozdzieleniu maksimów wyznaczono udział formy β iPP (parametr k) na podstawie wzoru zaproponowanego przez Turner-Jones i jej współpracowników [7] (1).

$$k = \frac{I_{\beta 1}}{I_{\beta 1} + I_{\alpha 1} + I_{\alpha 2} + I_{\alpha 3}} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie: I – to intensywność maksimów dyfrakcyjnych pochodzących od poszczególnych płaszczyzn sieciowych; odpowiednio $I_{\beta 1}$ – (300) forma β ; $I_{\alpha 1}$ – (110) forma α ; $I_{\alpha 2}$ – (040) forma α ; $I_{\alpha 3}$ – (130) forma α .

4. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC).

Badania DSC próbek otrzymanych w warunkach izotermicznych przeprowadzono za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego firmy Mettler Toledo. Szybkość ogrzewania próbek ustawiono na 10 °C/min natomiast chłodzenie wynosiło 5 °C/min. Etap chłodzenia był poprzedzony wygrzewaniem próbek w temperaturze 220°C przez okres 15 minut.

Wyniki i wnioski

1. Zawartość polimorficznej odmiany beta (parametr k) w otrzymanych kompozytach wynoszą odpowiednio 29,5; 28,8; 33,4; 67,1; 46,8%. Spadek zawartości formy beta przy stężeniu 0,8% wag nAg można tłumaczyć prawdopodobną agregacją nanocząstek. Powoduje to obniżenie aktywnej powierzchni nukleacyjnej.
2. Temperatura początkowa krystalizacji ulega zwiększeniu z wartości początkowej dla czystego iPP około 124°C do około 132°C.
3. Czas indukcji procesu krystalizacji ulega skróceniu z ponad 19 minut do około 17,5 minuty.
4. Czas połówkowy dla początkowych stężeń ulega nieznacznemu wzrostowi natomiast dla wyższych stężeń wartość ta podlega widocznemu obniżeniu.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego 03/32/DSPB/0603.

Literatura

- [1] Z. Zhang, C. Wang, Z. Junping, K. Mai, Polym. Int., **61**, (2012), 818.
- [2] S.C. Tjong, S.P. Bao, e-Polymers **139**, (2007), 1618.
- [3] D.W. Chae, B.C. Kim, Macromol. Mater. Eng. 290, (2005), 1149.
- [4] D. Hybiak, J. Garbarczyk, Polimery, **59 (7/8)**, (2014), 585.
- [5] D. Hybiak, S. Chmielewska, J. Garbarczyk, Polimery, **60 (11/12)**, (2015), 700.
- [6] M. Rabiej, S. Rabiej, Fibres Text. East. Eur. **13 (5)**, (2005), 75.
- [7] A. Turner-Jones, J.M. Aizlewood, D.R. Beckett, Makromol. Chem. **75**, (1964), 134.

BADANIA SKŁADU FAZOWEGO MASY ODSIARCZAJĄCEJ SULPHUREX N TECHNIKAMI ANALIZY XRD & TERMICZNEJ

**Andrzej Żarczyński¹, Joanna Bojarska,¹ Katarzyna Klemba,¹ Grzegorz Rajnert,²
Wojciech M. Wolf,¹ Witold Sowiński,¹ Marcin Zaborowski,¹ Piotr Anielak¹**

¹*Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej,
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź*

²*Grupowa Oczyszczalnia Ścieków w Łodzi Sp. z o.o.,
ul. Sanitariuszek 66, 93-469 Łódź*

Biogaz powstaje m. in. podczas beztlenowej fermentacji osadów ściekowych, biomasy z rolnictwa oraz niektórych odpadów przemysłu rolno-spożywczego. Stanowi go mieszanina metanu i ditlenku węgla zawierająca także zanieczyszczenia, jak zwłaszcza siarkowodór, amoniak, para wodna i siloksany. Bardzo istotnym wskaźnikiem jakości biogazu jest obecność w nim siarkowodoru - związku wysoce toksycznego, utrudniającego techniczne wykorzystanie tego paliwa i mogącego prowadzić do zanieczyszczenia środowiska [1-3]. Zawartość siarkowodoru w biogazie przypadku stosowania osadów ściekowych jako surowca utrzymuje się zwykle w zakresie od kilkudziesięciu do kilku tysięcy ppm. Do usuwania siarkowodoru z biogazu stosowane są metody fizyczne, chemiczne i biologiczne, a w ich ramach technologie oparte o sorbenty stałe, ciekłe, a także procesy mikrobiologiczne [1-5].

Celem niniejszej pracy było wstępne wyznaczenie składu fazowego oraz charakterystyka właściwości powierzchniowych trzech prób masy odsiarczającej Sulphurex N, stosowanej do oczyszczania biogazu z siarkowodoru w Grupowej Oczyszczalni Ścieków w Łodzi Sp. z o.o. (GOŚ Łódź) [6]. Sulphurex N jako podstawowy składnik aktywny zawiera uwodniony tlenek żelaza(III) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mając postać wytlóków o uziarnieniu 8-20 mm [7].

Zastosowano metody rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRPD) i analizy termicznej do badań trzech prób sorbentu Sulphurex N. Pierwszej - świeżego materiału handlowego dostarczonego przez producenta, drugiej zużytej - usuniętej z reaktora 6 maja 2016 r. i wówczas pobranej do badań oraz trzeciej zużytej, lecz składowanej przy ograniczonym dostępie powietrza w okresie 10 tygodni. Do analiz rentgenowskich wykorzystano dyfraktometr polikrystaliczny X'PERT PRO MPD firmy PANalytical. Zastosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Do analizy danych wykorzystano program X'Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF4. Analizę termiczną tych samych próbek sorbentu wykonano w atmosferze powietrza stosując analizator „Setsys TG - DTA 16” firmy Setaram (Francja) połączony z kwadropolowym spektrometrem masowym „ThermoStar” firmy Balzers (Niemcy). Ponadto oznaczono powierzchnię właściwą, porowatość i dominujący promień porów wyżej opisanych prób sorbentu za pomocą techniki niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu i aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics.

Badania rentgenowskie wykazały obecność tlenków żelaza Fe_2O_3 i Fe_3O_4 we wszystkich trzech próbach sorbentu Sulphurex N, krzemionki SiO_2 , a także związków wapnia (węglanu CaCO_3 i dwuwodnego siarczanu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Wykryto także obecność siarki pierwiastkowej w obu próbach sorbentu zużytego.

Analiza termiczna (TG) w połączeniu z badaniami składu produktów gazowych (MS), wykonana w zakresie temperatury od 20 do 1000°C w atmosferze powietrza, wykazała obecność wody związanej fizycznie i fizykochemicznie oraz węglanów we wszystkich próbkach. Z kolei w sorbencie siarkowodoru Sulphurex N zużytym - zarówno usuniętym z reaktora w dniu 6 maja jak i magazynowanym w okresie 10 tygodni była obecna siarka. Stwierdzono, że zawartość tego pierwiastka w sorbencie magazynowanym była mniejsza niż w bezpośrednio usuniętym z odsiarczalnika, co wskazuje na jego stopniową oksydację w powietrzu, zapewne połączoną z uwalnianiem się ditlenku siarki do atmosfery.

Literatura

- [1] E. Kociołek-Belawejder, Ł. Wilk, *Przem. Chem.* **90(3)** (2011) 389.
- [2] J. Cebula, Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [3] T. Smolarek, *Eliksir*, **1(3)** (2016) 52.
- [4] A. Żarczyński, K. Rosiak, P. Anielak, W. Wolf, *Acta Innov.*, **12** (2014) 24.
- [5] Ł. Aleszczyk. *Przem. Chem.* **12** (2015) 2199.
- [6] G. Rajnert, Opis techniczno-technologiczny Grupowej Oczyszczalni Ścieków Łódzkiej Aglomeracji Miejskiej, Grupowa Oczyszczalnia Ścieków w Łodzi Sp. z o.o., Łódź 2013.
- [7] Karta charakterystyki produktu Sulphurex N (tritlenek diżelaza), nr CAS 1309-37-1, CS Additive GmbH, Werk Herten, Niemcy (2014).

WSTĘPNA CHARAKTERYSTYKA POWIERZCHNI I TEKSTURY SORBENTU HALOIZYTOWEGO METODAMI DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ, BET I MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

**Andrzej Żarczyński, Joanna Bojarska, Katarzyna Klemba, Marcin Zaborowski,
Małgorzata Iwona Szynkowska, Ewa Chreścijańska, Piotr Malinowski,
Magdalena Nowosielska, Jakub Kubicki, Piotr Anielak, Wojciech M. Wolf**

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

W ostatnim dwudziestolecu w Polsce i wielu krajach świata odnotowano znaczny wzrost produkcji biogazu - jednego z odnawialnych źródeł energii. Wytwarzanie biogazu pozwala zagospodarowywać m. in. bioodpady z rolnictwa, gospodarki ściekowej i komunalnej, a także przemysłu rolno-spożywczego. Jednym ze składników biogazu jest siarkowodór, który powoduje m. in. zanieczyszczenie atmosfery i korozję urządzeń produkujących energię elektryczną i ciepłą [1-5].

Badania wskazują, że modyfikowany haloizyt może być efektywnie stosowany do odsiarczania biogazu [4, 6-8]. Kopalnia Haloizytu „Dunino” Sp. z o.o. (Krotoszyce, powiat legnicki) eksploatuje jedyne złożę tego minerału w Europie i jedno z trzech na świecie. Cechy haloizytu - dwuwarstwowego glinokrzemianu to: duża powierzchnia właściwa bogata w centra aktywne, znacząca porowatość, zdolność sorpcji toksycznych i uciążliwych gazów (siarkowodór, amoniak, merkaptany, siloksany i in.) oraz metali ciężkich, a także wysoka odporność chemiczna i termiczna [6-9].

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie składu fazowego oraz charakterystyka właściwości powierzchniowych handlowego sorbentu haloizytowego Halosorb, z potencjalnym zamiarem stosowania tego materiału do oczyszczania biogazu z siarkowodoru. Halosorb został dostarczony z firmy PTH „Intermark” (Gliwice) o uziarnieniu w zakresach odpowiednio: 0-0,4 mm, 1-3 mm i 3-8 mm.

W badaniach sorbentu zastosowano metodę rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRPD) i skaningową mikroskopię elektronową z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS). Do analiz rentgenowskich wykorzystano dyfraktometr polikrystaliczny X'PERT PRO MPD firmy PANalytical. Zastosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Do analizy danych wykorzystano program X'Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF4. Ponadto oznaczono powierzchnię właściwą, porowatość i dominujący promień porów badanych próbek sorbentu za pomocą techniki niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu i aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics.

Badania rentgenowskie wykazały obecność haloizytu ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) - minerału zaliczanego do grupy kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), krzemionki (SiO_2), tlenków żelaza (Fe_2O_3 i Fe_3O_4), trójtlenku glinu (Al_2O_3) oraz siarczanu wapnia (CaSO_4) we wszystkich trzech próbach sorbentu Halosorb. Jednak w analizowanych próbach stwierdzano także obecność fazy amorficznej, co utrudniało ocenę ich składu ilościowego. Analizy z użyciem mikroskopii skaningowej z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS) potwierdziły, że badany sorbent składa się głównie z tlenków glinu, krzemu i żelaza, a ponadto wykazały, iż zawiera wapń i w

nieznacznych ilościach tytan oraz mangan. Rozkład pierwiastków na powierzchni sorbentu nie był jednorodny, bowiem stwierdzono skupiska tlenków glinu, krzemu i żelaza. Wykazano, że właściwości powierzchniowe wszystkich trzech prób analizowanego sorbentu są zbliżone.

Literatura

- [1] N. Abatzoglou, S. Boivin, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **3** (2009) 42.
- [2] J. Wilk, *Aura* **5** (2011) 18.
- [3] E. Kociolek-Belawejder, Ł. Wilk, *Przem. Chem.* **90(3)** (2011) 389.
- [4] A. Żarczyński, K. Rosiak, P. Anielak, W. Wolf, *Acta Innov.*, **12** (2014) 24.
- [5] T. Smolarek, *Eliksir*, **1(3)** (2016) 52.
- [6] J. Cebula, J. Sołtys, Usuwanie lotnych związków siarki z biogazu wytwarzanego w mikrobiogazowni rolniczej z wykorzystaniem nowego sorbentu, w: praca zbiorowa *Ekoenergetyka-Biogaz. Wyniki badań, technologie, prawo i ekonomika w rejonie Morza Bałtyckiego*, 58-61, Wyd. GSW, Gdańsk 2012.
- [7] J. Sołtys, A. Pytliński, K. Józwiak, B. Sołtys, Haloizyt ze złoża Dunino jako surowiec do wytwarzania sorbentów mineralnych”, w: *Sorbenty mineralne. Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie*. Red.: T. Ratajczak, G. Rzepa, T. Bajda, 457-469, Wyd. AGH, Kraków 2013.
- [8] A. Jaroń, A. Kuc, Charakterystyka DTA/TG i EGA-MS haloizytowego prekursora sorbentów mineralnych, *Prace XLIII Szkoły Inżynierii Materiałowej: Kraków–Rytro*, 27–30 IX 2015, 304-306.
- [9] P. Sakiewicz, R. Nowosielski, W. Pilarczyk, K. Gołombek, M. Lutyński, *J. Archiv. Mater. Manuf. Eng.* **48(2)** (2011) 177.

ELEKTRODY Ti/TiO₂-RuO₂ MODYFIKOWANE TLENKAMI METALI PRZEJŚCIOWYCH

Ewa Chrześcijańska, Elżbieta Kuśmierek, Joanna Bojarska, Andrzej Żarczyński,
Waldemar Maniukiewicz, Małgorzata Iwona Szynkowska

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

Aktywowane elektrody tytanowe należące do elektrod typu DSA (Dimensionally Stable Anode) są używane w procesach elektrochemicznych wspomaganych fotokatalizą. Powłoki tlenkowe elektrod wytwarza się metodą termicznej dekompozycji prekursorów na odpowiednio przygotowanym, odpornym na utlenianie podłożu tytanowym. Prekursorami są roztwory soli składników powłok o odpowiednio dobranym stężeniu, zgodnym ze składem wytwarzanych powłok tlenkowych. Zastosowanie tych elektrod jest niezwykle korzystne ze względu na efekt synergiczny procesu foto-elektrochemicznego [1-3]. Na uwagę zasługują elektrody tytanowe, które w swojej powłoce tlenkowej oprócz TiO₂ i RuO₂ zawierają inne tlenki, tj.: IrO₂, Nb₂O₅, Y₂O₃, ZrO₂. Elektrody te charakteryzują się dobrą aktywnością fotokatalityczną w procesach fotoelektrochemicznych [4, 5]. IrO₂ wykazuje dobrą aktywność elektro-katalityczną w procesie wydzielania wodoru [6].

Otrzymane elektrody pokryte powłokami tlenkowymi poddano badaniom fizykochemicznym i elektrochemicznym. Właściwości powierzchni elektrod tytanowych pokrytych TiO₂ i RuO₂ oraz modyfikowanych tlenkami metali przejściowych, takimi jak Nb₂O₅, ZrO₂, Y₂O₃, HfO₂ badano techniką SEM-EDS z wykorzystaniem elektronowego mikroskopu skaningowego S-4700, japońskiej firmy Hitachi. Badania składu fazowego wykonano metodą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej z wykorzystaniem dyfraktometru X`PERT PRO MPD (PANalytical). Właściwości elektrochemiczne elektrod badano w układzie trójelektrodowym z wykorzystaniem μ AUTOLAB (Ecochemie, Holandia) stosując metodę polaryzacji liniowej.

Warstewka tlenkowa zawierająca TiO₂ i RuO₂ nałożona na podłoże tytanowe jest spękana niezależnie od składu warstwy tlenkowej i temperatury wygrzewania, a powstałe szczeliny tworzą siatkę spękań o podobnym wyglądzie i podobnej wielkości. Modyfikacja składu warstwy tlenkowej przez dodatek Nb₂O₅, ZrO₂, Y₂O₃, HfO₂ powoduje wyraźną zmianę w wyglądzie powierzchni powłok tlenkowych, zwłaszcza w przypadku modyfikacji tlenkiem ZrO₂ czy Nb₂O₅. Wyniki składu powierzchni powłok tlenkowych metodą EDS potwierdziły obecność składników oraz obecność szczątkową chloru, wynikającą z niecałkowitego rozkładu prekursorów, którymi były chlorki rutenu i tytanu lub odpowiedniego pierwiastka. Dodatkowo, badania XRD wykazały obecność TiO₂ w formie rutylu. Trwałość powłok tlenkowych zależy od zawartości TiO₂ i RuO₂, a także od rodzaju obecności trzeciego tlenku. Najbardziej trwałą elektrodą jest Ti/RuO₂. Modyfikacja elektrody Ti/TiO₂-RuO₂ tlenkiem ZrO₂ poprawiła jej odporność na korozję. Obecność Nb₂O₅ lub Y₂O₃ w powłoce tlenkowej nie wpłynęła na poprawę odporności tych elektrod na procesy korozyjne. Modyfikacja elektrod Ti/TiO₂-RuO₂ tlenkami ZrO₂, Nb₂O₅, Y₂O₃ i HfO₂ ma wpływ na stopień degradacji związków organicznych w procesie fotoelektrycznym ze względu na efekt synergiczny tego

procesu. Wykonane badania będą pomocne w opracowaniu powłoki tlenkowej elektrod $\text{Ti/TiO}_2\text{-RuO}_2$ modyfikowanych tlenkami metali przejściowych, z możliwością wykorzystania energii promieniowania słonecznego do ich foto-aktywacji.

Literatura

- [1] R. Pelligrini, P. Peralta-Zamora, A. de Andrade, J. Reyes, N. Durin, *Appl. Cat. B: Environ.*, **22** (1999) 83.
- [2] E. Chrzescijanska, E. Kusmierek, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **257** (2013) 5.
- [3] E. Chrzescijańska, E. Kuśmerek, *Przem. Chem.*, **91** (2012) 1219.
- [4] C. Chabanier, D. Guay, *J. Electroanal. Chem.*, **570** (2004) 13.
- [5] J. Lim, P. Murugan, N. Lakshminarasimhan, J. Y. Kim, J. S. Lee, S. H. Lee, W. Choi, *J. Cat.*, 310 (2014) 91.
- [6] B. Kim, C. Park, H. Kwon, *J. Electroanal. Chem.*, **576** (2005) 296.

BACKSCATTERED ELECTRON IMAGING OF COAL ASH MICROSTRUCTURE

Laura Gonzalez Valdes, Dorota Nowak-Woźny, Wiesław Rybak

Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50 – 370 Wrocław

The mineral matter contained in a fuel undergoes several transformation processes under thermal treatment leading to the formation of liquid, solid and volatile products which represent a risk both for boiler operation and environmental pollution. The study of mineral matter transformation during coal combustion enable the understanding of chemical transformation, reactions and interactions between minerals and other organic matter present within the coal particle. In addition to the chemical changes, physical transformation such as particle size variation, changes in states of matter (evaporation, condensation, coalescence, agglomeration) and structural changes (crystalline form - form glassy) can be investigated.

A hard coal and a brown coal were selected as fuel and their ashes were examined by means of electron scanning microscopy SEM-EDX to identify and quantify the different components. The following figures show the ash sample microstructure with magnifications of 500, 1000, 2000 and 5000.

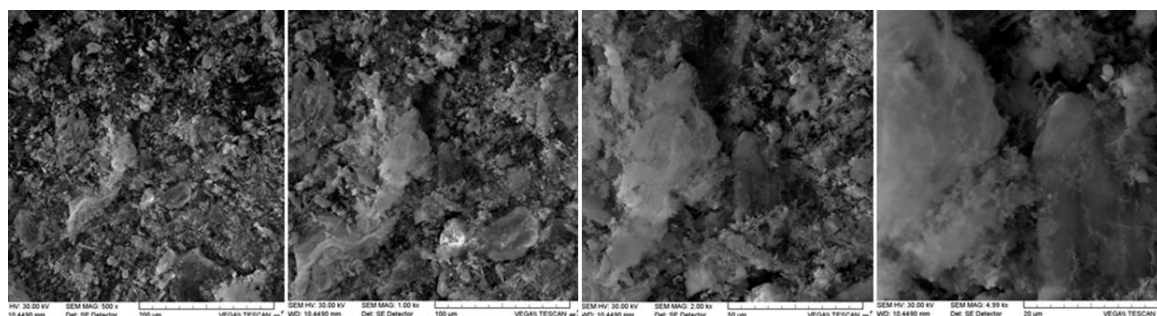


Fig 1. Microstructure of hard coal ash sample.

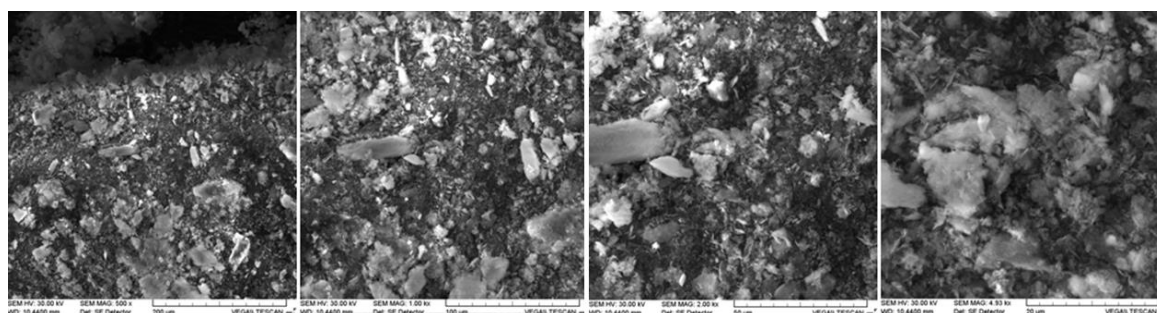


Fig 2. Microstructure of brown coal ash sample.

The structure of the material, as revealed by SEM images, show different features: loosely and dimensionally variable irregular grains, fine agglomerated grains and strongly sintered agglomerates and melted spherical grains. The most representative shaped grains were chosen from both ash samples and their chemical composition was analysed by EDX, together with a mean spectrum involving a larger area of the sample and providing an average elemental composition of each sample (Fig 3-4).

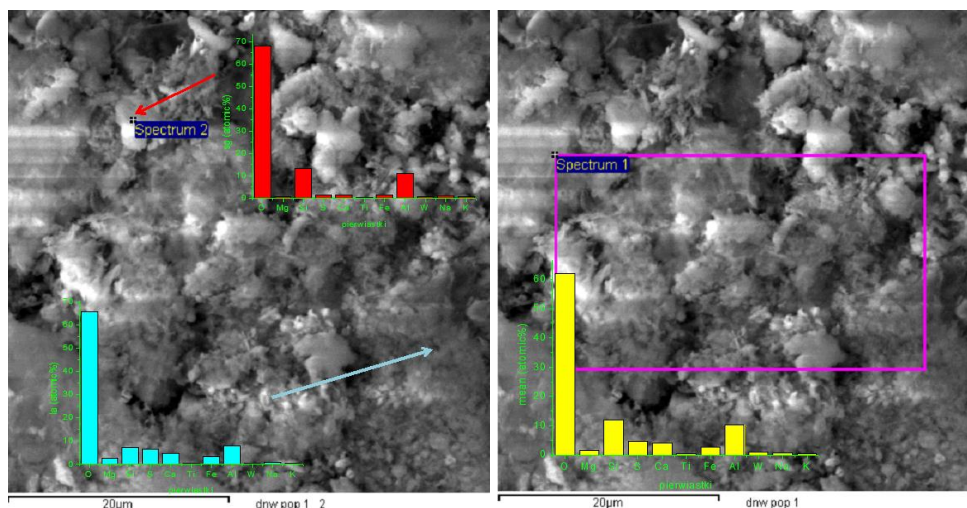


Fig 3. Composition of selected grains and area from hard coal ash sample.

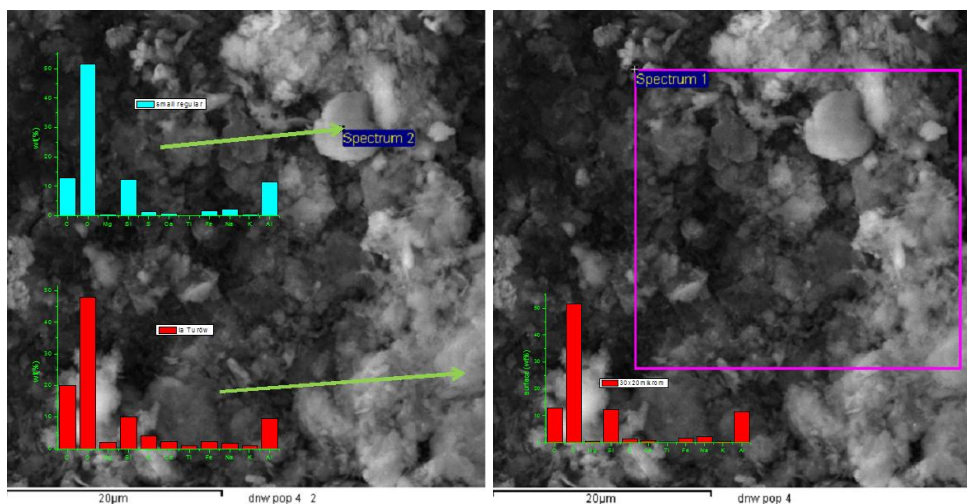


Fig 4. Composition of selected grains and area from brown coal ash sample.

The ash behaviour comprises one major obstacle towards the efficient combustion of solid fuels in power plants. Generally, the characteristics of coal ash are dependent on its composition and ash-to-slag mineral transformations throughout the heating processes. The presence of large amounts of inorganic constituents (alkali and alkali earth metals, chlorine and sulphur) enhance ash reactivity and may lead to severe ash-related problems during their thermal treatment such as fouling, slagging, erosion and corrosion. SEM-EDX provides detailed information on both the nature and the distribution of the mineral matter as well as the relations between grains and so the strength and sintering degree of the ash deposits.

Literature

- [1] J. Tomeczek and H. Palugniok. Kinetics of mineral matter transformation during coal combustion. *Fuel* 81/10 (2002) 1251–1258.
- [2] L. González Valdés, J. Warycha, D. Nowak-Woźny. Coal ash microstructure. 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu 24-26 VI (2015) 286-287.
- [3] S. Bethanis, C.R. Cheeseman and C.J. Sollars. Properties and microstructure of sintered incinerator bottom ash. *Ceramics International* 28 (2002) 881–886.

COMPOSITION AND MICROSTRUCTURE OF ASH DEPOSITS FROM CEREAL PELLET

Laura Gonzalez Valdes¹, Joanna Warycha,² Dorota Nowak-Woźny¹

¹*Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50 – 370 Wrocław*

²*Electrotechnical Institute- Division of Electrotechnology and Materials Science,
M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław*

Various arable crop residues such as straw or cereals are being investigated as candidate sources of boiler fuel. Alike the conventional solid fuels, many of the operational problems encountered in biomass-based power plants have been ash-related, yet the biomass components (both mineral and inorganic) differ significantly chemically, mineralogically and microstructurally. During thermal conversion, several physical and chemical complex transformations take place resulting in ash formation and deposition. The formation of fused or partly-fused agglomerates and slag deposits remain key considerations in their use due to the typically elevated concentrations of alkali metals in fuel and fuel ash. The propensity and the extent of fuels to slag heat transfer surfaces may result in increased boiler efficiency losses. Therefore, the combustion equipment and boiler plant must have the appropriate fuel assessment and design tools. Different predictive tools as mineralogical and microscopic techniques, using both optical and electron microscopy, are very useful for ash characterization.

This paper was addressed to evaluate the sintering behaviour and microstructure development of cereal pellet ash at three different temperatures by means of electron scanning microscopy (SEM-EDX). To determine the original composition, ash was prepared by incinerating cereal pellets at 350°C in a muffle furnace for 26 h to remove organic materials. Then the ash was pressed to form a cylinder with a diameter equal to 20mm and thickness of about a few millimetres. The samples were isochronally heated for two hours at the following temperatures: 600°C, 800°C and 1000°C. Afterwards, samples were cooled down to room temperature in a dry atmosphere. Collected samples were examined using a Tescan Vega-II scanning electron microscope with an energy-dispersive X-ray detector. The energy-dispersive X-ray system was used for elemental analysis of individual ash particles. Whole ash particles were also examined for their shape by SEM

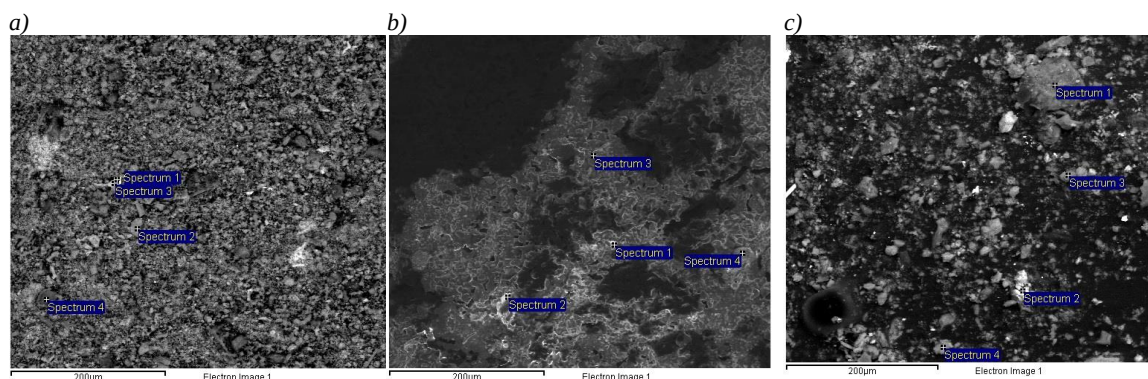


Fig 1. SEM micrographs of sintered ash samples at temperatures: a) 600°C, b) 800°C, c) 1000°C.

.Fig. 1 shows the microstructure development of the ash sample at different temperatures. Along the heating process, reactions between minerals and other inorganics occur. With increased temperature, ash reactivity is enhance and ash deposits become denser and stronger. Microscopically visible, mineral matter features concentrations of components within the matrix, as well as differentiated crystals or mineral fragments and pore structures. SEM analysis confirmed a significant increase in the degree of sintering with increased temperature. At higher temperatures, the microstructure showed a higher proportion of matrix material and fewer isolated ash particles, resulting in a more compact and hazardous deposit.

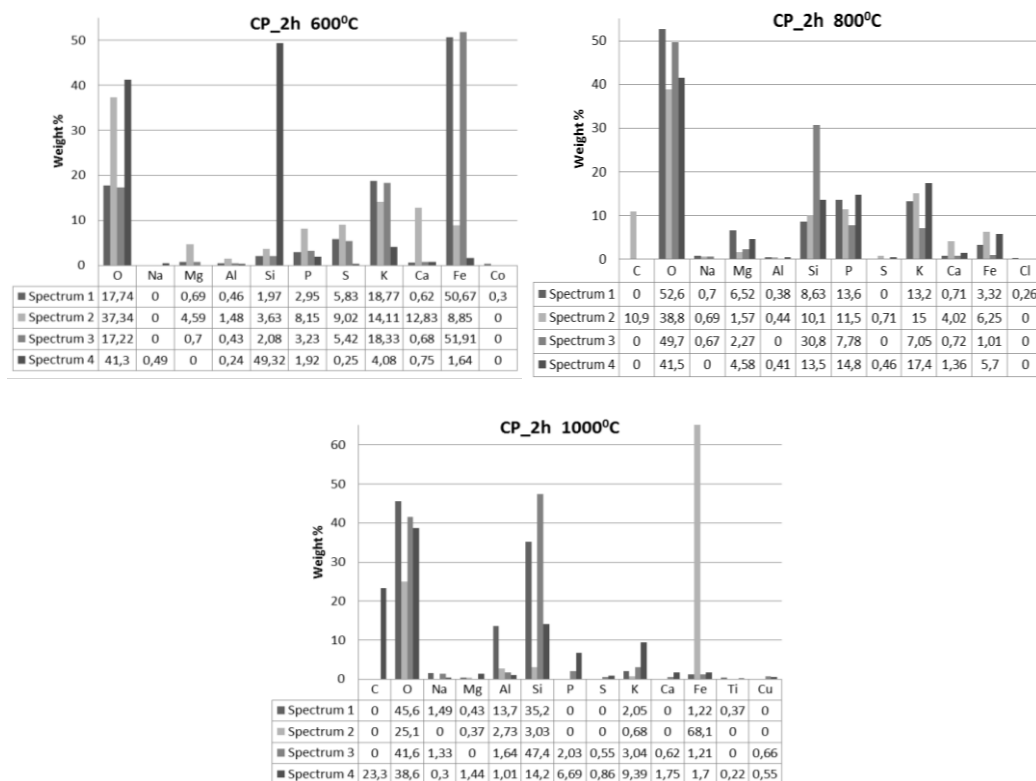


Fig 2. EDX elemental analysis of individual ash particles at different temperatures.

The chemical compositions of the sintered ash samples were analysed by EDX, and the corresponding results are shown in Fig. 2. It can be observed that the main ash forming elements are distributed differently, either in the ash matrix or as a separate distinct grain. The major elements of the sintered ash sample were O, Si, Fe, K and P.

Ash behaviour comprises a major obstacle towards the efficient combustion of solid fuels in power plants therefore, careful examination of fuel properties is required before large-scale implementation of specific crops can be undertaken.

Literature

- [1] L. González Valdés, J. Warycha, D. Nowak-Woźny. Coal ash microstructure. 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu 24-26 VI (2015) 286-287.
- [2] P. A. Jensen, F. J. Frandsen et al. SEM Investigation of Superheater Deposits from Biomass-Fired Boilers. Energy & Fuels 18 (2004) 378-384.
- [3] S. Wang, L. Baxter and F. Fonseca. Biomass fly ash in concrete: SEM, EDX and ESEM analysis. Fuel 87 (2008) 372-379

STRUCTURAL PHASE TRANSITION IN AMMONIUM HYDROGEN FUMARATE

Vasyl Kinzhybalov,¹ Adam Ingram,² Zbigniew Czapla,² Andrzej Kozdraś²

¹*Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland*

²*Department of Physics, Opole University of Technology, Ozimska 75,
45-271 Opole, Poland*

Hydrogen bonds are known to play very important role in biological systems and solid state structure. Especially important feature of some hydrogen bonds is presence of double (double-well-potential - DWP) potential well for protons. It often leads to structural phase transition of ferroic type. Among them there are well known ferroelectric, antiferroelectric and ferroelastic crystals as well. Usually hydrogen bonds leading to phase transition are formed between inorganic anions even in the case of organic-inorganic materials i.e.: betaine phosphate, betaine phosphite, glycine phosphite and 2-aminopyridine phosphate.

Intramolecular hydrogen bonds are formed in the case of organic anions of maleic acid. The another type of hydrogen bonded crystals formation seems to be possible in the case of fumaric acid salts. In this case one can expect the hydrogen bonded chains of organic anions. The ammonium hydrogen fumarate crystal was mentioned in 1925. The crystal is triclinic and isomorphous with sodium, potassium and rubidium hydrofumarate. However, there are no details on the structure, hydrogen bonds character, binding of ammonium cations and physical properties of the crystal. The results of structural and physical properties studies will be presented.

Contrary to isomorphous alkali metals hydrogen fumarates, ammonium analog turned out to possess structural phase transition (reversible first-order, 277/292 K on cooling/heating, Fig. 1a), that leads to extensive crystal cracking. Phase transition is accompanied by considerable change in dielectric permittivity (Fig. 1b) and suggests hydrogen atoms ordering in DWP that results in reorganization of hydrogen bonding network. On successive cooling/heating cycles dielectric permittivity value does not return to its original value (Fig. 1b) because of destruction of the sample.

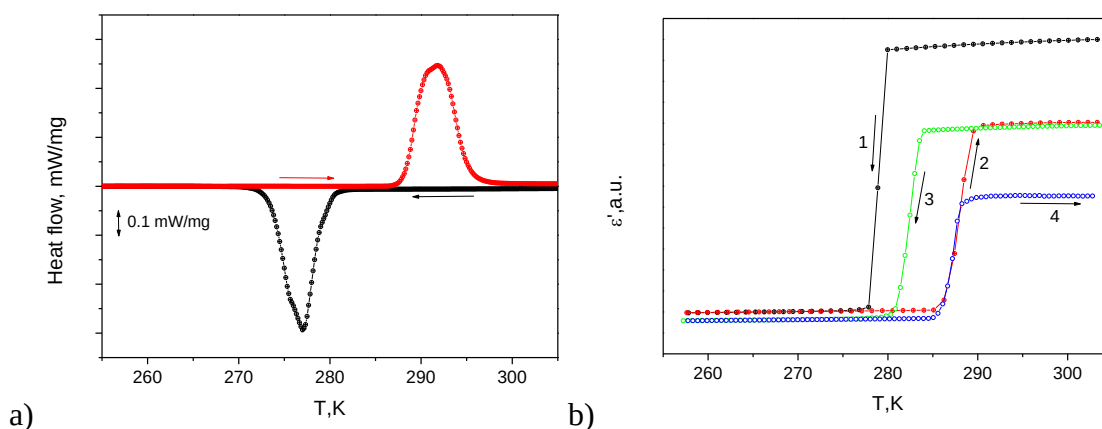


Fig. 1. (a) Heat flow and (b) temperature dependences of relative permittivity in successive cooling/heating cycles.

STRUKTURA MEZOPOROWATEJ KRZEMIONKI MODYFIKOWANEJ DIATOMITEM

Małgorzata Skibińska

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

Materiały mezoporowate według klasyfikacji IUPAC to materiały o średnicy porów w zakresie 2-50 nm. Mogą być zbudowane z wielu pierwiastków, a główne tlenki wchodzące w ich skład to SiO_2 , TiO_2 , ZnO_2 , Fe_2O_3 lub też mieszanina tych tlenków. Powszechnie stosowanym materiałem budulcowym materiałów mezoporowatych jest krzemionka. Zawdzięcza to ona swej stabilności termicznej, obojętności chemicznej oraz temu że jest tania i powszechnie dostępna. Materiały mezoporowate znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach życia ze względu na możliwości ich modyfikowania. Metody modyfikacji oparte są na wprowadzaniu na powierzchnię materiału grup funkcyjnych, tak by osiągnąć pożądane właściwości, kontrolować powierzchnię i wielkość porów, np. mezoporowate krzemiany z grupami tiolowymi mają wysoką skuteczność adsorpcji jonów metali ciężkich (Hg, Ag, Cd). Spośród silanów w tym celu wykorzystywane są najczęściej alkoksylany i alkilosilany. Włączenie grup funkcyjnych do mezoporowatej krzemionki może odbywać się w trakcie syntezy (współkondensacja) lub po syntezie (grafting). Modyfikowanie mezoporowatej krzemionki nanocząstkami srebra pozwala na otrzymanie materiałów o nowej strukturze.

Diatomy to luźne, porowate, lekkie skały pochodzenia organogenicznego. Powstały w wyniku akumulacji i zagęszczenia okrzemek. Zbudowane są w 60-95% z amorficznej krzemionki. Diatomit utworzony jest z uwodnionego SiO_2 i sklasyfikowany jako opal-A. Minerale mleczne zostały podzielone na trzy grupy, opal-A, -C, -CT, w zależności od stopnia krystaliczności i struktury krystalicznej. Opal-A jest przeważnie amorficzny. Opal-CT jest pół-krystaliczny. Składa się z krystalicznych regionów krystobalitu i trydymitu, gdzie opal-C tworzy dobrze zorganizowane formy krzemianu głównie w postaci krystobalitu. Krzemionka obecna w diatomicie zawiera od 3-8 % wody strukturalnej. Cechy, które sprawiają, iż ma on tak szerokie zastosowanie to niska gęstość, wysoka porowatość, niska przewodność cieplna, wysoka temperatura topnienia (od 1400 do 1750 °C w zależności od obecności zanieczyszczeń), rozpuszczalność tylko w silnie alkalicznych roztworach oraz kwasie fluorowodorowym, chemiczna obojętność. Stosowany jest jako dodatek do żywności czy środek zapobiegający zbrylaniu. Diatomit wykorzystywany jest nie tylko w przemyśle spożywczym ale i farmaceutycznym, tworzyw sztucznych, rolnictwie, czy w pralniach chemicznych. Najbardziej znaczącym zastosowaniem diatomitu przez Alfreda Nobla była w 1867 roku produkcja dynamitu. Mineral ten jest produktem łatwo dostępnym i stosunkowo niedrogim, stąd ma szerokie zastosowanie.

Zastosowanie dodatku diatomitu w klasycznej syntezie SBA-15 pozwoliło uzyskać materiały o nowych właściwościach. Materiały te są mezoporowate, o różnej powierzchni właściwej, powierzchni mikroporów i objętości porów w zależności od ilości dodawanego minerału. Syntezowane materiały posiadają strukturę uporządkowaną ale jest to inna struktura niż ta klasyczna charakterystyczna dla SBA-15.

MEZOPOROWATE PIANY Z DODATKIEM ZEOLITU NAY

Małgorzata Skibińska

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

MCF (Mesostructured Cellular Foam) to mezoporowate piany krzemionkowe otrzymywane metodą zol-żel. Stanowią one nową klasę trójwymiarowych aerożeli o niezwykle dużych porach. Wykorzystywane są jako nośniki katalizatorów, do rozdzielania, unieruchamiania dużych ugrupowań cząsteczkowych. Dzięki dużym porom proces dyfuzji substratów i produktów jest efektywniejszy, pozwala przezwyciężyć ograniczenia transferu masy w wielu reakcjach. Synteza materiału ma bardzo podobny przebieg jak dla mezoporowatej krzemionki SBA-15. Jako matryca wykorzystywany jest Pluronic 123, natomiast źródło krzemionki stanowi TEOS (tetraetylenoortokrzemian). Dodatkowo w przypadku otrzymywania MCF stosowany jest środek pęczniący TMB (trimetylobenzen). Stanowi on odczynnik niepolarny i przechodząc do hydrofobowego rdzenia miceli zwiększa je, tym samym zwiększając rozmiar porów produktu końcowego. Zmieniając stosunek TMB/P123 mamy możliwość regulowania wielkości porów materiału. Z kolei zeolity, krystaliczne glinokrzemiany metali alkalicznych lub metali ziem alkalicznych, są adsorbentami mikroporowatymi. Posiadają jednorodne pory o wymiarach wynikających z budowy komórki elementarnej (2 – 10 Å). Oprócz doskonałej selektywności adsorpcji charakteryzują się zdolnością do rozdzielania substancji dzięki występowaniu różnic w rozmiarach i kształtach cząsteczek. Zeolit Y jest to glinokrzemian wykazujący strukturę FAU (faujazytu) otrzymany syntetycznie, posiada właściwości sita molekularnego, cechuje się trójwymiarową strukturą, którą tworzą jednostki SiO_4 i Al_2O_3 połączone wspólnymi atomami tlenu. Celem pracy było przeprowadzenie syntezy MCF z bezpośrednim dodatkiem zeolitu NaY wprowadzanym do materiału już w trakcie syntezy piany. W ten sposób (one pot synthesis) otrzymano piany o dużym udziale mikroporów.

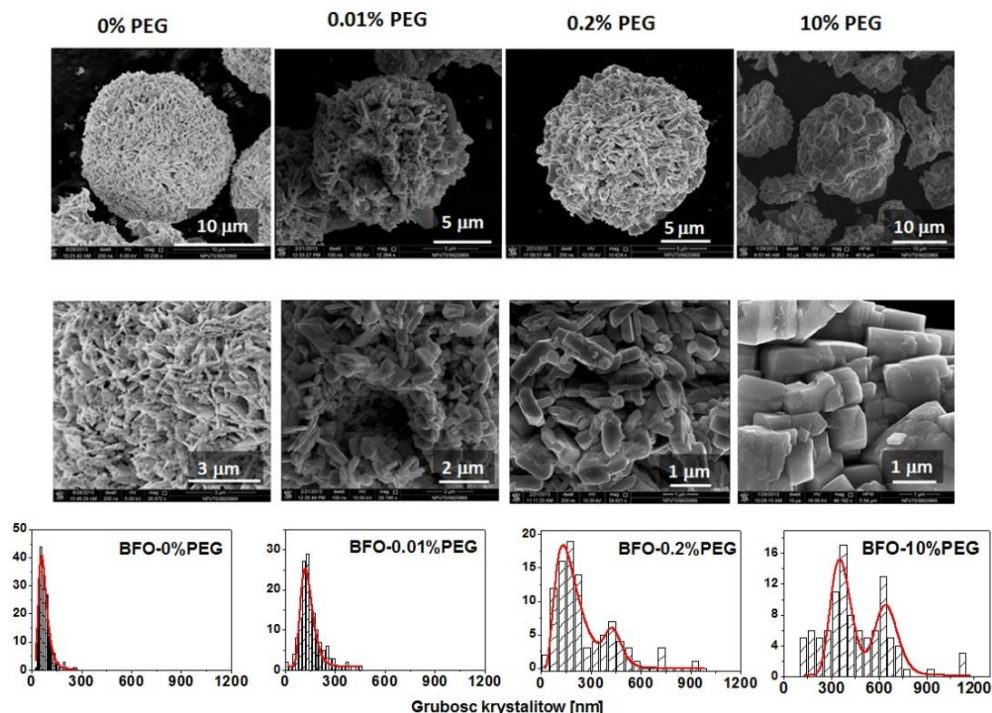
WPLYW POLIMERU PEG 2000 NA STRUKTURĘ I MORFOLOGIĘ MULTIFERROIKA BiFeO_3

K. Chybczyńska, B. Hilczer, M. Matczak, B. Andrzejewski

*Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk,
ul. Mariana Smoluchowskiego 17 60-179 Poznań*

Multiferroiki są zaliczane do „materiałów inteligentnych”, czyli materiałów, których własności można zmieniać lub kontrolować przez czynniki zewnętrzne [1]. Stanowią one grupę materiałów ferroicznych, które wykazują równocześnie co najmniej dwa podstawowe, dalekozasięgowe, ferroiczne parametry porządku. Multiferroiki mają istotne znaczenie dla nowoczesnej technologii, ponieważ mogą działać jako sensory pola magnetycznego oraz pełnić funkcje jednoczesnego gromadzenia i przetwarzania danych.

Żelazian bizmutu BiFeO_3 (BFO) ze względu na swoje unikatowe własności magnetoelektryczne wykazywane już w temperaturze pokojowej [2-4] jest obiektem szeroko zakrojonych prac badawczych wielu grup na świecie. Z uwagi na możliwość zastosowania multiferroików do zapisu/odczytu danych jest zrozumiałe, że im mniejszy rozmiar tych elementów tym więcej danych może być zapisane. Dlatego też kontrola rozmiaru i kształtu multiferroika już na etapie jego syntezy jest intensywnie badanym zagadnieniem, gdyż odgrywa kluczową rolę w określaniu właściwości fizycznych tego materiału.



Rys. 1 Mikrografie próbek BFO uzyskanych przy różnych zawartościach PEG 2000 w roztworze wyjściowym (wiersz górny oraz środkowy) oraz histogramy grubości kryształitów (dolny wiersz).

Dodatkowo, efekt rozmiarowy jest jednym ze sposobów na polepszenie własności multiferroicznych. Równie ważne jest opracowanie metody, która umożliwi uzyskanie wysokiej czystości próbek BFO. Głównym problemem w syntezie żelazianu bizmutu jest kinetyka układu $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, która łatwo prowadzi do powstania faz niepożądanych [5].

Proszkowe próbki BFO otrzymano z wykorzystaniem syntezy mikrofalowo hydrotermalnej. Jest to metoda, która wykorzystuje niskie temperatury (200 °C) oraz krótki czas syntezy (30 minut). Aby kontrolować grubość krystalitów do roztworu początkowego dodano różne koncentracje (0 - 10 wt %) Poli(glikolu etylenowego) (PEG 2000).

Szczegółowa analiza struktury krystalicznej wykazała, że dodatek PEG 2000 nie modyfikuje struktury krystalicznej BFO oraz nie promuje powstawania faz pasożytniczych. Mikrografie SEM próbek otrzymanych przy różnej koncentracji polimeru prezentuje rys.1. Górny wiersz prezentuje sferyczne agregaty przypominające formą kwiaty, które składają się z wielu nano krystalitów. Grubość krystalitów jest silnie skorelowana z koncentracją PEG 2000 w roztworze początkowym. Analiza morfologii otrzymanych próbek wykazała, że wraz ze zwiększaniem zawartości PEG 2000 grubość krystalitów rośnie. Widać to wyraźnie na histogramach grubości (rys. 1 dolny wiersz), a poszczególne wartości zaprezentowano w tabeli poniżej. Średnia grubość krystalitu $\langle D \rangle$ zmienia się od 78 nm dla próbki BFO-0%PEG do 524 nm dla próbki BFO-10%PEG.

Tabela Najmniejsza D_{min} , średnia $\langle D \rangle$ oraz największa D_{max} wartość grubości krystalitu dla próbek BFO otrzymanych przy różnych stężeniach wagowych PEG 2000.

Próbka	D_{min} [nm]	$\langle D \rangle$ [nm]	D_{max} [nm]
BFO-10%PEG	33	524	1146
BFO-1%PEG	22	260	939
BFO-0,2%PEG	36	252	914
BFO-0,01%PEG	20	159	441
BFO-0%PEG	29	78	264

Literatura

- [1] A. Lawver, *Smart Mater. Bull.*, **8**, (2001) 5.
- [2] S. Goswami, D. Bhattacharya, and P. Choudhury, *J. Appl. Phys.*, **109**, (2011) 07D737.
- [3] K. Chybczyńska, P. Ławniczak, B. Hilczer, B. Łęska, R. Pankiewicz, A. Pietraszko, L. Kępiński, T. Kałuski, P. Cieluch, F. Matelski, and B. Andrzejewski, *J. Mater. Sci.*, **49**, (2014) 2596.
- [4] C. Ponzoni, R. Rosa, M. Cannio, V. Buscaglia, E. Finocchio, P. Nanni, and C. Leonelli, *J. Alloys Compd.*, **558**, (2013) 150.
- [5] S. M. Selbach, M. A. Einarsrud, and T. Grande, *Chem. Mater.*, **21**, (2009) 169.

STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF Nd AND Sc CODOPED $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

A. Hilczer,¹ K. Pasińska,² A. Pietraszko,² B. Andrzejewski¹

¹*Institute of Molecular Physics, PAS, M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, Poland*

²*Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS,
Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland*

Rare earth (RE) doping of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites (SrM) has been used to control the microstructure and to modify the spin-orbit interaction resulting in an increase of the coercivity and in reduction of the magnetization [1-5]. The magnetic moments of Fe^{3+} ions in the SrM lattice (space group $P6_3/mmc$) are arranged collinearly due to super exchange interactions through the O^{2-} ions [6,7]. As a longitudinal conical magnetic order has been reported in Sc-substituted $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites [8] we proceeded to dope with Sc^{3+} ions RE doped SrM at the aim to induce the spin helicity in $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

$\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ solid solutions with $x = 0.12, 0.36, 0.60, 0.84$ and 1.08 have been obtained using the sol-gel method with $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (ChemPur S.A.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ChemPur S.A.), Nd_2O_3 (Alfa Aesar), HNO_3 (ChemPur S.A.), NH_3 (ChemPur S.A.), $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (citric acid, ChemPur S.A.) and $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich). Synthesized $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ was dissolved in deionized water at continuous stirring with stoichiometric amounts of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. To achieve neutral pH value of the solution an aqueous NH_3 solution (20%) was added and the sol was heated to evaporate the water. The obtained product was heated at 500°C in air for 1h and then calcined at 1200°C in air for 5 h.

X-ray diffraction studies (X'Pert PANalytical, $\text{CuK}\alpha$, Bragg-Brentano geometry) have shown that the samples are single-phase and the Rietveld refinement (HighScore Plus) yields the $P6_3/mmc$ space group No 194. The microstructure of the samples was revealed by scanning electron microscopy (FEI Nova NanoSEM).

Magnetic properties were studied using PPMS (Quantum Design) with VSM probe in the temperature range from 10 K to 310 K at a heating/cooling rate of 2 K/min.

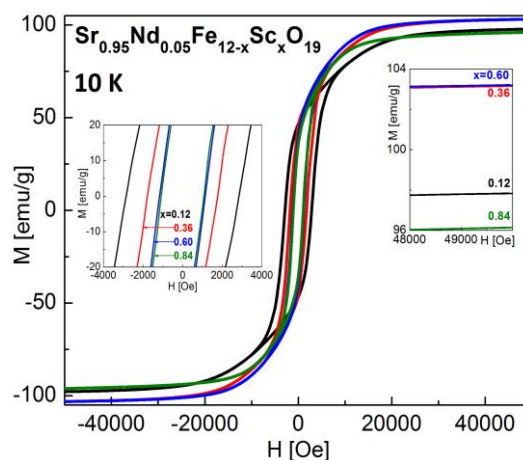


Fig. 1. Magnetic hysteresis loops of $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ solid solution at 10 K.

Saturated hysteresis loops were observed in magnetic field of 50000 Oe and the coercive field was found to decrease with increasing Sc^{3+} ion content. The loops were symmetric (the exchange bias field amounts to ~ 10 Oe) and temperature variation of the coercivity is shown in Fig. 2 (left). To characterize the magnetic hysteresis we plotted the squareness ratio M_r/M_s of the hysteresis loop (remanence M_r to saturation magnetization M_s) versus temperature in Fig. 2 (right).

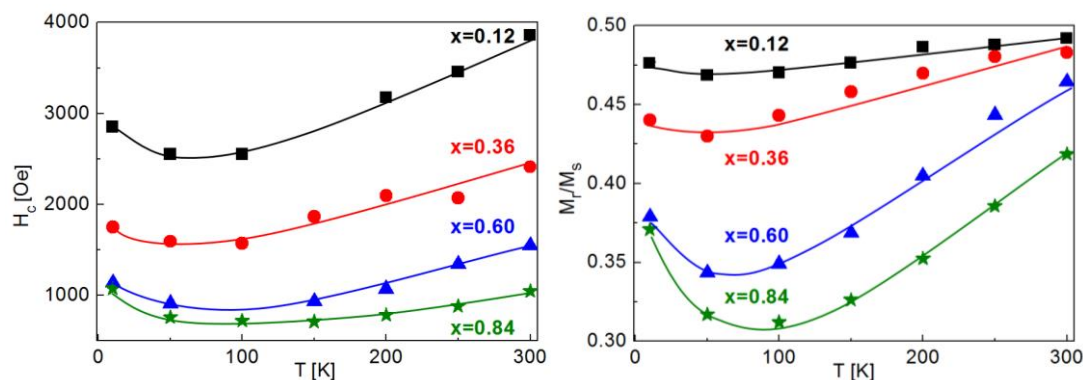


Fig. 2. Temperature variation of the coercive field and the M_r/M_s value for $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{O}_{19}$ solid solution.

References

- [1] J.F. Wang, C.B. Ponton, I.R. Harris, *IEEE Trans. Magn.*, **38** (2002) 2928.
- [2] L. Lechevallier, J.M. Le Breton, A. Morel, P. Tenaud, *J. Phys.: Condens. Matter*, **20** (2008) 175203.
- [3] T.T.V. Nga, N.P. Duong, T.D. Hien, *J. Alloys Compd.*, **475** (2009) 55.
- [4] T.J. Pérez-Juache, I. Betancourt, S.A. Palomares-Sánchez, M.M. García, J.A. Matutes-Aquino, A.L. Guerrero-Serrano, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **24** (2011) 2325.
- [5] T. Singh, M.S. Batra, I. Singh, A. Katoch, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **534** (2014) 012013.
- [6] K. Kimura, M. Ohgaki, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo, *J. Solid State Chem.*, **87** (1990) 186.
- [7] J. Park, Y-K. Hong, S-G. Kim, S. Kim, L.S.I. Liyanage, J. Lee, W. Lee, G.S. Abo, K-H. Hur, S-Y. An, *J. Magn. Magn. Mater.*, **355** (2014) 1.
- [8] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, *Phys Rev Lett.*, **105** (2010) 257201.

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF (Cu)[Cr_{2-x}Hf_{3/4x}]Se₄ SINGLE CRYSTALS

A. Gudwański,¹ E. Maciążek,¹ E. Malicka,¹ A. Gągor,² Z. Stokłosa³

^a*University of Silesia, Institute of Chemistry, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland*

^b*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences,
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław, Poland*

^c*University of Silesia, Institute of Materials Sciences, ul. 75 Pułku Piechoty 1A,
41-500 Chorzów, Poland*

The main purpose of the present work is an attempt to study the structural and magnetic properties in the (Cu)[Cr_{2-x}Hf_{3/4x}]Se₄ spinel system.

Spinel is a vast group of inorganic compounds, particularly interesting because of their electrical and magnetic properties, strongly correlated with their crystal structure.

From the application point of view, in the group of selenide spinels, thermopower studies are significant, as it is of utmost importance to search for new thermoelectric materials for alternative ways of generation of energy [1].

Significance of this group of compounds consists in the fact that doping of ternary spinels creates a possibility to obtain new materials with magnetic and electrical properties that may be modified in a broad range by the type and concentration of the dopant [2].

Starting materials for single crystal growth of (Cu)[Cr_{2-x}Hf_{3/4x}]Se₄ (where $x = 0.1, 0.25, 0.5$) samples were the binary selenide CuSe and elementary hafnium and selenium. Single crystals were obtained by chemical vapour transport reaction using anhydrous chromium chloride as transporting agent. The chemical composition of the (Cu)[Cr_{2-x}Hf_{3/4x}]Se₄ single crystals were analyzed by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF).

The chromium-based CuCr₂Se₄ is a normal spinel that crystallizes in the face-centered cubic structure of $Fd\bar{3}m$ space group. Copper ions occupy tetrahedrally coordinated A sites of T_d symmetry whereas chromium ions locate in the octahedral B interstices of D_{3d} symmetry. The internal parameter u related to the Se²⁻ position (u, u, u) determines the Cr-Se-Cr angles which are crucial for understanding the magnetic interactions [3]. The increase in hafnium content leads to the successive increase of the cubic lattice parameter and increase of the Cr—Se and Cu—Se bonds length.

In the parent ferromagnet, CuCr₂Se₄ being a p-type metallic conductor with Curie temperature $T_C = 430$ K and Curie-Weiss temperature $\theta = 436$ K, the chromium spins are coupled ferromagnetically via a double exchange interaction involving the electrons jumping between Cr³⁺ and Cr⁴⁺ ions [3,4].

All the spinels under study are ferromagnets for that T_C and θ decrease as the Hf content increases, i.e. from $T_C = 380$ K to $T_C = 355$ K. This finding may be explained in terms of the perturbation in the ferromagnetic Cr—Se—Cr indirect exchange interactions caused by the presence of increasing number of dopant atoms and vacancies in the crystal lattice.

References

- [1] G.J. Snyder, T. Caillat, J.P. Fleurial, *Mat. Res. Innovat.* 5 (2001) 67-73.
- [2] E. Malicka, T. Groń, D. Skrzypek, A.W. Pacyna, D. Badurski, A. Waśkowska, S. Mazur, R. Sitko, *Philos. Mag.* 90 (2010) 1525-1541.
- [3] T. Saha-Dasgupta, M. De Raychaudhry, D. D. Sarma, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 054441-5
- [4] A. Kimura, J. Matsuno, J. Okabayashi, A. Fujimori, T. Shishidou, E. Kulatov, T. Kanomata, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 224420-7.

STRUKTURA I SKŁAD FAZOWY BIOMEDYCZNEGO STOPU Ti-xMo-3Sn %wag. (x = 2, 6 ORAZ 10) OTRZYMANEGO METODĄ METALURGII PROSZKÓW

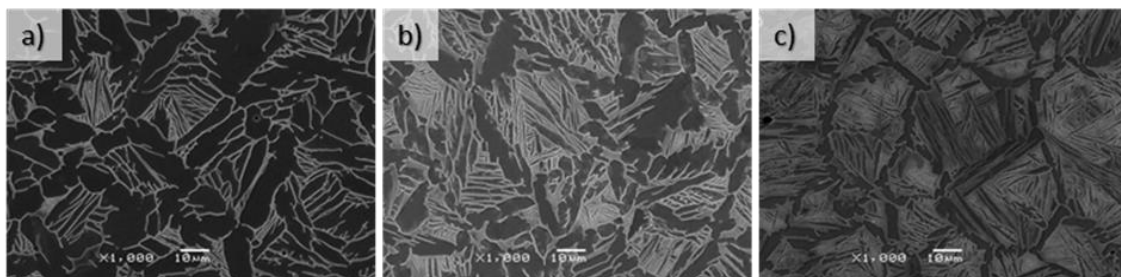
Izabela Matuła, Grzegorz Dercz

*Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1,
41-500 Chorzów, imatula@us.edu.pl*

Zainteresowanie materiałami na bazie tytanu w kontekście medycznym stale wzrasta ze względu na ich wysoką biokompatybilność, odporność na korozję, niską masę przy jednoczesnych dobrych właściwościach mechanicznych oraz niskim module sprężystości [1-3]. Stopy na bazie tytanu wykazują również inną ciekawą właściwość - efekt pamięci kształtu [2,3]. Ostatnie doniesienia literaturowe wskazują na duże zainteresowanie biokompatybilnymi stopami tytanu, np. Ti-Mo, wykazujących efekt pamięci kształtu (SME) i nadsprężystości (SE) [4,5]. Stopy beta-Ti wykazują w wyniku hartowania przemianę martenzytyczną z fazy beta do dwóch metastabilnych struktur martenzytu: heksagonalnego (α') lub rombowego (α''). Badania wykazały również doskonałą kompatybilność mechaniczną i dobrą cytocompatybilność stopów Ti zawierających Mo, który to jest skutecznym środkiem stabilizującym fazę β [4,5]. Cyna należy do pierwiastków neutralnych, stąd nie stabilizuje żadnej z faz, natomiast odnotowano wpływ Sn na temperaturę przemiany martenzytycznej oraz wpływ na hamowanie powstawania metastabilnej fazy ω [6].

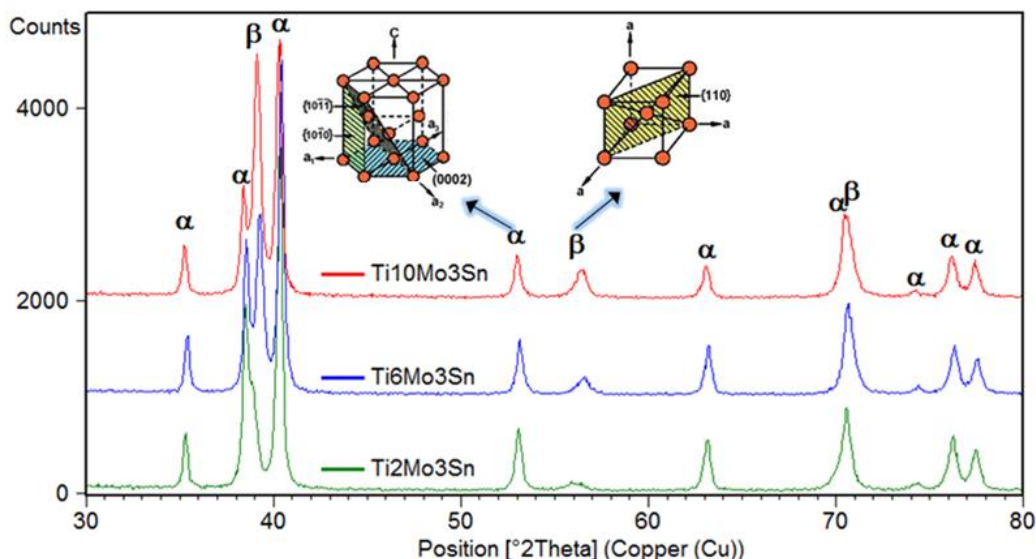
Niniejsza praca stanowi studium wpływu zawartości molibdenu na strukturę i skład fazowy stopów Ti-XMo-3Sn %wag (X = 2, 6 oraz 10) przygotowanych metodą metalurgii proszków. Jako materiały wyjściowe wykorzystano proszki komercyjne Ti (Atlantic Equipment Engineers (AEE), czystość 99,7%, rozmiar cząstek $<20\ \mu\text{m}$), Mo (Atlantic Equipment Engineers (AEE), czystość 99,7%, rozmiar cząstek $<2\ \mu\text{m}$) oraz Sn (Sigma Aldrich, czystość 99,9%, -325 mesh). Do homogenizacji zastosowano młyn planetarno-kulowy Fritch PULVERISETTE 7 premium Line a parametry pracy obejmowały przeprowadzone z prędkością obrotową 100 rpm przez 10 godzin. Następnie tak otrzymane proszki zostały poddane izostatycznemu prasowaniu pod naciskiem 750 MPa oraz spiekaniu w temperaturze 1000°C przez 24 godziny.

Ocena mikrostruktury materiału została dokonana przy użyciu mikroskopu skaningowego JEOL JSM 6480 z napięciem przyspieszającym 20 kV. Można zaobserwować znaczne zmiany mikrostruktury, oznacza to że stopy tytanu wrażliwe są na zawartość molibden



Rys. 1. Zdjęcia SEM dla Ti-2Mo-3Sn wt% (a), Ti-6Mo-3Sn wt% (b) oraz Ti-10Mo-3Sn wt% (c)

Rodzaj faz występujących w stopie oraz zmiany w ich strukturach krystalicznych zostały wyznaczone metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Rysunek 2 przedstawia wyniki rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej dla poszczególnych próbek. Analiza potwierdziła współistnienie fazy α i β dla wszystkich próbek.



Rys. 2. Zestawienie dyfraktogramów dla stopów: Ti-2Mo-3Sn wt% (zielony), Ti-6Mo-3Sn wt% (niebieski) oraz Ti-10Mo-3Sn wt% (czerwony)

Obserwujemy wyraźny wzrost zawartości fazy β w materiale wraz ze wzrostem zawartości molibdenu. Wyliczono również zmiany w wartościach parametrów sieciowych obu faz. Stwierdzono, wraz ze wzrostem zawartości molibdenu wyraźną tendencję do kontrakcji komórki elementarnej fazy β .

Podziękowania

Niniejsza praca została wsparta przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) nr. UMO-2011/03/D/ST8/04884.

Literatura

- [1] M. Niinomi, Mechanical properties of biomedical titanium alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, A243 (1998), pp. 231–236, DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00806-X
- [2] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science - PROG MATER SCI*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009, 10.1016/j.pmatsci.2008.06.004
- [3] M. Niinomi, M. Nakai, J. Hieda; Development of new metallic alloys for biomedical applications, *Acta Biomater.* 2012 Nov;8(11):3888–903. doi: 10.1016/j.actbio.2012.06.037
- [4] W.F. Ho, C.P. Ju, J.H. Chern Lin. Structure and properties of cast binary Ti- Mo alloys, *Biomaterials* 20 (1999) 2115–2122, DOI: 10.1016/S0142-9612(99)00114-3
- [5] F.F. Cardoso, P.L. Ferrandini, E.S.N. Lopes, A. Cremasco, R. Caram, Ti-Mo alloys, employed as biomaterials: Effects of composition and aging heat treatment on ty and phase evolution during aging heat treatment in Ti-Mo alloys employed as biomaterials, *Materials Characterization* (2015), doi: 10.1016/j.matchar.2015.10.005

ZMIANY STRUKTURALNE WARSTW HYDROKSYAPATYTU WYTWORZONYCH NA STOPIE NITI WYKAZUJĄCYM EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

Karolina Dudek^{1,2} Mateusz Dulski,¹ Anna Gerle,² Tomasz Goryczka¹

¹*Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materialach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A,
41-500 Chorzów*

²*Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych
w Gliwicach, ul. Toszecka 99, 44-100 Gliwice*

W celu poprawy biokompatybilności stopów NiTi wykazujących efekt pamięci kształtu, stosowane są zróżnicowane metody modyfikacji powierzchni [1-3]. Ponadto dąży się również do zwiększenia funkcjonalności materiałów. Powłoki / warstwy poza podstawową funkcją ochronną mogą dodatkowo np. polepszać osteointegrację. Takie właściwości wykazują powłoki oparte o fosforany wapnia (CaPs), jak hydroksyapatyt (HAp) [4-5]. Należy podkreślić, iż istotne znaczenie z punktu zastosowań medycznych mają struktura, skład i topografia warstwy powierzchniowej implantów, które można modyfikować poprzez odpowiedni dobór technik inżynierii powierzchni.

W prezentowanej pracy, na spasywowanej powierzchni stopu NiTi zostały elektroforetycznie osadzone powłoki HAp, które następnie w celu zwiększenia adhezji do metalicznego podłoża zostały poddane obróbce cieplnej w 800°C w czasie 2h.

Skład fazowy, struktura i morfologia wytworzonych warstw zarówno przed jak i po spiekaniu zostały scharakteryzowane poprzez zastosowanie następujących technik badawczych: metody stałego kąta padania promieni rentgenowskich (SKP), spektroskopii Ramana oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Został również określony wpływ zastosowanych parametrów wytwarzania warstw na przebieg przemiany martenzytycznej. Analiza termogravimetryczna proszku wyjściowego HAp pozwoliła określić temperatury przemian fazowych oraz temperatury jego rozkładu.

Badania wykazały, że zastosowane parametry osadzania (40V, 120s) nie powodują zmian strukturalnych materiałów wyjściowych. Parametry komórki elementarnej użytego materiału oszacowane metodą Rietvelda dla hydroksyapatytu wynosiły odpowiednio: $a_0 = b_0 = 9,413(3)$ [Å], $c_0 = 6,878(7)$ [Å]. Jednakże zastosowanie obróbki cieplnej (800°C / 2h) skutkowało częściową dehydroksylacją HAp, co doprowadziło do przekształcenia części związku do oksyhydroksyapatytu (OHAp) lub / i oksyapatytu (OAp) z zachowaniem struktury. Parametry komórki elementarnej pozostały bez zmian. Badania ujawniły również, że podczas obróbki cieplnej doszło do powstania defektów strukturalnych i wbudowania się grup węglanowych (CO_3^{2-}) w strukturę HAp, co skutkowało powstaniem śladowych ilości takich faz jak $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_{2,7}(\text{CO}_3)_{0,8}(\text{OH})_{0,3}$. Podstawienia grup węglanowych typu A i B spowodowały nieznaczne zmiany w a_0 oraz c_0 . Rezultatem zastosowania obróbki cieplnej był również częściowy rozkład fazy B2 podłoża NiTi na fazy równowagowe: Ti_2Ni i Ni_3Ti oraz zmiana przemiany martenzytycznej z jednostopniowej na dwustopniową.

Literatura

- [1] H. Morawiec, Z. Lekston: Implanty medyczne z pamięcią kształtu. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice (2010).
- [2] T. Yoneyama, S. Miyazaki, Shape Memory Alloys for Biomedical Applications. Woodhead Publishing Limited, Cambridge (2009).
- [3] J. Lełątko, T. Goryczka: Modyfikacja powierzchni stopów NiTi wykazujących pamięć kształtu. Oficyna Wydawnicza WW, Katowice (2013).
- [4] S. V. Dorozhkin, Materials 2 (2009) 399-498.
- [5] S. V. Dorozhkin, Progress in Biomaterials (2012) 2-40.

BADANIE SKŁADU ODŻYWEK FLORYSTYCZNYCH METODAMI DYFRAKTOMETRII POLIKRYSTALICZNEJ

Ida Mazerant, Małgorzata Szczesio, Waldemar Maniukiewicz, Marek L.Główka

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

Rynek kwaciarski oferuje szeroką gamę kwiatów ciętych. Obecnie nie stanowi ograniczenia pora roku, okres kwitnienia czy obszar występowania roślin. Produkty florystyczne przebywają czasami niezwykle długą drogę by trafić od producenta do klienta. Na każdym etapie od zbioru po sprzedaż, kwiaty są nadal organizmami żywymi, w których zachodzą procesy życiowe. Efektem ścięcia kwiatów jest zaburzenie jego bilansu wodnego, a ich trwałość jest uwarunkowana genetycznie. Dlatego tak ważnym czynnikiem jest zapewnienie optymalnych warunków transportu, przechowywania oraz stosowanie odpowiednich środków ochrony i kondycjonujących, a po ścięciu kwiatów - odżywek.

Do kondycjonowania kwiatów używa się wielu środków. Wyróżniamy preparaty bakterio- i grzybobójcze, zmniejszające straty wody, konserwujące, umożliwiające szybsze rozwijanie się pąków lub spowalniające proces rozkwitu, hamujące wytwarzanie etylenu i wiele innych. O ile skład kondycjonerów jest opisywany na opakowaniach detalicznych lub zbiorczych, o tyle składy odżywek pozostają tajemnicą producentów.



Rys.1. Obserwacja zmian stanu kwiatów

Podjęto więc próbę wykrycia substancji w nich zawartych. Prowadzone obserwacje dotyczyły dwóch aspektów, określenia głównych składników odżywek i skuteczności ich działania. Identyfikację składników odżywek oparto na pomiarach dyfraktometrycznych, a jakościową ocenę skuteczności ich działania na obserwacji wpływu wybranego preparatu na szybkość więdnięcia róż.

Literatura

- [1] Pogroszewska Elżbieta, Kwiaty cięte wazonie – jak utrzymywać i układać, Warszawa 1988.
- [2] Rabiza – Świder Julita, Jak przedłużyć trwałość kwiatów ciętych, Hasło ogrodnicze, **04**.2016.
- [3] Koziara Zbigniew, Nowe metody traktowania i produkcji materiału roślinnego – szansą na zachowanie czystego środowiska naturalnego, Katedra Roślin Ozdobnych Wydziału Ogrodniczego Akademii Rolniczej w Krakowie, **03**.2009.

WYZNACZENIE MAP ORIENTACJI KRYSTALOGRAFICZNEJ W NANOKRYSTALICZNYM STOPIE NITI PRZY UŻYCIU METODY PRECESJI WIĄZKI ELEKTRONOWEJ

P. Świec, M. Zubko, D. Stróż, Z. Lekston

Instytut Nauk o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, Chorzów

Stopy NiTi zalicza się do materiałów inteligentnych wykazujących jedno- oraz dwu-kierunkowy efekt pamięci kształtu oraz supersprężystość. Efekt pamięci kształtu występuje w nich dzięki odwracalnej, termosprężystej przemianie martenzytycznej aktywowanej cieplnie, natomiast zjawisko supersprężystości powiązane jest z przemianą odwrotną indukowaną naprężeniem [1]. Materiał ten posiada bardzo dobrą odporność korozyjną, dzięki powstającej na powierzchni w procesie samopasywacji warstwie rutylu – TiO₂. Dzięki dobrym własnościom mechanicznym, dużej odporności korozyjnej oraz efektom pamięci kształtu, materiał ten znalazł zastosowanie biomedyczne, jako np. łuki ortodontyczne, stenty czy klamry do osteointegracji.

Nanokrystaliczne stopy NiTi wykazują lepsze niż konwencjonalny stop właściwości wytrzymałościowe i plastyczne. Nanostruktura uzyskiwana w nich jest poprzez intensywne odkształcenie plastyczne, które może prowadzić do częściowej amorfizacji obrabianego materiału. Wyżarzanie powoduje rekrytalizację oraz kontrolowany rozrost ziaren. W zależności od uzyskanej tekstury można w ten sposób otrzymać wyższy stopień odzysku kształtu oraz sterować temperaturą przemiany [2].

Technika wyznaczania map orientacji za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego daje możliwość badania tekstury materiałów w skali nieosiągalnej dla innych metod takich jak np. dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych, której rozdzielczość pozwala na badanie mikrometrycznych obszarów próbki. Polega ona na rejestrowaniu dużych ilości obrazów dyfrakcyjnych punkt po punkcie z bardzo niewielkiego obszaru próbki [3]. Obrazy te są następnie porównywane i dopasowywane do wyliczonych obrazów dyfrakcyjnych, dzięki czemu uzyskuje się informację na temat orientacji ziaren. Zastosowanie precesji wiązki elektronowej powoduje redukcję efektów dynamicznych oraz zwiększenie ilości obserwowanych refleksów dyfrakcyjnych, co zwiększa precyzję wyznaczonej orientacji krystalograficznej [4].

W pracy zostaną zaprezentowane badania stopu Ni_{50,4}Ti_{49,6} poddanego walcowaniu na zimno w stanie martenzytycznym. Otrzymane próbki o gniotach 17, 20, 25 oraz 35% wyżarzono w temperaturze 450 °C przez 15 minut oraz zbadano rozkłady orientacji ziaren przy pomocy transmisyjnego mikroskopu elektronowego firmy JEOL JEM 3010 wyposażonego w przystawkę do precesji wiązki elektronowej NanoMEGAS DigiStar.

Literatura

- [1] K. Otsuka, X. Ren., Progress in Materials Science 50 (2005) 511-678.
- [2] P. Świec, M. Zubko, Z. Lekston, D. Stróż, Acta Physiaca Polonica A, In Press.
- [3] A. Eggeman, P. Midgley, Advances in Imaging and Electron Physics, 170 (2012), 1-63.
- [4] R. Vincent, P. Midgley, Ultramicroscopy, 53 (1994), 271-282.

RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA SPIEKANEJ STALI TYPU DUPLEX

Barbara Lisiecka, Agata Dudek

*Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów,
Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42–200 Częstochowa,
lisiecka@wip.pcz.pl*

W dzisiejszych czasach bardzo interesującymi i obiecującymi materiałami, które znajdują zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu są spiekane stale typu duplex. Cechą charakterystyczną tych materiałów jest struktura dwufazowa, składająca się w przybliżeniu z równej zawartości fazy ferrytycznej i austenitycznej. Ferryt w znacznym stopniu poprawia wytrzymałość materiału, natomiast austenit jest odpowiedzialny m.in. za odporność na korozję [1–2]. Jedną z metod wytwarzania stali duplex jest technologia metalurgii proszków (PM), która jest dynamicznie rozwijającą się gałęzią przemysłu. Bezkonkurencyjność tej metody wynika z energooszczędności procesu warunkowanej niską temperaturą konsolidacji oraz prawie 97% wykorzystaniu surowców. Ciekawym aspektem tej metody jest możliwość wielkoseryjnego wytwarzania produktów o skomplikowanych kształtach. Stale spiekane wytwarzane metodą metalurgii proszków są doskonałymi zamiennikami dla stali wytworzonych standardowymi metodami kucia lub odlewania [3–5].

Celem niniejszej pracy była analiza fazowa powłoki Cr_3C_2 oraz stopowanej warstwy wierzchniej uzyskanych na podłożu spiekanej stali duplex.

Materiałem do badań był spiek wykonany z rozpylanych wodą komercyjnych proszków stalowych 316L i 409L szwedzkiej firmy Höganäs, w proporcji 50% 316L + 50% 409L. Tabela 1 przedstawia składy chemiczne odpowiednich proszków. Spiek został poddany prasowaniu dwustronnemu z dodatkiem środka poślizgowego (Acrawax C) pod ciśnieniem 720 MPa. Gotową wypraskę nagrzewano w temperaturze 1250°C przez 30 minut, a następnie chłodzono z szybkością 0,5°C/s. Cały proces przeprowadzono w atmosferze redukującej wykorzystując wodór, który pozwala istotnie ograniczyć utlenianie wsadu oraz zabezpiecza przed zubożeniem w chrom. W celu napylenia Cr_3C_2 na powierzchnię spieku wykorzystano metodę natryskiwania plazmowego. Obróbkę przetopieniową przeprowadzono za pomocą spawalniczej metody GTAW, przy stałej prędkości skanowania 340 mm/min i natężeniach prądu 35 A, 40 A i 50 A.

Tabela 1. Skład chemiczny proszków stalowych (% mas.)

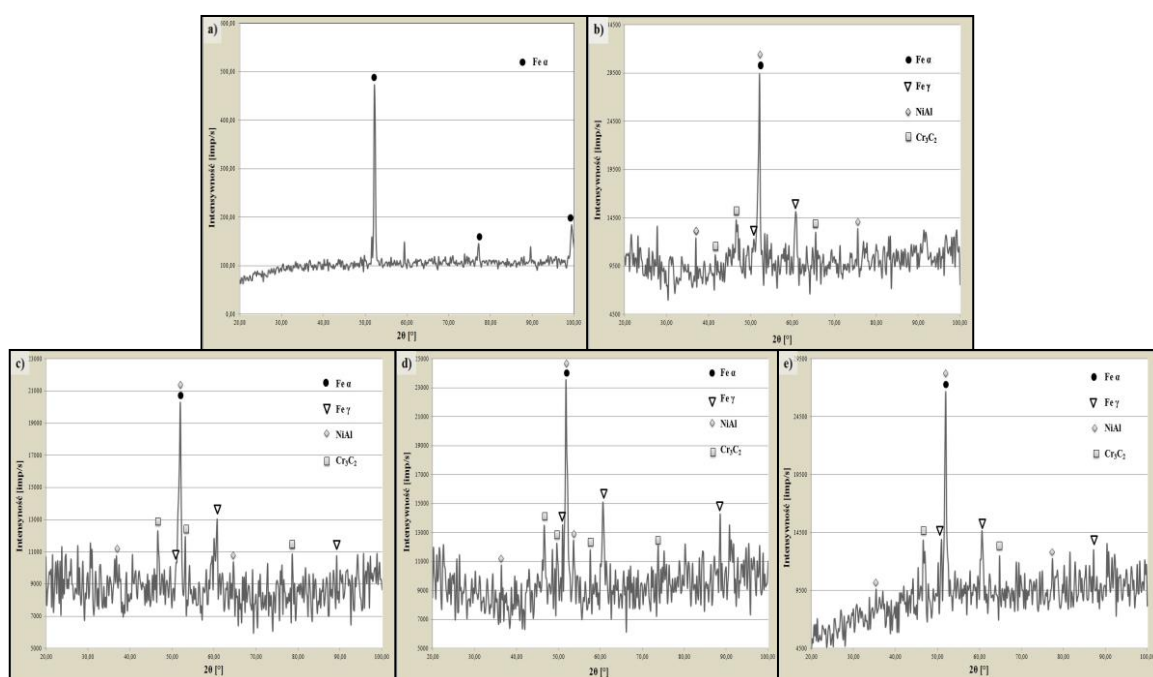
Gatunek proszku	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	C	S	Fe
316L	16.8	12.0	2.0	0.9	0.1	0.022	0.005	Balance
409L	11.86	0.14	0.02	0.82	0.02	0.02	0.01	Balance

Identyfikację składu fazowego przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Seifert 3003 T–T, przy użyciu lampy kobaltowej o długości fali promieniowania charakterystycznego $\lambda_{\text{CoK}\alpha} = 0.17902$ nm. W Tabeli 2 przedstawiono pozostałe parametry.

Tabela 2. Parametry pracy dyfraktometru

Parametry	Zakresy
Napięcie zasilające (U_r)	30÷40 [kV]
Natężenie prądu (I_r)	30÷40 [mA]
Zakres kątów (2θ)	10÷120°
Krok pomiarowy	0.1°
Czas zliczania impulsów (t_r)	10 [s]

Wyniki i analizę przeprowadzonych badań rentgenowskich przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie: a) stal spiekana, b) powłoka Cr_3C_2 , c) stopowana warstwa wierzchnia przy natężeniu 35 A, d) stopowana warstwa wierzchnia przy natężeniu 40 A, e) stopowana warstwa wierzchnia przy natężeniu 50 A

Analiza składu fazowego wykazała w przypadku badania powłoki ceramicznej obecność fazy Cr_3C_2 krystalizującej w komórce ortorombowej (parametry komórki: $a = 0.55\text{nm}$, $b = 1.14\text{nm}$, $c = 0.28\text{nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) oraz fazy NiAl krystalizującej w komórce regularnej $\text{Pm}3\text{m}$ (parametry komórki: $a = b = c = 0.28\text{nm}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). Stopowanie spiekanej stali skutkowało zmniejszeniem udziału fazy Cr_3C_2 , rozpuszczeniem Cr w komórce krystalograficznej $\text{Fe}\alpha$ co widoczne jest na dyfraktogramie poprzez zmianę wartości parametru d_{hkl} oraz parametru stałej sieciowej komórki $A2 - \text{Fe}\alpha$.

Literatura

- [1] M. Asif M, K.A. Shrikrishna, P. Sathiya, S. Goel, *J. Manuf. Proc.*, **18** (2015) 92–106.
- [2] A. Wrońska, A. Dudek, *Arch. Civ. Mech. Eng.*, **14** (2014) 425–432.
- [3] A. Dudek, A. Wrońska, L. Adamczyk, *J. Solid State Electrochem.*, **18** (2014) 2973–2981.
- [4] F. Martín, C. García, Y. Blanco, M.L. Rodríguez-Mendes, *Mat. Sci. Eng. A-Struct.*, **642** (2015) 360–365.
- [5] H. Sarlak, M. Atapour, M. Esmailzadeh, *Mater. Design.*, **66** (2015) 209–216.

PHASON FLIPS FOR AN ICOSAHERAL QUASICRYSTAL

Ireneusz Bugański, Radosław Strzałka, Janusz Wolny*AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Kraków, Poland*

Structure refinement of quasicrystals is still a challenge after 30 years since discovery. The agreement between experimental diffraction intensities and calculated ones is unsatisfying in comparison to periodic crystalline structures. What is more characteristic bias of calculated peaks' intensities is observed and its origin is unknown [1]. The answer can be hidden in the configurational disorder characteristic for quasicrystals called phason disorder. Phason disorder has many faces but particularly interesting is phason flip. It is such rearrangement of structure units that boundaries are left intact. Theoretical calculations have shown that improper handling of phason disorder in refinement process can lead to characteristic bias mentioned before [2]. Up to now the correction with respect to phasons is made by introducing general form of Debye-Waller factor. Its application for phasons was derived from phonons by replacing scattering vector by its counterpart in higher dimensional space. This kind of correction was shown to fail in small peaks regime. New method of calculating correction for phasons was developed for quasicrystals. In this work we present calculation of phason disorder for icosahedral quasicrystal where rhombic dodecahedron is the solid to be subjected to phason flip (Fig. 1). New correction was calculated within statistical approach [3] assuming probability of phason flip is the parameter of fitting. Details about concept and derivation will be presented.

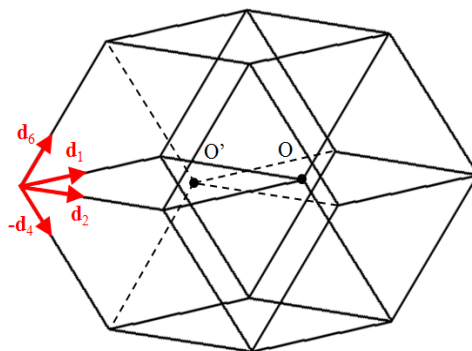


Fig. 1. Rhombic dodecahedron composed of two oblate and two prolate rhombohedra. Phason flip is introduced by shifting node 'O' to the position 'O''. Solid is spanned by four vectors of icosahedral setting with standard notation.

References

- [1] Kuczera P., Wolny J., Steurer W. *Acta Crystallogr.* **B68**, 578–589 (2012).
- [2] Buganski I., Strzałka R., *Phys. Status Solidi* **B253**, 450–457, (2016).
- [3] Wolny J., *Philos. Mag.* **A77**, 395–412, (1998).

MODELE WIELOWYMIAROWE KWAZIKRYSTAŁÓW Z PERSPEKTYWY PRZESTRZENI FIZYCZNEJ

Radosław Strzałka, Janusz Wolny

*Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie,
al. A. Mickiewicza 30, 30-039 Kraków*

We współczesnych modelach wielowymiarowych kwazikryształów ikozaedrycznych, opartych na 12-krotnej podsięci Ammanna [1], eliminuje się problem krótkich odległości, ale z drugiej strony wprowadza się „pustki” w strukturze atomowej. Przykładowo: idealna (periodyczna) aproksymanta krystaliczna 8/5 ma 576 atomów w komórce elementarnej, podczas gdy kwazikryształ otrzymany z tej aproksymanty w modelu Katza-Gratiasa [2] ma tylko 544 węzły w komórce (528 węzłów generują powierzchnie atomowe umieszczone w węzłach 6-wymiarowej komórki elementarnej oraz 16 – motyw umieszczony w środku komórki). Także inne modele generują mniej węzłów na komórkę, np. model Henleya [3] – tylko 528. Jest więc spory potencjał na poprawę modeli wielowymiarowych w kontekście „brakującej” gęstości atomowej. W niniejszej prezentacji pokazane zostaną wyniki poszukiwania nowych kształtów powierzchni atomowych, które z jednej strony nie generują zbyt krótkich odległości w przestrzeni fizycznej, a z drugiej strony wypełniają lukę między modelem Katza-Gratiasa a periodyczną aproksymantą w sensie liczby węzłów.

Na gruncie obliczeń energetycznych z wykorzystaniem metody Monte Carlo udało się pokazać, że jest możliwa poprawa modeli wielowymiarowych w kierunku wyeliminowania problemu brakującej gęstości atomowej poprzez zaproponowanie „nowych” powierzchni atomowych. Da się uzyskać wysokie gęstości węzłów, nawet bliskich wartości 576 (odpowiadającej periodycznej aproksymancie 8/5). Poprawa względem modelu Katza-Gratiasa jest rzędu 2-5% (odpowiednio 556 i 570 węzłów). Uzyskane powierzchnie atomowe są jednak nieciągłe i mają nieregularne kształty w przestrzeni prostopadłej. Aby temu zaradzić wprowadzono dodatkowe oddziaływanie w przestrzeni prostopadłej [4], w pewnym sensie podobne do potencjału dwuciałowego w przestrzeni fizycznej, które pozwoliło kontrolować odległości i wzajemne ułożenie punktów na powierzchni atomowej. Do implementacji w programie Monte Carlo wybrano postać hamiltonianu oddziaływania daną wzorem (1):

$$\begin{aligned} H_{\text{perp}}^j &= \frac{1}{2} \left(c_1 N_1^j + c_2 N_2^j + c_3 N_3^j \right), \\ H_{\text{perp}} &= \sum_j H_{\text{perp}}^j, \end{aligned} \quad (1)$$

Wkład H_{perp}^j od węzła j do całkowitej energii przestrzeni prostopadłej H_{perp} jest mierzony liczbami jego najbliższych sąsiadów w kierunkach (100), (110), (111) w przestrzeni prostopadłej (odpowiednio N_1^j , N_2^j , N_3^j), ważonych trzema parametrami ($c_1, c_2, c_3 < 0$). Minimalizacja hamiltonianu prowadzi do maksymalizacji liczby połączeń między punktami na powierzchni atomowej, a więc maksymalizacji ciągłości „nowej” powierzchni atomowej. Całkowita energia potencjalna jest sumą dwuciałowej energii potencjalnej (typu Lennarda-Jonesa 6-12) oraz H_{perp} .

Tak zdefiniowany hamiltonian w przestrzeni prostopadłej ma postać analogiczną do potencjału dwuciałowego. Jego stan podstawowy jest odpowiednikiem w przestrzeni

prostopadłej gęstego upakowania (wszystkie węzły mają możliwie największą liczbę najbliższych sąsiadów). Mamy więc do dyspozycji całkowicie lokalną metodę kontroli kształtu powierzchni atomowej. Taka postać hamiltonianu nie była dotąd stosowana w fizyce kwazikryształów.

W obliczeniach z użyciem hamiltonianu H_{perp} udaje się uzyskać takie ulepszone kształty powierzchni atomowych, które wprowadzają większą gęstość węzłów w przestrzeni fizycznej, przy jednoczesnej eliminacji problemu zbyt krótkich odległości. Odpowiednio dobierając parametry hamiltonianu, odtworzone po symulacji kształty powierzchni atomowych mogą być w wysokim stopniu jednorodne, połączone i regularne. Możliwa jest również interpretacja tych kształtów jako brył o prostej geometrii, co ma znaczenie w kontekście budowy modelu startowego do procesu udokładniania. Podejście zaproponowane w prezentacji daje nowe możliwości w modelowaniu wielowymiarowym kwazikryształów ikozaedrycznych, bardziej skupiającym się na aspekcie poprawności modelu w przestrzeni fizycznej (modele w przestrzeni fizycznej zostały zaproponowane w szeregu prac, np. [5-7]).

Wyniki otrzymane we współpracy z dr. Markiem Mihalkovicem z Instytutu Fizyki Słowackiej Akademii Nauk w Bratysławie.

Literatura

- [1] V. Elser, *Acta Cryst. A*, **42** (1986) 36-43.
- [2] A. Katz, D. Gratias, *J. Non-Crystalline Solids*, **153&154** (1993) 187-195.
- [3] C.L. Henley, *Phys. Rev. B*, **34** (1986) 797-816.
- [4] M. Oxborrow, C.L. Henley, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 6966-6998.
- [5] B. Kozakowski, J. Wolny, *Acta Cryst. A*, **66** (2010) 489-498.
- [6] M. Chodyn, P. Kuczera, J. Wolny, *Acta Cryst. A*, **71** (2015) 161-168.
- [7] R. Strzalka, I. Buganski, J. Wolny, *Acta Cryst. A*, **71** (2015) 279-290.

PROGRAM 'POWDER DIFFRACTION TOOLBOX' - NOWE NARZĘDZIE DO WSPOMAGANIA PRACY CHEMIKA - KRYSTALOGRAFA

Marcin Koziel,¹ Marcin Oszajca,¹ Wiesław Łasocha^{1,2}

¹*Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków,*

²*Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera PAN, Kraków*

Metody dyfraktometrii proszkowej rozwinęły się znacznie w ciągu ostatnich dziesięcioleci, głównie dzięki postępowi technologicznemu (liczniki PSD, elementy optyki RTG, synchrotrony). Dodatkowo, rozwój komputerów jest tak szybki, że sprawne i wydajne programy tworzone w latach 1990-2000, pisane z myślą o opracowaniu i analizie dyfraktogramów proszkowych są w znacznej części przestarzałe, nie współpracują prawidłowo ze współczesnymi systemami operacyjnymi bądź też nie wykorzystują wystarczająco możliwości obecnych komputerów. Dlatego też konieczne jest zaprojektowanie i wytworzenie nowoczesnego oprogramowania do obróbki i analizy danych będących wynikiem pomiarów metodą dyfraktometrii proszkowej.

Pragniemy zaprezentować nowe narzędzie pracy z proszkowymi danymi dyfrakcyjnymi, którego głównymi atutami są:

- Przejrzysta wizualizacja danych,
- Obsługa danych pochodzących z pomiarów za pomocą urządzeń wielu producentów,
- Zdolność konwersji danych pomiędzy różnymi formatami,
- Zdolność do wprowadzenia komórki elementarnej w celach porównawczych, w szczególności plików CIF,
- Wygoda użytkowania i kompatybilność z najnowszymi systemami operacyjnymi serii Windows.

W dalszym etapie projektu planowane jest dostosowanie programu do przygotowania zbiorów danych wejściowych do programów zajmujących się rozwiązywaniem struktur krystalicznych na podstawie danych proszkowych.

Praca naukowa finansowana ze środków budżetowych na naukę w latach 2013-2016, projekt nr. IP2012 017772

ANALIZA REALNEJ STRUKTURY RDZENIOWANYCH MONOKRYSTALICZNYCH ŁOPATEK TURBIN Z NADSTOPU NIKLU CMSX-4

Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz, Anna Tondos

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

Nadstopy niklu są obecnie jednymi z najczęściej stosowanych materiałów konstrukcyjnych w przemyśle lotniczym i energetycznym. Stopy te cechują się wysoką żarowytrzymałością i żaroodpornością, zachowując jednocześnie wysoką odporność mechaniczną, a poprzez swoje specyficzne właściwości stosowane są między innymi do produkcji łopatek turbin gazowych i silników lotniczych. Wpływ na parametry wytrzymałościowe monokrystalicznych łopatek z nadstopu niklu CMSX-4 mają między innymi ich orientacja krystalograficzna oraz stopień i rodzaj zdefektowania, związane bezpośrednio między innymi ze strukturą dendrytyczną, a pośrednio z parametrami technologicznymi procesu otrzymywania kierunkowego oraz kształtem zewnętrznym i geometrią kanałów chłodzących.

Analiza realnej struktury łopatek *as-cast* otrzymanych techniką Bridgmana może umożliwić modyfikację parametrów procesu produkcji w celu zapobiegania tworzeniu defektów technologicznych i poprawy jakości strukturalnej produktu. Z tego powodu celem badań była analiza orientacji krystalicznej i defektów struktury w piórach monokrystalicznych rdzeniowych łopatek turbin, wykonanych z nadstopu niklu CMSX-4.

Określenia orientacji krystalicznej wytworzonych łopatek dokonano z zastosowaniem metody Lauego oraz metody Ω -skan mapowania orientacji kryształów, w oparciu o innowacyjny dyfraktometr rentgenowski firmy Freiberg Instruments EFG. Analizę struktury blokowej przeprowadzono metodą rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej z wykorzystaniem dyfraktometru PANalytical MicroSource DY-601, wyposażonego w lampę rentgenowską z mikroogniskiem i sprzężoną z nią kamerą Auleytner'a. W celu analizy struktury dendrytycznej wykonano makro-obrazy SEM całych badanych powierzchni przekrojów poprzecznych.

Wyraźne równoległe pasma kontrastu, zaobserwowane na topogramach rentgenowskich, związane są z rdzeniami dendrytów, a zmiany kontrastu, widoczne dla części próbek, sugerują występowanie granic niskokątowych. Na mapach Ω -skan orientacji krystalicznej zaobserwowano niewielkie zmiany w pewnych obszarach próbek, najczęściej w znacznym oddaleniu poprzecznym od selektora. Orientacja krystaliczna określona metodą Lauego jest skorelowana z wynikami otrzymanymi w wyniku mapowania Ω -skan, a zdefiniowane wartości kąta α (dezorientacji obszarów względem kierunku [001]) nie przekraczają 10° . Na podstawie wykonanych topogramów oraz makro-obrazów SEM określono miejsca tworzenia się granic niskokątowych i wyznaczono kąt dezorientacji bloków. Bazując na otrzymanych wynikach dokonano analizy procesu tworzenia się defektów wzrostowych w badanych rdzeniowych łopatkach turbin.

STRUKTURA OBSZARU ŁĄCZNIKA SELEKTORA MONOKRYSTALICZNYCH ŁOPATEK TURBIN Z NADSTOPU NIKLU CMSX-4

Anna Tondos, Włodzimierz Bogdanowicz, Jacek Krawczyk

*Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski,
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów
atondos@us.edu.pl*

Monokrystaliczne nadstopy na osnowie niklu są materiałami o szczególnym połączeniu właściwości, takich jak duża odporność na działanie wysokich temperatur, dynamicznego obciążenia oraz agresywnego środowiska korozyjnego. Nadstopy niklu są obecnie najczęściej stosowanymi materiałami do produkcji łopatek turbin gazowych oraz nowoczesnych silników lotniczych. Ze względu na ekstremalne warunki pracy, łopatki turbin wysokiego ciśnienia muszą spełniać wysokie wymagania eksploatacyjne, które zapewnia monokrystaliczny nadstop niklu CMSX-4.

Łopatki turbin wytwarzane są metodą kierunkowej krystalizacji, dzięki czemu uzyskuje się odlew o strukturze dendrytycznej. Złożony kształt łopatki czy relatywnie duża prędkość krzepnięcia powodują tworzenie się różnego rodzaju defektów wzrostowych. Defekty te mogą tworzyć się już podczas wczesnego etapu krystalizacji w końcowym obszarze selektora (łącznika), w którym nadawana jest orientacja krystalograficzna dla całego odlewu. Powyższe aspekty sprawiły, że celem badań była analiza obszaru łącznika selektora łopatek turbin z nadstopu niklu CMSX-4.

Dyfrakcyjna rentgenowska metoda mapowania Ω -skan oraz metoda Laue'go pozwoliły na określenie orientacji krystalicznej badanych próbek. Do zbadania defektów struktury monokrystalicznego odlewu posłużyła dyfrakcyjna topografia rentgenowska, z zastosowaniem zmodyfikowanej metody Auleytnera oraz innowacyjna metoda oceny jakości strukturalnej łopatek przy użyciu autorskiego dyfraktometru firmy EFG. Wykonanie wielkoskalowych makro-fotografii przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego umożliwiło analizę defektów struktury dendrytycznej. Próbkami do badań były łączniki selektorów, a zgłady metalograficzne przygotowano na ich końcach, w dwóch równoległych do siebie płaszczyznach, ułożonych prostopadle do kierunku krystalizacji. Pierwsza powierzchnia (I) to przekrój selektora w obszarze, w którym geometria selektora zmienia się z spirali w walec i w której eliminowane są ziarna o niepożądanej orientacji krystalograficznej. Druga powierzchnia (II) to przekrój w płaszczyźnie podstawy łopatki, która jest miejscem połączenia selektora z zamkiem.

Obszar osi łącznika selektora dla powierzchni I cechował się niejednorodnym kształtem i niskim uporządkowaniem dendrytów, które posiadały wydłużone ramiona. Struktura dendrytyczna obserwowana na większości obszaru powierzchni II posiadała wyższy stopień uporządkowania geometrycznego. Jedynie przy krawędziach próbek dla obu powierzchni jakość struktury dendrytycznej nie ulega znaczącej poprawie. Zaburzenia struktury są uwidocznione również na topogramach w postaci zmian kontrastu i ich rozmycia w obszarach zdefektowanych. Zaobserwowano zmiany w orientacji krystalograficznej w obszarach, gdzie dendryty mają nieregularne kształty. Na podstawie otrzymanych wyników dokonano analizy jakości struktury w obszarach początku i końca łącznika selektora dla łopatek turbin z nadstopu CMSX-4.

WARSZTATY
POLSKIEGO TOWARZYSTWA
KRYSTALOGRAFICZNEGO
PCS WORKSHOP

W

WARSZTATY PTK „KRYSTALOGRAFIA ELEKTRONOWA W PRAKTYCE”

Warsztaty przeznaczone są dla osób nie mających doświadczenia w badaniach elektronomikroskopowych, chcących zapoznać się z możliwościami, które daje wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa i dyfrakcja elektronów w badaniach krystalograficznych. Warsztaty mogą być szczególnie przydatne badaczom materiałów polikrystalicznych (w tym nanomateriałów), których nie daje się uzyskać w postaci monokrystalicznej, a ich rentgenowskie badania dyfrakcyjne nie dają zadowalającej odpowiedzi co do szczegółów struktury krystalicznej.

W ramach warsztatów zostaną zaprezentowane praktyczne działania mające na celu uzyskanie możliwie najszerszej informacji krystalograficznej dotyczącej badanych próbek mikro/nano-krystalicznych: począwszy od identyfikacji fazowej, poprzez orientację i defekty strukturalne krystalitów, kończąc na pełnej analizie strukturalnej. Omówione zostaną stosowane do tego celu programy obliczeniowe, a na przykładach zaprezentowane zostaną kolejne kroki analizy obrazów dyfrakcyjnych i wysokiej rozdzielczości.

Plan warsztatów

10:00 – 13:30 (z przerwą na kawę 11:30 – 12:00)

Prof. dr hab. Danuta Stróż, dr Krystian Prusik i dr Maciej Zubko, Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego
„Wysokorozdzielcza mikroskopia elektronowa i analiza strukturalna w oparciu o dane dyfrakcyjne otrzymane przy pomocy metody precesji wiązki elektronowej”

1. Wprowadzenie do transmisyjnej mikroskopii elektronowej;
2. Identyfikacja fazowa metodą elektronograficzną z przykładami;
3. Metoda precesji wiązki elektronowej w określaniu struktury krystalicznej nanoobiektów:
 - szczegóły metody;
 - technika prowadzenia pomiarów;
 - analiza otrzymanych danych;
 - przykłady zastosowania metody dla próbek wybranych minerałów;

13:30 – 14:15 Przerwa obiadowa

14:15 – 15:15

Prof. dr hab. Leszek Kępiński i dr Małgorzata Malecka, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu
„Wykorzystanie mikroskopii wysokorozdzielczej i dyfrakcji elektronów do wyznaczania struktury złożonych tlenków. Symulacja obrazów wysokorozdzielczych i obrazów dyfrakcyjnych”

Pokazane zostanie połączenie eksperymentalnych technik mikroskopowych i dyfrakcyjnych z symulacjami komputerowymi na przykładzie badań nad mieszanymi tlenkami typu $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$.

W

Przedstawiony zostanie cykl eksperymentów XRD, HRTEM oraz SAED wykonanych w celu wyznaczenia realnej struktury mieszanych tlenków $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$. W badaniach wykorzystano także symulacje komputerowe dyfraktogramów rentgenowskich, elektronowych i obrazów wysokorozdzielczych dla założonych struktur pośrednich, które porównano z danymi eksperymentalnymi. Pokazany zostanie rozwój teorii dotyczącej struktury mieszanych tlenków $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-(x/2)}$ od bardzo prostego i „nierzeczywistego” modelu do bardziej skomplikowanego, który uwzględnia szereg czynników „realnej” struktury. Słuchaczom zaprezentowany zostanie także program JEMS, który umożliwia wygenerowanie obrazów wysokorozdzielczych i obrazów dyfrakcyjnych dla zadanych struktur oraz warunków prowadzenia eksperymentu.

15:15 – 16:30

Demonstracja działania transmisyjnego mikroskopu elektronowego Philips CM-20 (200 kV, 0.24 nm) w Oddziale Chemii Nanomateriałów i Katalizy INTiBS PAN (dla osób zainteresowanych)

Wprowadzenie do tematu

Transmisyjna mikroskopia elektronowa jest jedną z niewielu technik badawczych 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 0,5 Å. Jednakże to metody dyfrakcyjne dostarczają najwięcej informacji o strukturze 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. *Selected Area Electron Diffraction*) nie mogą być stosowane do rozwiązywania struktury krystalicznej.

Wykorzystaniu metody precesji wiązki elektronowej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym dynamiczne efekty dyfrakcyjne zostają znacznie zredukowane, a natężenia rejestrowanych refleksów braggowskich zbliżają się do natężeń opisywanych przez kinematyczną teorię dyfrakcji. Daje to możliwość zastosowania dobrze ugruntowanych metod rozwiązywania struktur krystalicznych, takich jak metody bezpośrednie czy metodę *charge flipping* stosowanych w metodach opartych na dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Dzięki zastosowaniu precesji wiązki elektronowej zwiększeniu ulega także kompletność zbieranych danych dyfrakcyjnych w stosunku do obrazów dyfrakcyjnych zabranych standardową metodą SAED.

Metoda precesji wiązki elektronowej jest relatywnie nową techniką pomiarową (po raz pierwszy została zaproponowana w 1994 roku) stosowaną jak do tej pory w niewielu tylko ośrodkach naukowych umożliwiającą badanie struktury krystalicznej obiektów o rozmiarach niedostępnych innymi metodami pomiarowymi.

Spis uczestników i autorów prac

List of participants and authors

Czcionka pochylą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium.

Olga Adamczak	<i>Poznań</i>	B-42
Marta Adamiak	Łódź	B-59
Bartłomiej Andrzejewski	<i>Poznań</i>	B-49, B-81, B-82
Michał Andrzejewski	Poznań	R-17
Piotr Anielak	Łódź	B-73, B-74
Bogdan Ardan	Lwów	A-71
Anna Bajorek	Katowice	A-89
Katarzyna Banaszak	<i>Poznań</i>	A-1
Bartłomiej Banaś	Warszawa	B-2
Barbara Bankiewicz	Białystok	A-16
Stanisław Baran	Kraków	A-76, A-77, A-80
Łukasz Baranowski	Wrocław	R-19
Elżbieta Bartoszak-Adamska	Poznań	B-42
Wiesława Bażela	Kraków	A-75
Julia Bąkiewicz	Wrocław	A-38, B-11, B-19
Ana Isabel Becerro	Sevilla	A-82
Barbara Becker	Gdańsk	A-44
Tamara Bednarchuk	Wrocław	A-42
Akram Behrooz	Warszawa	A-87
Wioletta Bendzińska-Berus	Poznań	A-27
Tomasz Bereta	Wrocław	A-65
Marek Berkowski	Warszawa	A-87
Michał Bialek	Wrocław	A-70
Agata Bialońska	Wrocław	R-19, A-58, A-60
Anna Bihun	Opole	A-53
Rahman Bikas	Wrocław	A-48
Katarzyna Biniek	Poznań	B-25
Zdzisław Błaszczak	<i>Poznań</i>	R-22
Leszek Błaszczyk	Poznań	A-1
Diana Bobrowska	Białystok	A-3
Roland Boese	Warszawa	A-54, B-10, B-58, B-9
Włodzimierz Bogdanowicz	Katowice	B-92, B-93
Joanna Bojarska	Łódź	B-31, B-32, B-73, B-74, B-75
Piotr Bonarek	Kraków	A-9
Barbara Bożek	Kraków	A-55

<i>Małgorzata Broda</i>	<i>Opole</i>	<i>B-1</i>
Robert Bronisz	Wrocław	B-20, B-21, B-40, B-61, B-62
Agnieszka Brozdowska	Gdańsk	A-28
Iwona Bryndal	Wrocław	B-30
Krzysztof Brzezinski	Białystok	A-3, A-4
Ireneusz Bugański	Kraków	B-89
Anna Bujacz	Łódź	R-2, A-10, A-11, A-2
Grzegorz Bujacz	Łódź	R-3, A-12
Maciej Bujak	Opole	B-1, B-66
Ida Bukalska	Poznań	A-23
Ryszard Cach	Wrocław	A-47
Sylwia Chmielewska	Poznań	B-50
Maciej Chodyń	Kraków	R-21
Jarosław Chojnacki	Gdańsk	A-28, A-44, B-34, B-35, B-36
Janusz Chruściel	Siedlce	R-4
Ewa Chrześcijańska	Łódź	B-74, B-75
Katarzyna Chybczyńska	Poznań	B-81
Anna Ciborska	Gdańsk	A-45
Grzegorz Cichowicz	Warszawa	B-58
Jerzy Cieplik	Wrocław	B-30
Zbigniew Ciunik	Wrocław	A-56, A-58, A-59
Anthony W. Coleman	Francja	R-16
Joanna Cybinska	Wrocław	B-46
Michał Cyrański	Warszawa	A-31, A-54, B-10, B-58, B-9
Adrianna Cytryniak	Wrocław	B-53
Zbigniew Czapla	Opole	A-47, B-78
Monika Czarnecka	Wrocław	B-53
Marcin Czech	Warszawa	A-87
Karolina Czerwińska	Warszawa	B-2, B-3
Olaf Czupiński	Wrocław	A-47
Agnieszka Czyłkowska	Łódź	A-13
Justyna Czyrko	Białystok	A-3, A-4
Sławomir Dacko	Wrocław	A-47
Dominika Danek	Wrocław	B-12
Jolanta Darul	Poznań	A-86
Marek Daszkiewicz	Wrocław	B-18, B-70
Zdzisław Daszkiewicz	Opole	B-16
Julio Del Hoyo-melendez	Kraków	A-91
Aleksandra Deptuch	Kraków	R-4, A-80
Grzegorz Dercz	Chorzów	A-88, B-84
Ryszard Diduszko	Warszawa	A-85
Michał Dobrowolski	Warszawa	A-31
Łukasz Dobrzycki	Warszawa	A-54, B-10, B-58, B-9
Anna Dołęga	Gdańsk	A-26, A-45, A-49
Małgorzata Domagała	Łódź	R-15, B-60
Justyna Dominikowska	Łódź	B-57
Krzysztof Drabent	Wrocław	R-19, A-60

Maciej Dranka	Warszawa	A-62
Agnieszka Dreczko	Wrocław	B-21, B-40
Henryk Drozdowski	Poznań	R-22
Magdalena Dryniak	Łódź	A-41
H. Duda	Katowice	A-78
Michał Duda	Kraków	R-11
Agata Dudek	Częstochowa	B-88
Karolina Dudek	Katowice	B-85
Marcin Dul	Kraków	A-75
Mateusz Dulski	Katowice	B-85
Vladimir Dyakonov	Warszawa	A-75, A-76, A-80
Kamil Dziubek	Florencja	A-62
Błażej Dziuk	Opole	A-53, B-14, B-15, B-16, B-23, B-24
Krzysztof Ejsmont	Opole	B-14, B-15, B-16, B-23, B-24
Piotr Fabrykiewicz	Warszawa	A-79
David Fairen-Jimenez	Cambridge	A-65
Francois Fauth	Barcelona	A-86
Karolina Fercz	Poznań	A-24
Alberto Fernandez-Carrion	Sevilla	A-82
Andrzej Fruziński	Łódź	B-31
Michał Gacki	Łódź	A-50, A-51
Katarzyna Gajda	Opole	B-14, B-15
Tomasz Galica	Wrocław	A-38
Emilia Ganczar	Wrocław	A-58
Józef Garbarczyk	Gniezno	B-50, B-72
Anna Gągor	Wrocław	A-5, B-83
Anna Gerle	Gliwice	B-85
Christopher G. Gianopoulos	Toledo	A-37
Marek Główka	Łódź	R-18, A-33, A-41, B-8, B-86
Katarzyna Gobis	Gdańsk	A-33, B-8
Waldemar Goldeman	Wrocław	B-22
S. Golota	Lwów	B-26
Łukasz Gondek	Kraków	A-75
Anabel Berenice Gonzalez Guillen	Kraków	B-64
Laura Gonzalez Valdes	Wrocław	B-76, B-77
Evgeny Goreschnik	Ljubljana Slovenia	A-71
Tomasz Goryczka	Katowice	A-73, B-85
Eugeniusz Grech	Szczecin	B-42
Janusz Gregoliński	Wrocław	A-72
T. Groń	Katowice	A-78
Marlena Gryl	Kraków	B-4
Marta Grzesiak-Nowak	Kraków	A-91
Karina Grzeszkiewicz	Wrocław	A-82

Anita	Grześkewicz	Poznań	B-33
Adrian	Gudwański	Katowice	B-83
Lubomir	Gulay	Łuck	B-70
Agnieszka	Gunia-Krzyżak	Kraków	B-27
Piotr	Guńka	Warszawa	A-62
Andrzej	Gzella	Poznań	B-26, B-45
Tomasz	Hałas	Poznań	R-22
Jadwiga	Handzlik	Kraków	B-28
Michael	Hanfland	Grenoble	A-44, A-62
John R	Helliwel	Manchester	R-1
Andrzej	Hilczer	Poznań	B-49, B-82
Bożena	Hilczer	Poznań	B-52, B-81
Jens-Uwe	Hoffmann	Berlin	A-75
Yuriy	Homza	Lwów	A-32
Yuriy	Horak	Lwów	A-32, B-47
Andreas	Hoser	Berlin	A-75, A-76, A-77
Daniel	Hybiak	Poznań	B-72
Anna	Ignaczak	Łódź	B-59
Maria M.	Ilczyszyn	Wrocław	B-38
A.	Ingram	Opole	A-47
Adam	Ingram	Opole	B-78
Ryszard	Jakubas	Wrocław	A-30
Tomasz	Jakubowski	Wrocław	A-96
Jan	Janczak	Wrocław	A-65, A-66
Agnieszka	Janiak	Poznań	B-25
Katarzyna	Jarzemska	Warszawa	A-29, A-67
Karolina	Jasiak	Gliwice	B-14
Teresa	Jaworska-Gołąb	Kraków	R-4, A-80
Izabela	Jendrzejewska	Katowice	A-78
Lucjan	Jerzykiewicz	Wrocław	B-53
Anna	Jezuita	Opole	B-23
Karol	Kacprzak	Poznań	A-17
Karolina	Kafarska	Łódź	A-50, A-51
Dimitrios	Kalofolias	Wrocław	A-68
Sylwia	Kalużyńska	Łódź	B-8
Konstantin V.	Kamenev	Edynburg	A-74
Radosław	Kamiński	Warszawa	A-29, A-67
Agnieszka	Kania	Kraków	B-29
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	B-6
Malgorzata	Karolus	Katowice	A-90
Andrzej	Katrusiak	Poznań	R-17, A-14, A-17, A-18, A-22, A-23, A-24, A-25, A-61, A-62, A-74, A-81
Michał	Kaźmierczak	Poznań	A-14, A-61
Leszek	Kępiński	Wrocław	W
Agnieszka	Kiliszek	Poznań	A-1
Vasyl	Kinzhybalo	Wrocław	A-32, A-42, A-43, A-66, A-71,

			B-47, B-48, B-49, B-78
	A. Kita	<i>Katowice</i>	<i>A-78</i>
Katarzyna	Klemba	<i>Łódź</i>	<i>B-73, B-74</i>
Anna	Klisińska- Kopacz	<i>Kraków</i>	<i>A-91</i>
Anna	Kmak	<i>Kraków</i>	<i>B-67</i>
Andrzej	Kochel	<i>Wrocław</i>	<i>A-64</i>
Dorota	Komornicka	<i>Wrocław</i>	<i>A-43</i>
Sebastian	Koniarz	<i>Wrocław</i>	<i>R-19, A-60</i>
Krzysztof	Konieczny	<i>Wrocław</i>	<i>A-38, B-11</i>
Takayuki	Konya	<i>Japonia</i>	<i>R-13</i>
Maria	Korabik	<i>Wrocław</i>	<i>A-72</i>
Anna	Kozakiewicz	<i>Toruń</i>	<i>B-54, B-55</i>
Andrzej	Kozdraś	<i>Opole</i>	<i>B-78</i>
Marcin	Kozieł	<i>Kraków</i>	<i>A-69, B-91</i>
Tomasz	Kozik	<i>Kraków</i>	<i>R-10</i>
Anna	Kozioł	<i>Lublin</i>	<i>A-39, A-40</i>
Anna	Krawczuk	<i>Kraków</i>	<i>B-67</i>
Jacek	Krawczyk	<i>Chorzów</i>	<i>B-92, B-93</i>
Marta S.	Krawczyk	<i>Wrocław</i>	<i>A-46, A-48</i>
Monika K.	Krawczyk	<i>Wrocław</i>	<i>A-46, A-47, A-48</i>
Izabela	Król	<i>Toruń</i>	<i>B-68</i>
Rafał	Kruszyński	<i>Łódź</i>	<i>B-56, B-71</i>
Marek	Krygowski	<i>Warszawa</i>	<i>B-57</i>
Maria	Książek	<i>Katowice</i>	<i>R-4, B-21, B-40, B-43, B-61, B-62</i>
Ryszard	Kubiak	<i>Wrocław</i>	<i>A-66</i>
Jakub	Kubicki	<i>Łódź</i>	<i>B-74</i>
M.	Kubicki	<i>Poznań</i>	<i>B-33</i>
Maciej	Kubicki	<i>Poznań</i>	<i>B-41</i>
Paweł	Kuczera	<i>Kraków</i>	<i>R-21</i>
Agnieszka	Kudelko	<i>Gliwice</i>	<i>B-14, B-15</i>
Tadeusz	Kuliński	<i>Poznań</i>	<i>A-1</i>
Bogumiła	Kupcewicz	<i>Bydgoszcz</i>	<i>A-21</i>
Anna	Kusakiewicz- Dawid	<i>Opole</i>	<i>B-1</i>
Joachim	Kusz	<i>Katowice</i>	<i>R-4, A-78, B-21, B-4, B-40, B-43, B-61, B-62, B-67</i>
Elżbieta	Kuśmerek	<i>Łódź</i>	<i>B-75</i>
Sylvia	Kutyla	<i>Warszawa</i>	<i>A-67</i>
Anna	Kwiecień	<i>Wrocław</i>	<i>A-56, B-39</i>
Lechosław	Latos-Grażyński	<i>Wrocław</i>	<i>A-70</i>
Zdzisław	Lekston	<i>Katowice</i>	<i>B-87</i>
Małgorzata	Lempart	<i>Kraków</i>	<i>A-69</i>
R.	Lesyk	<i>Lwów</i>	<i>B-26</i>
Roman	Lesyk	<i>Lwów</i>	<i>B-45</i>
Barbara	Leśniewska	<i>Warszawa</i>	<i>R-16</i>
Wiesława	Lewgowd	<i>Łódź</i>	<i>A-41</i>

<i>Janusz</i>	<i>Lewinski</i>	Warszawa	A-65
<i>Krzysztof</i>	<i>Lewiński</i>	Kraków	A-8, A-9
<i>Tadeusz</i>	<i>Lis</i>	Wrocław	A-46, A-48, A-68, A-72, B-12, B-17
<i>Barbara</i>	<i>Lisiecka</i>	Częstochowa	B-88
<i>Jerzy</i>	<i>Lisowski</i>	Wrocław	A-65, A-72
<i>Joanna</i>	<i>Loch</i>	Kraków	A-8, A-9
<i>Marta</i>	<i>Loffler</i>	Wrocław	A-72
<i>Jadwiga</i>	<i>Lorenc</i>	Wrocław	B-30
<i>Katarzyna</i>	<i>Luberda-Durnaś</i>	Kraków	A-69, B-64
<i>Myhailo Yu.</i>	<i>Lukyanov</i>	Lwów	A-43
<i>Aneta</i>	<i>Lutyńska</i>	Łódź	R-15, B-60
<i>Roman</i>	<i>Lytvyn</i>	Lwów	A-32
<i>Andrzej</i>	<i>Łapiński</i>	Poznań	R-6, B-13
<i>Wiesław</i>	<i>Łasocha</i>	Kraków	A-55, A-91, B-63, B-64, B-91
<i>Marta</i>	<i>Łaszcz</i>	Warszawa	B-37
<i>Paweł</i>	<i>Ławniczak</i>	Poznań	R-6, B-51, B-52
<i>Marlena</i>	<i>Łukomska-Rogała</i>	Łódź	A-34
<i>Wojciech</i>	<i>Łużny</i>	Kraków	R-10
<i>Ewa</i>	<i>Maciążek</i>	Katowice	A-90, B-83
<i>Izabela D.</i>	<i>Madura</i>	Warszawa	B-2, B-3
<i>Leszek</i>	<i>Malec</i>	Kraków	R-8
<i>Ewa</i>	<i>Malicka</i>	Katowice	B-83
<i>Agnieszka</i>	<i>Malinowska</i>	Warszawa	A-85
<i>Piotr</i>	<i>Malinowski</i>	Łódź	B-74
<i>Magdalena</i>	<i>Malecka</i>	Łódź	A-21, A-52
<i>Małgorzata</i>	<i>Malecka</i>	Wrocław	W
<i>Waldemar</i>	<i>Maniukiewicz</i>	Łódź	B-75, B-86
<i>Jędrzej</i>	<i>Marciniak</i>	Poznań	R-9, A-61
<i>Paulina H.</i>	<i>Marek</i>	Warszawa	B-3
<i>Henryk</i>	<i>Marona</i>	Kraków	B-27
<i>Roman</i>	<i>Martyak</i>	Lwów	B-47
<i>Monika</i>	<i>Marzec</i>	Kraków	R-4
<i>Piotr</i>	<i>Maślewski</i>	Gdańsk	A-49
<i>Michał</i>	<i>Matczak</i>	Poznań	B-81
<i>Ewa</i>	<i>Matczak-Jon</i>	Wrocław	B-12, B-22
<i>Ilona</i>	<i>Materek</i>	Lublin	A-39, A-40
<i>Vasyl</i>	<i>Matyichuk</i>	Lwów	B-47
<i>Marta</i>	<i>Matosz</i>	Kraków	A-91
<i>Izabela</i>	<i>Matuła</i>	Chorzów	B-84
<i>Michał</i>	<i>Matuszewski</i>	Łódź	A-6
<i>Edyta</i>	<i>Matyja</i>	Katowice	A-88, A-89
<i>Ida</i>	<i>Mazerant</i>	Łódź	A-33, A-41, B-8, B-86
<i>Mathias</i>	<i>Meyer</i>	Wrocław	R-12
<i>Patrycja</i>	<i>Męcik</i>	Wrocław	A-57
<i>Danuta</i>	<i>Michalska-Fąk</i>	Wrocław	B-65

Agnieszka Mielcarek	Gdańsk	A-26
Consantinos Milios	Heraklion	A-68
	Crete Greece	
Katarzyna Milto	Kraków	A-9
Martin Misek	Edynburg	A-74
	Praga	
Adam Mizera	Poznań	B-13
Maja Morawiak	Warszawa	B-44
Barbara Morzyk-Ociepa	Częstochowa	B-65
Marcin Moskwa	Wrocław	A-30
Tadeusz Muziol	Toruń	B-68
Marian Myskiv	Lwów	A-43, A-71
Keigo Nagao	Japonia	R-13
Shohei Nagase	Osaka	B-44
Kamil Nawojowski	Kraków	R-23
Wojciech Nitek	Kraków	B-27, B-28, B-29
Dorota Nowak-Woźny	Wrocław	B-76, B-77
Magdalena Nowosielska	Łódź	B-74
Mykola Obushak	Lwów	A-32, B-47
Patrick Ochín	Thiais Francja	A-73
Andrzej Okuniewski	Gdańsk	A-44, B-34, B-35, B-36
Andrzej Olczak	Łódź	R-18, A-41, B-31, B-8
Marta Orlikowska	Łódź	R-3, A-12
Mirosława Ossowska-Chruściel	Siedlce	R-4
Marcin Oszejca	Kraków	A-69, B-63, B-64, B-91
Marta Otręba	Wrocław	B-17
Agata Owczarzak	Poznań	B-41
Wojciech P. Ozimiński	Warszawa	B-57
Damian Paliwoda	Grenoble	A-44
Marcin Palusiak	Łódź	R-15, A-20, A-34, B-57, B-60
Joanna Panek	Katowice	A-90
Jakub Pannek	Wrocław	B-53
Katarzyna Pasińska	Wrocław	B-48, B-49, B-82
Wojciech Paszkowicz	Warszawa	A-87
Robert Paszkowski	Chorzów	R-7
Ewa Patyk-Kaźmierczak	Poznań	A-22
Czesław Pawlaczyk	Poznań	B-51
Sylwia Pawlędzio	Warszawa	A-36
Katarzyna Pawlus	Wrocław	A-35
Antoni Pawłowski	Poznań	B-51
Bogusław Penc	Kraków	A-75, A-76, A-77
Monika Piasecka	Poznań	A-17
Adam Pieczka	Kraków	A-84
Adam Pietraszko	Wrocław	R-5, R-6, A-42, B-48, B-49, B-52, B-82
Anna Pietrzak	Łódź	R-20, B-7

<i>Mateusz Piędzio</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-31</i>
<i>Bartłomiej Pigulski</i>	<i>Wrocław</i>	<i>A-57</i>
<i>A. Alan Pinkerton</i>	<i>Toledo</i>	<i>A-37</i>
<i>Dawid Pinkowicz</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-74</i>
<i>Paweł Piszora</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-86</i>
<i>Marta Eliza Plonska-Brzezinska</i>	<i>Białystok</i>	<i>A-3</i>
<i>Eliza Płowaś</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-8</i>
<i>Katarzyna Pogorzelec-Glaser</i>	<i>Poznań</i>	<i>R-6, B-13, B-52</i>
<i>Nazar T. Pokhodylo</i>	<i>Lwów</i>	<i>A-43</i>
<i>Krzysztof Polański</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-96</i>
<i>Agnieszka Polit</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-9</i>
<i>Catalin Popescu</i>	<i>Barcelona</i>	<i>A-86</i>
<i>Monika Porada</i>	<i>Opole</i>	<i>B-1</i>
<i>Tomasz Poręba</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-56</i>
<i>Daniel Prochowicz</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-65</i>
<i>Krystian Prusik</i>	<i>Katowice</i>	<i>A-88, A-89, W</i>
<i>Magdalena Pruska</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-21, A-52</i>
<i>Kamila Pruszkowska</i>	<i>Warszawa</i>	<i>B-9</i>
<i>Radosław Przeniosło</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-79</i>
<i>Andryi Pyrih</i>	<i>Lwów</i>	<i>B-45</i>
<i>Anita Raducka</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-13</i>
<i>Sylvia Radwan</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-5</i>
<i>Alicja Rafalska-Łasocha</i>	<i>Kraków</i>	<i>R-11, A-91</i>
<i>Wiesław Rafalski</i>	<i>Kraków</i>	<i>R-11</i>
<i>Kacper W. Rajewski</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-23, A-24, A-25, A-61</i>
<i>Grzegorz Rajnert</i>	<i>Łódź</i>	<i>B-73</i>
<i>Jan Rak</i>	<i>Katowice</i>	<i>A-73</i>
<i>Michał Rams</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-74</i>
<i>Piotr Rejnhardt</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-18</i>
<i>Milan Remko</i>	<i>Bratislava</i>	<i>B-31</i>
<i>Tomasz Rojek</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-12, B-22</i>
<i>Dominika Rokosz</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-21, B-40</i>
<i>Damian Rosiak</i>	<i>Gdańsk</i>	<i>B-34, B-35, B-36</i>
<i>Kinga Roszak</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-17, A-18</i>
<i>Maria Rutkiewicz-Krotewicz</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-2</i>
<i>Wiesław Rybak</i>	<i>Wrocław</i>	<i>B-76</i>
<i>Agnieszka Rybarczyk-Pirek</i>	<i>Łódź</i>	<i>A-20, A-34</i>
<i>Urszula Rychlewska</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-27, B-25</i>
<i>Wojciech Rypniewski</i>	<i>Poznań</i>	<i>A-1</i>
<i>Patryk Rzepiński</i>	<i>Warszawa</i>	<i>A-54</i>
<i>Keisuke Saito</i>	<i>Pszów</i>	<i>R-13</i>
<i>Steffen Sandner</i>	<i>Darmstadt</i>	<i>R-14</i>
<i>Dominika Sarkowicz</i>	<i>Kraków</i>	<i>A-91</i>

Wojciech	Sąsiadek	<i>Wrocław</i>	<i>B-30</i>
Bartosz	Sekula	<i>Łódź</i>	<i>R-2, A-11</i>
Dariya	Semenyshyn	<i>Lwów</i>	<i>B-70</i>
Paweł	Serda	<i>Kraków</i>	<i>A-55</i>
Yuji	Shiramata	<i>Japonia</i>	<i>R-13</i>
Miłosz	Siczek	<i>Wrocław</i>	<i>A-63, A-68, B-20, B-40</i>
Barbara	Sieklucka	<i>Kraków</i>	<i>A-74</i>
Marzena	Sieklucka	<i>Kraków</i>	<i>A-91</i>
Lesław	Sieroń	<i>Łódź</i>	<i>A-13</i>
Dawid	Siodlak	<i>Opole</i>	<i>B-1</i>
Małgorzata	Skibińska	<i>Lublin</i>	<i>B-79, B-80</i>
Stanisław	Skrzypek	<i>Kraków</i>	<i>R-23</i>
Yurii	Slyvka	<i>Lwów</i>	<i>A-43, A-71</i>
Piotr	Smoleński	<i>Wrocław</i>	<i>B-39, B-69</i>
Szymon	Sobczak	<i>Poznań</i>	<i>A-81</i>
Paweł	Socha	<i>Warszawa</i>	<i>B-10</i>
Elżbieta	Sochacka	<i>Łódź</i>	<i>A-6</i>
Paulina	Soltysiak	<i>Opole</i>	<i>B-16</i>
Izabela	Sosnowska	<i>Warszawa</i>	<i>A-79</i>
Witold	Sowiński	<i>Łódź</i>	<i>B-73</i>
Natasza	Sprutta	<i>Wrocław</i>	<i>A-70</i>
Katarzyna	Stadnicka	<i>Kraków</i>	<i>R-8</i>
Iwona	Stawoska	<i>Kraków</i>	<i>B-29</i>
Zbigniew	Stokłosa	<i>Chorzów</i>	<i>B-83</i>
Danuta	Stróż	<i>Katowice</i>	<i>B-87, W</i>
Kazimierz	Stróż	<i>Katowice</i>	<i>A-92</i>
Radosław	Strzałka	<i>Kraków</i>	<i>B-89, B-90</i>
Ivanna	Subtelna	<i>Lwów</i>	<i>B-45</i>
R.	Surma	<i>Lwów</i>	<i>B-26</i>
Aneta	Susel	<i>Poznań</i>	<i>B-45</i>
Kinga	Suwińska	<i>Warszawa</i>	<i>R-16</i>
I.	Sydorenko	<i>Lwów</i>	<i>B-26</i>
Sławomir	Szafert	<i>Wrocław</i>	<i>A-57</i>
Ilona	Szczepanik	<i>Kraków</i>	<i>A-9</i>
Marek	Szczerba	<i>Kraków</i>	<i>A-69</i>
Małgorzata	Szczesio	<i>Łódź</i>	<i>R-18, A-33, A-41, B-32, B-8, B-86</i>
Ksenia	Szmigiel	<i>Częstochowa</i>	<i>B-65</i>
Marian	Szurgot	<i>Łódź</i>	<i>A-93, A-94, A-95, A-96</i>
Joanna	Szydłowska	<i>Kraków</i>	<i>A-9</i>
Marta	Szymczak	<i>Łódź</i>	<i>A-12</i>
Małgorzata Iwona	Szynkowska	<i>Łódź</i>	<i>B-74, B-75</i>
Andrzej	Szytuła	<i>Kraków</i>	<i>A-75, A-76, A-77, A-80</i>
Katarzyna	Ślepokura	<i>Wrocław</i>	<i>B-17, B-22, B-5</i>
Ewelina	Śliwa	<i>Wrocław</i>	<i>B-69</i>
Małgorzata	Śliwińska-Bartkowiak	<i>Poznań</i>	<i>R-22</i>
Wioleta	Śmiszek-Lindert	<i>Katowice</i>	<i>B-43</i>

Marcin	Świątkowski	Łódź	B-71
Grzegorz	Świdorski	Białystok	A-15
Paweł	Świec	Katowice	B-87
Julita	Talaj	Łódź	A-10
Koichi	Tanaka	Osaka	B-44
Waldemar	Tejchman	Kraków	B-29
Natalia	Tereba	Toruń	B-68
Jadwiga	Tokar	Wrocław	A-5
Paweł	Tomaszewski	Wrocław	A-82, A-83
Hanna	Tomkowiak	Poznań	A-18, A-19, A-74
Anna	Tondos	Katowice	B-92, B-93
Kinga	Trzcińska	Warszawa	B-37
Damian	Trzybiński	Warszawa	A-36
Edyta	Turek	Katowice	B-43
Ilona	Turowska-Tyrk	Wrocław	A-38, B-11, B-19, B-65
Magdalena	Tworzydło	Kraków	A-9
Iryna	Typilo	Lwów	B-70
Yuriy	Tyvanchuk	Lwów	A-80
Zofia	Urbańczyk-Lipkowska	Warszawa	B-44
Katarzyna	Wajda-Hermanowicz	Wrocław	A-59
Joanna	Warycha	Wrocław	B-77
Marek	Weselski	Wrocław	B-20, B-21, B-40, B-53, B-61, B-62
Małgorzata	Widelicka	Poznań	R-6
Edyta	Wierzbicka	Warszawa	A-85
Michał	Wierzbicki	Warszawa	B-44
Magdalena	Wilk-Kozubek	Wrocław	B-46
Marcus	Winter	Sevenoaks	R-12
Adam	Włodek	Kraków	A-84
Agnieszka	Wojciechowska	Wrocław	A-5
Jakub	Wojciechowski	Łódź	R-20, A-50, A-51, A-6, A-7, B-7
Joanna	Wojnarska	Kraków	B-4
Andrzej	Wojtczak	Toruń	B-54, B-55
Sławomir	Wojtulewski	Białystok	A-15, A-16
Krystyna	Wokulska	Chorzów	R-7
Wojciech	Wolf	Łódź	R-20, A-50, A-51, A-6, B-7, B-73, B-74
Ewa	Wolińska	Siedlce	B-6
Janusz	Wolny	Kraków	R-21, B-89, B-90
Marek	Wolcyrz	Wrocław	A-43
Łukasz	Wołoszyn	Wrocław	B-38
Krzysztof	Woźniak	Warszawa	A-36
Robert	Wróbel	Wrocław	A-59
Monika	Wróblowska	Gliwice	B-15
Grzegorz	Wrzeszcz	Toruń	B-68

Waldemar	Wysocki	<i>Siedlce</i>	<i>B-6</i>
Kinga	Wzgarda-Raj	<i>Łódź</i>	<i>A-20</i>
Keita	Yoshimura	<i>Osaka</i>	<i>B-44</i>
Marcin	Zaborowski	<i>Łódź</i>	<i>B-73, B-74</i>
Janusz	Zachara	<i>Warszawa</i>	<i>A-62, B-10, B-2</i>
Paweł	Zajdel	<i>Katowice</i>	<i>A-78</i>
Mariusz	Zapadka	<i>Bydgoszcz</i>	<i>A-21</i>
Bartosz	Zarychta	<i>Opole</i>	<i>A-37, B-16, B-24</i>
Arkadiusz	Zarzycki	<i>Kraków</i>	<i>A-76</i>
Aleksandra	Zatajska	<i>Wrocław</i>	<i>B-39</i>
Maria	Zdanowska-Frączek	<i>Poznań</i>	<i>B-51</i>
Sylwia	Zelek-Pogudź	<i>Kraków</i>	<i>A-84</i>
Kamil	Zieliński	<i>Łódź</i>	<i>A-11</i>
Sylwia	Zięba	<i>Poznań</i>	<i>B-13</i>
Maciej	Zubko	<i>Chorzów</i>	<i>A-84, A-88, A-89, B-87, W</i>
Andrzej	Żarczyński	<i>Łódź</i>	<i>B-73, B-74, B-75</i>
Ewa	Żesławska	<i>Kraków</i>	<i>B-27, B-28, B-29</i>



New D8 VENTURE – Welcome to the Future



The all New D8 VENTURE Second Generation

"There is nothing like a dream to create the future." Victor Hugo

At Bruker we had a dream: to create a diffractometer powerful enough to drive the science of the future. Now, with major advances in detector, source and software technology we have made this dream a stunning reality: the New D8 VENTURE.

Contact us for a personal system demonstration

www.bruker.com/d8venture

Innovation with Integrity

Crystallography

ISBN 978-83-939559-8-5