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

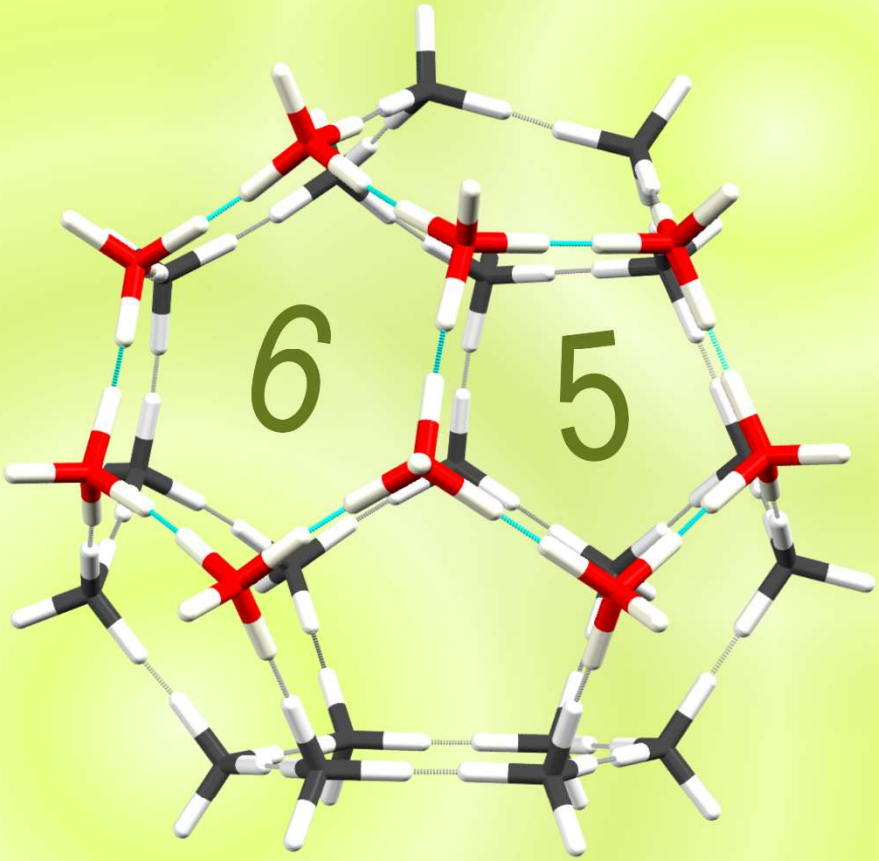
65 Konwersatorium Krystalograficzne

Polish Crystallographic Meeting

Warsztaty Naukowe PTKryst

Sesja Naukowa Młodych Krystalografów PTKryst

Wrocław, 26-28 VI 2024



https://konkryst.intibs.pl/

65 Konwersatorium Krystalograficzne

Warsztaty Naukowe PTKryst i Sesja Sekcji Młodych Krystalografów PTKryst

26 VI – 28 VI 2024 r.

Program
Streszczenia komunikatów
Lista uczestników i autorów prac

Organizatorzy:
Polska Akademia Nauk
Komitet Krystalografii PAN
Polskie Towarzystwo Krystalograficzne
Instytut Fizyki PAN
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu

Sponsorzy Konwersatorium:

Rigaku Europe SE

Komitet Organizacyjny:
Marek Daszkiewicz – przewodniczący, Vasyl Kinzhybalo – zastępca przewodniczącego, Anna Gągor – zastępca przewodniczącego, Marek Wołcyrz, Dorota Kowalska – sekretarz, Ryszard Sobierajski, Katarzyna Jarzembska, Tamara Bednarchuk, Piotr Rejnhardt, Dawid Drozdowski, Magdalena Rowińska, Ewa Bukowska, Mariia Shyshkina

Redakcja:
Dorota Kowalska, Marek Daszkiewicz

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

ISBN 978-83-966642-3-5

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.

Ilustracja na okładce: Fragment struktury lodu XVI, na podstawie danych strukturalnych z pracy A. Falenty, T. C. Hansen and W. F. Kuhs, Formation and properties of ice XVI obtained by emptying a type sII clathrate hydrate, Nature, 516 (2014) 231-233. https://doi.org/10.1038/nature14014

PROGRAM KONWERSATORIUM I WARSZTATÓW POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO
PROGRAMME OF THE MEETING AND PCrA WORKSHOP

Środa, 26 czerwca 2024 r. / Wednesday, June 26, 2024

9:00 – 13:00	**WARSZTATY NAUKOWE PTKryst / PCrA WORKSHOP** **Brilliant sources and extreme conditions: Introduction to X-ray diffraction at a synchrotron source** **Tomasz Poręba** Laboratory for Quantum Magnetism École polytechnique fédérale de Lausanne	**W**
15:00 – 21:00	**SESJA NAUKOWA SEKCJI MŁODYCH KRYSTALOGRAFÓW POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO / SCIENTIFIC SESSION OF THE YOUNG CRYSTALLOGRAPHERS SECTION OF THE POLISH CRYSTALLOGRAPHIC ASSOCIATION**	**M**

Czwartek, 27 czerwca 2024 r. / Thursday, June 27, 2024

9:00 – 9:15	**OTWARCIE KONWERSATORIUM / OPENING CEREMONY**	
	SESJA PLENARNA 1 / PLENARY SESSION 1	
9:15 – 9:45	**Roman Gladyshevskii** **Inorganic crystal chemistry for materials science** Ivan Franko National University of Lviv	**R-1**
9:45 – 10:05	**Maciej Kubicki** **Badania rozkładu gęstości elektronowej w starym stylu: ukryty nieporządek, kokryształy, białka...** Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu	**R-2**
10:05 – 10:25	Marcin Stachowicz, Agnieszka Huć, Tomasz Poręba, Mohamed Mezouar, Przemysław Dera, **Krzysztof Woźniak** **Phase transition in calcite under pressure** Department of Geology, University of Warsaw; Faculty of Chemistry, University of Warsaw; European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble; University of Hawai'i at Manoa, Honolulu	**R-3**
10:25 – 10:45	**Andrzej Katrusiak**, Ida Moszczyńska **Anagostic bonds in pressure-induced transitions of metallocenes** Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań	**R-4**
10:45 – 11:15	**PRZERWA / BREAK**	

SESJA PLENARNA 2 / PLENARY SESSION 2

Sesja specjalna dotycząca badań z użyciem XFEL
Special session on research using XFEL

11:15 – 11:45	**Przemysław Nogły** **Time-resolved X-ray crystallography on membrane proteins: watching ions moving in time and space** Jagiellonian University, Kraków	**R-5**
11:45 – 12:15	**Doriana Vinci**, Karl Ridier, Fengfeng Qi, Fernando Ardana Lamas, Peter Zalden, Lai Chun Liu, Tobias Eklund, Mads Sielemann Jakobsen, Robin Schubert, Dmitry Khakhulin, Carsten Deiter, Nicolas Bottin, Hazem Yousef, David von Stetten, Celine Mariette, Piotr Łaski, Radosław Kamiński, Katarzyna N. Jarzembska, Rachel Wallick, Renske van der Veen, Henrike Müller-Werkmeister, Gábor Molnár, Dao Xiang, Christopher Milne, Maciej Lorenc, Yifeng Jiang **Capturing ultrafast dynamics in a nanocrystalline spin crossover thin film using femtosecond electron diffraction and X-ray diffraction** European XFEL, Schenefeld; Université de Toulouse; Shanghai Jiao Tong University; Uncharted Software, Toronto; Institute of Physics, Johannes Gutenberg University Mainz; Center for Data and Computing in Natural Sciences (CDCS), Hamburg; Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg; European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble; Department of Chemistry, University of Warsaw; Department of Chemistry, University of Illinois Urbana-Champaign; Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Berlin; Institute of Chemistry, University of Potsdam; Institut de Physique de Rennes, Univ. Rennes; The University of Tokyo; Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Microstructure Technology, Eggenstein-Leopoldshafen	**R-6**
12:15 – 12:45	**Minxue Tang**, Rachel Husband, Zuzana Konopkova, Cornelius Strohm **Probing high-pressure phase transitions at intermediate strain rates using a dynamic diamond anvil cell at European XFEL** European XFEL; Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg	**R-7**
12:45 – 13:00	**Ryszard Sobierajski**, Wojciech Gawełda, Adam Glinka, Katarzyna Jarzembska, Radosław Kamiński, Maciej Kozak, Jacek Kubicki, Dagmara Milewska **XFEL – program wsparcia polskich naukowców** Instytut Fizyki PAN, Warszawa; Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu; Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Otwock-Świerk	**R-8**
13:00 – 13:15	**Radosław Kamiński** **Current possibilities and further perspectives for crystallographers at EuXFEL** Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski	**R-9**

13:15 – 15:00 **PRZERWA / BREAK**

SESJA PLENARNA 3 / PLENARY SESSION 3

15:00 – 15:20	**Felix Hennersdorf** **RIGAKU Advances in X-ray and Electron Crystallography** Rigaku Europe SE, Neu-Isenburg	**R-10**
15:20 – 15:30	**Kamil Urbański**, Barbara Puhr, Andrew Jones, Anderson Paiva **Automated and Evacuated X-ray Optics for Improved Qualitative and Quantitative Phase Analysis** Anfon Paar Poland sp. z o.o., Warszawa; Anton Paar GmbH, Graz	**R-11**
15:30 – 15:50	**Vernon Smith** **Crystallography using higher energy: advances in solid state, high-pressure analysis** Bruker AXS GmbH, Karlsruhe	**R-12**
15:50 – 16:10	**Sebastian Machowski** **Analiza in situ ogniw akumulatorowych i charakterystyka materiałów akumulatorowych** Testchem, Radlin	**R-13**
16:10 – 16:30	Piotr Jakieła, Lei Ding, **Marcin Sadłowski** **Dyfraktometr Empyrean 3 firmy Panalytical – przegląd możliwości pomiarowych z uwzględnieniem automatycznej optyki MultiCore** Malvern Panalytical B.V. Sp. z o. o., Warszawa; Malvern Panalytical B.V., Almelo	**R-14**
16:30 – 16:50	**Szymon Stolarek**, B. Lantz, A. Cheminal, F. Bossan, K. Joensen, S. Skou, A.Tutueanu, P. Hoghoj **Xeuss - The Next Generation Beamline for Laboratory (GI-)SAXS/WAXS/USAXS** Xenocs SAS, Grenoble, Xenocs Inc, Holyoke; Xenocs Nordic, Kgs Lyngby	**R-15**
16:50 – 17:10	**Andrzej Wojtas** **Presentation of PROTO manufacturing X-ray diffractometers** PROTO Manufacturing Europe	**R-16**

17:10 – 18:40 **SESJA PLAKATOWA A / POSTER SESSION A**

17:10 **Przekąski serwowane dzięki wsparciu Rigaku Europe SE**
Snacks served with the support of Rigaku Europe SE

Piątek, 28 czerwca 2024 r. / Friday, June 28, 2024

9:00 – 10:30 **SESJA PLAKATOWA B / POSTER SESSION B**

10:30 – 10:45 **PRZERWA / BREAK**

SESJA PLENARNA 4 / PLENARY SESSION 4

10:45 – 11:00 **R-17**

Agnieszka J. Pietrzyk-Brzezińska, Jakub Filipek, Katarzyna Chałaśkiewicz, Aleksandra Kośmider, Maciej Nielipiński, Agnieszka Michalak, Maria Bednarkiewicz, Mieszko Gosławski-Żeligowski, Filip Prucnal, Bartosz Sekuła

Diversity of the C-terminal domains in the TetR family of regulators

Institute of Molecular and Industrial Biotechnology, Lodz University of Technology; Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Lodz University of Technology

11:00 – 11:10 **R-18**

Martyna Mateja-Pluta, Agnieszka Kiliszek

Stabilization of RNA structures using small molecules in crystallographic research

Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań

11:10 – 11:25 **R-19**

Wojciech Stawski, Harry L. Anderson

Self-assembly and flexibility of porphyrin nanorings in the solid state

Chemistry Research Laboratory, University of Oxford

11:25 – 11:40 **R-20**

Mykhaylo Potopnyk, Magdalena Ceborska, Roman Luboradzki, Stepan Kutsiy, Dmytro Volyniuk, Juozas V. Grazulevicius

(Benzo)thiazole-based solid-state emissive N,O-chelated boron difluoride complexes

Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw; Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv; Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Cardinal Stefan Wyszynski University in Warsaw; Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw; Department of Electronic Devices, Lviv Polytechnic National University; Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology

11:40 – 11:55 **R-21**

Svitlana V. Shishkina, Anna Shaposhnik, Mariia Shyshkina, Victoriya Dyakonenko

Concomitant polymorphs as very suitable objects for studying of the principles of crystal formation

SSI Institute for Single Crystals NAS of Ukraine, Kharkiv;

11:55 – 12:05 **R-22**

Mateusz Gołdyn, Vânia André, M. Teresa Duarte, Margarida Susana, Clara S. B. Gomes

Application of mechanochemistry in the preparation of novel praziquantel cocrystals: synthetic approach and structural analysis

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University of Poznań; Center for Advanced Technology, Adam Mickiewicz University in Poznań; Centro de Química Estrutural, Universidade de Lisboa; Associação do Instituto Superior Técnico para a Investigação e Desenvolvimento (IST-ID), Lisboa; LAQV-REQUIMTE, Department of Chemistry, NOVA University of Lisbon

12:05 – 12:20 Maciej Zieliński, **Zbigniew Kaszkur**, Wojciech Juszczyk **R-23**
The evolution of nanocrystalline catalyst surface structure under reaction conditions – an in-situ diffraction study
Centrum Doskonałości NOMATEN, Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Otwock-Świerk; Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie

12:20 – 12:35 **Roman Gajda**, Tomasz Poręba, Jan Parafiniuk, Mohamed Mezouar, Krzysztof Woźniak **R-24**
Hemimorfit – przemiana fazowa do struktury modulowanej pod wysokim ciśnieniem
Department of Chemistry, University of Warsaw; European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble; Department of Geology, University of Warsaw

12:35 – 12:50 **Piotr Rejnhardt**, Roman Gajda, Jan Parafiniuk, Tomasz Poręba, Mohamed Mezouar, Przemysław Dera, Krzysztof Woźniak **R-25**
Tracing the mechanism of hydrogen-bond symmetrization in natrochalcite under high pressure by experimental charge density redistributions
Department of Chemistry, University of Warsaw; Faculty of Geology, University of Warsaw; European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble; Hawai'i Institute of Geophysics and Planetology, Université d'hawaï à mānoa, Honolulu

12:50 – 13:00 **Joanna Drwęska**, Filip Formalik, Kornel Roztocki, Randall Q. Snurr, Leonard J. Barbour, Agnieszka Janiak **R-26**
CO_2 binding sites and temperature-induced structural transformations in CALF-20 metal-organic framework
Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznań

13:00 – 14:30 **PRZERWA / BREAK**

SESJA PLENARNA 5 / PLENARY SESSION 5

14:30 – 14:45 **Anil Kumar**, Paulina Maria Dominiak **R-27**
Determining the structure of organic molecules using high-resolution electron diffraction data from microcrystals: Insight from charge density analysis
Faculty of Chemistry, University of Warsaw

14:45 – 14:55 **Adrian Sulich**, Jaroslaw Z. Domagala, Alexey Shekhovtsov, M.B. Kosmyna, Marek Berkowski, Wojciech Paszkowicz **R-28**
Extended defects in selected $Ca_9RE(VO_4)_7$, $REVO_4$ and $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ single-crystals (RE = rare earth metal cation)
Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw; Institute for Single Crystals, NASU, Kharkov

14:55 – 15:05 **Anna Kaleta**, A. Pedeches, H. Rotella, M-P. Chauvat, M. Morales, S.L. Delage, N. Delpuech, N. Michel, S. Kret, P. Dluzewski, F. Semond, P. Ruterana **R-29**
Crystallographic TEM studies on NbN phases for metal-based transistors
CIMAP, Caen; Université Côte d'Azur, SophiaAntipolis; III-V Lab, Palaiseau; Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw

15:05 – 15:15	**Maciej Zieliński**, Agata Zaborowska, Ryszard Diduszko, Fabio Di Fonzo, Lukasz Kurpaska **Temperature-induced phenomena in the Al_2O_3 anticorrosion coating of steel for lead-cooled nuclear reactors** NOMATEN Centre for Excellence, National Centre for Nuclear Research, Otwock-Świerk; Istituto Italiano di Tecnologia, Milano; X-nano S.r.l, Milano	**R-30**
15:15 – 15:25	**Armand Budzianowski**, Karolina Pioruńska-Sędłak, Magdalena Popławska, Jan K. Maurin, Agata Błażewicz **Półilościowa analiza proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej** Narodowe Centrum Badań Jądrowych, Otwock-Świerk; Narodowy Instytut Leków, Warszawa	**R-31**
15:25 – 15:30	**WRĘCZENIE DYPLOMÓW ZA NAJLEPSZE PREZENTACJE PLAKATOWE – ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM** **GRANTING DIPLOMAS FOR THE BEST POSTER PRESENTATIONS – CLOSING CEREMONY**	
15:30 – 17:00	**WALNE ZEBRANIE SPRAWOZDAWCZE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO / GENERAL ASSEMBLY MEETING OF THE POLISH CRYSTALLOGRAPHIC ASSOCIATION**	

PROGRAM SESJI NAUKOWEJ SEKCJI MŁODYCH KRYSTALOGRAFÓW POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO

PROGRAMME OF THE SCIENTIFIC SESSION OF THE YOUNG CRYSTALLOGRAPHERS SECTION OF THE POLISH CRYSTALLOGRAPHIC ASSOCIATION

Środa, 26 czerwca 2024 r. / Wednesday, June 26, 2024

15:00 – 15:10	**Alicja Pichlak**, Lucjan Jerzykiewicz, Tomasz Han **Oznaczenie zanieczyszczeń polimorficznych substancji czynnych z użyciem proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej** Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski; Centrum Badawczo-Rozwojowe NOVASOME, Wrocław	**M-1**
15:10 – 15:20	**Oskar Kaszubowski**, Katarzyna Ślepokura **Intermolecular interactions and supramolecular tendencies in crystals of adenosine monophosphate isomers** Faculty of Chemistry, University of Wrocław	**M-2**
15:20 – 15:30	**Kateryna Kravets**, Laura Contini, Fabrizia Grepioni, Oksana Danylyuk **Host-guest assemblies of *p*-sulfonatocalix[n]arenes with benzamidines: solution versus slurry crystallization** Institute of Physical Chemistry Polish Academy of Sciences, Warsaw; Department of Chemistry "Giacomo Ciamician", University of Bologna	**M-3**
15:30 – 15:40	**Monika Świniuch**, Błażej Dziuk, Renata Siedlecka **Analiza strukturalna kokryształów na bazie 1,4-bis(4-pirydylo)-1,3-butadienu pod kątem fotocykloaddycji [2+2]** Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska	**M-4**
15:40 – 15:50	**Aleksandra Zwolenik**, Anna Makal **Understanding the huge negative thermal expansion of 1,3-diacetylpyrene** Faculty of Chemistry, University of Warsaw	**M-5**
15:50 – 16:00	**Anil Kumar**, Paulina Maria Dominiak **TAAM refinement on high-resolution experimental and simulated 3D ED/ MicroED data for organic molecules** Faculty of Chemistry, University of Warsaw	**M-6**
16:00 – 16:10	**Paulina Maria Rybicka**, Marta Kulik, Michał Leszek Chodkiewicz, Paulina Maria Dominiak **The choice of local coordinate system and symmetry constraints – how they affect the local symmetry of atomic electron density?** Faculty of Chemistry, University of Warsaw	**M-7**

16:10 – 16:20	**Wojciech Stawski**, Harry L. Anderson **Facts, myths and sandwiches: anions of [18]annulene** Chemistry Research Laboratory, University of Oxford	**M-8**
16:20 – 16:30	**Vladyslav Maliuzhenko**, Marek Weselski, Janusz Gregoliński, Robert Bronisz **Przemiana spinowa w rodzinie polimerów koordynacyjnych opartych o Fe(II) i *trans*-1,2-di(tetrazol-1-ylo)cyklopentan** Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski	**M-9**
16:30 – 16:40	**Karolina Matuszak**, Rafał Petrus, Vasyl Kinzhybalo **Badania strukturalne aryloksylowych związków cynku w kontekście ich zastosowania w syntezie estrów alkilowych hydroksykwasów tłuszczowych** Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska; Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, Wrocław	**M-10**
16:40 – 16:50	**Kinga Potempa**, Damian Paliwoda, Katarzyna N. Jarzembska, Adam Krówczyński, Patryk Borowski, Michael Hanfland, Radosław Kamiński **Unconventional binding mode of nitrite ligand opening up the possibility of pressure-driven linkage isomerism in piezochromic single crystals of nickel(ii) complex** Department of Chemistry, University of Warsaw; European Spallation Source, Lund; European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble	**M-11**
16:50 – 17:00	**Adrian Kowaliński**, Rafał Petrus **Badania strukturalne dziewięciordzeniowych hydrokso klastrów metali ziem rzadkich** Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska	**M-12**
17:00 – 17:10	**Thi Thu Ha Nguyen**, Mane Sahakyan, Vinh Hung Tran **Electronic structure and optical properties of Ba_2TiMnO_6: a DFT study** University of the National Education Commission, Kraków; Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wrocław	**M-13**
17:10 – 17:20	**Adrian Sulich**, Jaroslaw Z. Domagala, Alexey Shekhovtsov, M.B. Kosmyna, Marek Berkowski, Wojciech Paszkowicz **Extended defects in selected $Ca_9RE(VO_4)_7$, $REVO_4$ and $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ single-crystals (RE = rare earth metal cation)** Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw; Institute for Single Crystals, NASU, Kharkov	**M-14**

SESJA NAUKOWA
SEKCJI MŁODYCH KRYSTALOGRAFÓW PTKryst
SCIENTIFIC SESSION OF THE PCrA
YOUNG CRYSTALLOGRAPHERS SECTION

M-1

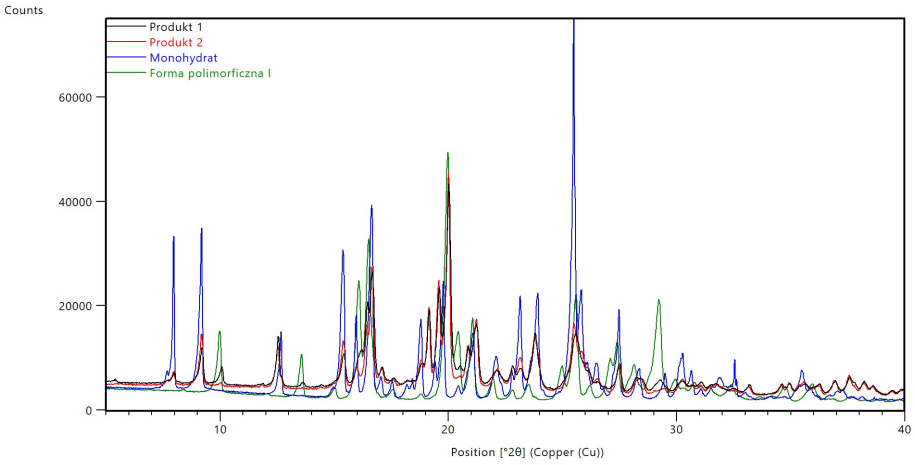
OZNACZENIE ZANIECZYSZCZEŃ POLIMORFICZNYCH SUBSTANCJI CZYNNYCH Z UZYCIEM PROSZKOWEJ DYFRAKTOMETRII RENTGENOWSKIEJ

Alicja Pichlak[1,2], Lucjan Jerzykiewicz[1], Tomasz Han[2]

[1] *Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*
[2] *Centrum Badawczo-Rozwojowe NOVASOME, ul. Olsztyńska 5, 51-423 Wrocław*

Charakterystyka postaci krystalicznej substancji czynnej (API, *ang. active pharmaceutical ingredient*) jest kluczowym elementem w rozwoju produktów leczniczych. Zagadnieniem nad którym warto się pochylić jest czystość polimorficzna substancji czynnej oraz ewentualne przemiany wyjściowej formy w trakcie procesu wytwarzania gotowej formulacji. Forma polimorficzna może mieć kluczowy wpływ na rozpuszczalność API, a co za tym idzie na jej biodostępność. [1]

Jedną z podstawowych technik stosowanych do określenia form polimorficznych danych substancji jest proszkowa dyfraktometria rentgenowska (XRPD). Technika ta, z reguły stosowana jako narzędzie w analizie jakościowej, może być również stosowana do ilościowego oznaczania różnych form krystalicznych substancji czynnych. [2]



Rys. 1. Zestawienie dyfraktogramów proszkowych badanych produktów leczniczych oraz zidentyfikowanych w nich form polimorficznych substancji czynnej.

Badania realizowane w ramach doktoratu wdrożeniowego DWD/3/49/2019 obejmują opracowanie skutecznej metody analitycznej z użyciem XRPD oraz chemometryczną analizą danych, wykorzystywanej do ilościowego oznaczenia udziału poszczególnych form polimorficznych substancji czynnej – flukonazolu w tabletkach [3,4,5].

Literatura

[1] H. G. Brittain: *Polymorphism in Pharmaceutical Solids*, InformaHealthcare Press, Nowy Jork, Londyn 2009.
[2] Ph. Eur. 6.0, *2.9.33. Characterisation of crystalline solids by XRPD*, p. 314–320.

[3] Ziyaur Rahman, Adil Mohammad, Akhtar Siddiqui, Mansoor A. Khan, *Comparison of Univariate and Multivariate Models of 13C SSNMR and XRPD Techniques for Quantification of Nimodipine Polymorphs, AAPS PharmSciTech*, **16**(6) (2015) 1368–1376.
[4] F. Sogra, Ali Barakh, Ziyaur Rahman, Sathish Dharani, Hamideh Afrooz, Mansoor A. Khan, *Chemometric Models for Quantification of Carbamazep-ine Anhydrous and Dihydrate Forms in the Formulation, J. Pharm. Sci*, **108**(3) (2019) 1211–1219.
[5] K. A. Alkhamis, A. A. Obaidat, A. F. Nuseirat, *Solid-State Characterization of Fluconazole*. *Pharm. Dev. Technol.*, **7**(4) (2002) 491–50

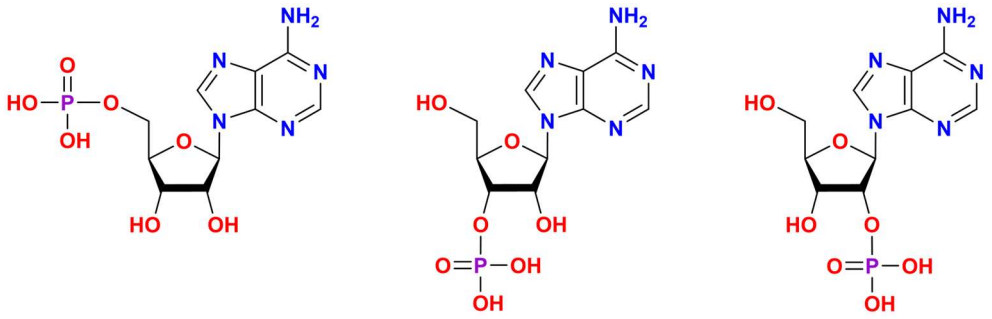
M-2

INTERMOLECULAR INTERACTIONS AND SUPRAMOLECULAR TENDENCIES IN CRYSTALS OF ADENOSINE MONOPHOSPHATE ISOMERS

Oskar Kaszubowski, Katarzyna Ślepokura

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

Adenyl nucleotides belong to one of the most important groups of organic compounds in cellular biochemical transformations. One of these is adenosine 5-monophosphate (5′-AMP), whose role in biology has been well described [1–3]. Its isomers, which differ in the position of the phosphate group, are also present in living organisms: 3′-AMP and 2′-AMP. Despite their broad biological activity, their structural nature is still extremely poorly understood. Only two crystal structures are known for 5′-AMP, one for 3′-AMP, and the crystal structure of the 2′-isomer has not yet been determined. Such a small amount of structural data severely limits the knowledge of the intermolecular interactions, including those between nucleotides and water, which dominate in their natural environment, i.e. cells.



As a result of crystallization from solution and thermally induced and diffraction-guided dehydration, a series of hydrates and anhydrous forms of 5′-AMP, 3′-AMP, and 2′-AMP isomers were obtained and structurally characterized. The main intermolecular interactions were indicated, including hydrogen bonds and lone pair···π interactions, whose significant role in the stabilization of ribonucleic acids has been observed in recent years [4,5]. In most cases, it has been observed that as a result of dehydration in crystals, the interactions of nucleotides with water give way to strong hydrogen bonds between (i) adjacent phosphate groups and (ii) phosphates and adenine units.

References

[1] H. A. Krebs, R. L. Veech, *Adv. Enzyme Regul.*, **7** (1969) 397–413.
[2] E. Pfaff, H. W. Heldt, M. Klingenberg, *Eur. J. Biochem.*, **10** (1969) 484–493.
[3] L. Belardinelli, A. Pelleg, *Adenosine and Adenine Nucleotides: From Molecular Biology to Integrative*. Springer Science+Business Media, New York **1995**.
[4] S. Sarkhel, A. Rich, M. Egli, *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 8998–8999.
[5] M. Chawla, K. Kalra, Z. Cao, L. Cavallo, R. Oliva, *Nucleic Acids Res.*, **50** (2022) 11455–11469.

M-3

HOST-GUEST ASSEMBLIES OF *P*-SULFONATOCALIX[*N*]ARENES WITH BENZAMIDINES: SOLUTION VERSUS SLURRY CRYSTALLIZATION

Kateryna Kravets[1], Laura Contini[2], Fabrizia Grepioni[2], Oksana Danylyuk[1]

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

[2] *Department of Chemistry "Giacomo Ciamician", University of Bologna, Via Selmi 2, 40126, Bologna, Italy*

The binding ability of water-soluble *p*-sulfonatocalix[*n*]arenes to various guest molecules in solution and the solid state has been extensively studied. These calixarenes possess hydrophobic and hydrophilic binding sites for guest molecules due to their internal surfaces and sulfonate groups. Their three-dimensional, flexible, and electron-rich cavities allow them to interact non-covalently with a wide range of biomolecules, making them promising for drug delivery applications [1]. However, there is a lack of information on their crystalline complexation with benzamidines.

Benzamidines, a basic class of water-soluble amidines, are reversible competitive inhibitors of serine proteases, like trypsin, and trypsin-like enzymes. Given the prevalence of the benzamidine group in pharmaceuticals, it is intriguing to explore how it interacts with *p*-sulfonatocalix[*n*]arenes under different conditions.

To investigate the formation of supramolecular host-guest complexes, *p*-sulfonatocalix[4]arene and *p*-sulfonatocalix[6]arene were successfully co-crystallized with benzamidine, methylbenzamidine, hydroxybenzamidine, and aminobenzamidine from a water and water/ethanol binary mixture. The crystallization conditions, particularly solvent type and time influenced the formation of different structures of calixarene-benzamidine complexes. For instance, the crystallization resulted in the C4S-benzamidine-sodium coordination complex. In its structure, the sodium cation coordinated with the upper and lower rim of the calixarene molecule. In addition, over time, the new crystals with a different host-guest stoichiometry were formed from the same vial. In the structure of this crystal occurred the deprotonation of one of the phenol groups of the macrocyclic host.

Furthermore, we examined how the crystallization method affected the formation of the host-guest assemblies and changes in the crystal structure. We applied the water "slurry" method to check the possibility of the formation of the new complexes and compared it with the structures obtained by the simple solution crystallization. The impact of various conditions on the diversity of *p*-sulfonatocalix[*n*]arene-benzamidine complexes will be further discussed.

Literature

[1] E. B. Noruzi et al., *European Journal of Medicinal Chemistry*, **15** (2020) 112121.

This work was supported by the Polish National Science Center, grant Preludium Bis 1 no. 2019/35/O/ST4/01865. The 4-month internship at the Molecular Engineering Group in Bologna was funded by the Polish National Agency for Academic Exchanges (NAWA), under agreement no. PPN/STA/2021/1/00073/U/DRAFT/00001.

M-4

ANALIZA STRUKTURALNA KOKRYSZTAŁÓW NA BAZIE 1,4-BIS(4-PIRYDYLO)-1,3-BUTADIENU POD KĄTEM FOTOCYKLOADDYCJI [2+2]

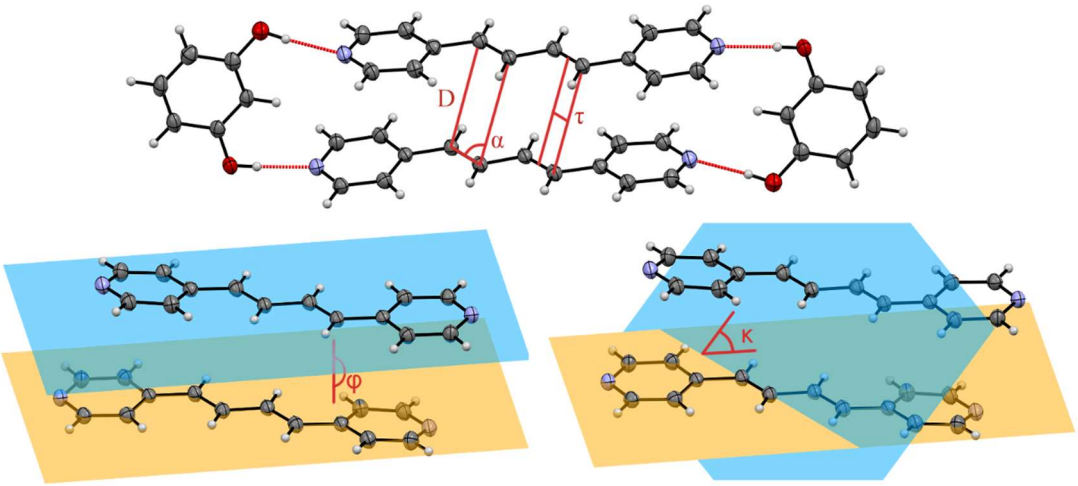
Monika Świniuch, Błażej Dziuk, Renata Siedlecka

Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Fotocykloaddycja [2+2] na wiązaniach podwójnych -C=C- jest reakcją o szerokim wachlarzu potencjalnych zastosowań, m.in. w syntezie skomplikowanych pochodnych cyklobutanu [1] oraz odwracalnym zapisie pamięci w ciele stałym [2].

W celu uzyskania potencjalnych, nowych układów reakcyjnych z wieloma centrami aktywnymi, otrzymany został 1,4-bis(4-pirydylo)-1,3-butadien (BPBDE) oraz jego trzy kokryształy, z użyciem kolejno kwasu ftalowego, 2,5-bis(2-hydroksybenzyliden)-1-cyklopentanonu i kwasu cynamylidenooctowego. BPBDE stanowi tu cząsteczkę reagującą, zastosowane dodatki natomiast, spełniają rolę tak zwanych kleszczy. Są to związki stabilizujące cząsteczki BPBDE w korzystnej pozycji, za pomocą mocnych kontaktów międzycząsteczkowych.

Do celu otrzymania kokryształów zastosowana była tradycyjna metoda odparowania rozpuszczalnika. Struktury uzyskanych materiałów zostały określone za pośrednictwem dyfraktometrii rentgenowskiej monokryształu. Wyniki wykorzystano w celu analizy ich przydatności do reakcji fotocykloaddycji [2+2], pod wpływem promieniowania ultrafioletowego, na podstawie parametrów geometrycznych kryształu [3], [4]. Można je przedstawić na przykładzie kokryształu BPBDE z rezorcyną (nr depozytu w bazie CSD - 2355382):



Rys. 1. Przykładowe zestawienie parametrów geometrycznych dla reakcji fotocykloaddycji [2+2], dla kokryształu BPBDE i rezorcyny.

Niektóre z powyższych warunków zostały spełnione, jednak żaden z kryształów nie osiągnął idealnych parametrów. Cząsteczki BPBDE tendencyjnie układały się równolegle do siebie, występowały jednak znaczące przesunięcia między nimi, utrudniające potencjalną reakcję. Zwrócić uwagę należy, iż zdarzają się przypadki, gdzie pożądana reakcja zachodziła, pomimo nieidealnych warunków geometrycznych. [5], [6]

Ponadto przeprowadzona została analiza oddziaływań międzycząsteczkowych oraz generalnej topologii sieci krystalicznej. W jej trakcie zaobserwowano gęste sieci wiązań wodorowych formujących kryształ, obecne w każdym z otrzymanych materiałów.

Literatura

[1] S. Poplata, A. Tröster, Y. Q. Zou, and T. Bach, "Recent Advances in the Synthesis of Cyclobutanes by Olefin [2 +2] Photocycloaddition Reactions," Chemical Reviews, vol. 116, no. 17. *American Chemical Society*, (2016) 9748–9815. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00723

[2] F. Li, J. Zhuang, G. Jiang, H. Tang, A. Xia, L. Jiang, Y. Song, Y. Li, and D. Zhu, "A rewritable optical data storage material system by [2 + 2] photocycloreversion-photocycloaddition," *Chemistry of Materials*, **20**(4) (2008) 1194–1196. doi: 10.1021/cm702351n

[3] K. Gnanaguru, N. Ramasubbu, K. Venkatesan, and V. Ramamurthy, "A Study on the Photochemical Dimerization of Coumarins in the Solid State," *J. Org. Chem.*, **50** (1985), doi: 10.1021/jo00213a027.

[4] I. Turowska-Tyrk, K. Grześniak, E. Trzop, and T. Zych, "Monitoring structural transformations in crystals. Part 4. Monitoring structural changes in crystals of pyridine analogs of chalcone during [2+2]-photodimerization and possibilities of the reaction in hydroxy derivatives," *J Solid State Chem*, **174**(2) (2003) 459–465. doi: 10.1016/S0022-4596(03)00304-9

[5] M. M. Bhadbhade, G. S. Murthy, K. Venkatesan, and V. Ramamurthy, "Topochemical Dimerizasion of Non-Parallel Double Bonds: 7-Methoxycoumarin," *Chem Phys Lett*, **109**(3) (1984) 259–263. doi: 10.1016/0047-2670(84)80051-9

[6] K. Gnanaguru, N. Ramasubbu, K. Venkatesan, and V. Ramamurthy, "Topochemical Solid State Photodimerisation of Non-Ideally Oriented Monomers: 7-Chlorocoumarin and 7-Methoxycoumarin," *Journal of Photochemistry*, **27** (1984) 355–362. doi: 10.1016/0009-2614(84)85731-0

M-5

UNDERSTANDING THE HUGE NEGATIVE THERMAL EXPANSION OF 1,3-DIACETYLPYRENE

Aleksandra Zwolenik, Anna Makal

Biological and Chemical Research Centre, Faculty of Chemistry, University of Warsaw

1,3-diacetylpyrene is a model organic compound containing a large aromatic system. It is typical for this type of compounds to form strong intermolecular π-stacking interactions. In most cases, they are responsible for the physical properties of such a material. Various changes in these physical properties under the influence of external factors such as pressure or temperature can also be associated with changes in the geometry of such interactions.

In addition to π-stacking interactions, in the structure of 1,3-diacetylopyrene, there is also a network of C-H...O interactions between carbon and hydrogen atoms from the aromatic system and carbonyl oxygen from the adjacent molecule. However, these interactions are characterized by a very low energy, about -10 kJ/mol, which is 7 times less than the energy of π-stacking interactions in this structure [1]. Although they seem negligible, they play a very important role in understanding the mechanisms of abnormal behaviour of this compound, namely its negative linear thermal expansion, which means that in one direction the structure shrinks with increased temperature rather than expands. The obtained values of expansion coefficient in temperature range of 270-330 K are among the largest for organic compounds [2], so this matter was in need to through description. Careful examination of residual density maps showed very subtle effect near oxygen atoms, that could be relatively described by anharmonic atomic displacement [3]. This effect strongly increased with temperature and extinct with applied pressure. The link between the main direction of anharmonic displacement and C-H…O interactions allowed proposing of the mechanism of negative thermal expansion, similar to the one described by Cliffe and Goodwin [4].

Literature

[1] A. Zwolenik, D. Tchoń, A. Makal, *IUCrJ*, **11** (2024), https://doi.org/10.1107/S2052252524003634.
[2] A. D Bond, *Acta Cryst. B*, **77** (2021) 357–364.
[3] W. Kuhs, *AUST J PHYS.,* **41** (1988) 369–382.
[4] M. J. Cliffe, A.L. Goodwin, *J. Appl. Cryst.*, **45** (2012) 1321–1329.

M-6

TAAM REFINEMENT ON HIGH-RESOLUTION EXPERIMENTAL AND SIMULATED 3D ED/ MICROED DATA FOR ORGANIC MOLECULES

Anil Kumar*, Paulina Maria Dominiak

Biological and Chemical Research Centre, Faculty of Chemistry, University of Warsaw, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Poland

**e-mail: a.kumar3@uw.edu.pl*

3D electron diffraction (3D ED), or microcrystal electron diffraction (MicroED), has become an alternative technique for determining the high-resolution crystal structure of compounds from sub-micron sized crystals[1,2]. The characterization of solid compounds is made possible by the unique ability of electron diffraction to measure nano-sized crystals, which is complementary to single-crystal X-ray, neutron, and powder diffraction techniques[3,4].

Here, we present a comparison of independent atom model (IAM) and transferable aspherical atom model (TAAM) kinematical refinement against experimental and simulated data. We considered the L-alanine, α-glycine and urea which are known to form good quality crystals and collected high-resolution 3D ED data on our in-house TEM instrument. TAAM refinement on both experimental and simulated data clearly improves model fitting statistics (R-factors, residual electrostatic potential) compared to IAM refinement. This shows that TAAM better represents experimental electrostatic potential of organic crystals than IAM.

Further, we compared geometrical parameters and atomic displacement parameters (ADPs) resulting from the experimental refinements with the simulated refinements, the periodic DFT calculations and published X-ray and neutron crystal structures. The TAAM refinements on 3D ED data did not improve the accuracy of the bond lengths between the non-H atoms. The experimental 3D ED data provided more accurate hydrogen atom positions than IAM refinements on X-ray diffraction data. The IAM refinements against 3D ED data had the tendency to lead to slightly longer X-H bond lengths than TAAM, the difference was statistically insignificant. Atomic displacement parameters were too large by tens of percent for L-alanine and α-glycine. Most probably, other, unmodelled effects, were causing this problem, such as radiation damage or dynamical scattering.

Literature

[1] C. G. Jones, M. W. Martynowycz, J. Hattne, T. J. Fulton, B. M. Stoltz, J. A. Rodriguez, H. M. Nelson, T. Gonen, *ACS Cent. Sci.*, **4** (2018) 1587–1592.
[2] E. Mugnaioli, A. E. Lanza, G. Bortolozzi, L. Righi, M. Merlini, V. Cappello, L. Marini, A. Athanassiou, M. Gemmi, *ACS Cent. Sci.*, **6** (2020) 1578–1586.
[3] L. Palatinus, P. Brázda, P. Boullay, O. Perez, M. Klementová, S. Petit, V. Eigner, M. Zaarour, S. Mintova, *Science (80-.)*, **355** (2017) 166–169.
[4] T. Gruene, E. Mugnaioli, *Chem. Rev.*, **121** (2021) 11823–11834.

The National Science Center, Poland, provided the funding for the research presented in this work under the grant 2020/39/I/ST4/02904. Acknowledgment is also extended to the Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH, WCSS) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2022/015468.

M-7

THE CHOICE OF LOCAL COORDINATE SYSTEM AND SYMMETRY CONSTRAINTS – HOW THEY AFFECT THE LOCAL SYMMETRY OF ATOMIC ELECTRON DENSITY?

Paulina Maria Rybicka, Marta Kulik, Michał Leszek Chodkiewicz, Paulina Maria Dominiak

Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

Using a valid electron density model is necessary to interpret the experimental data from X-ray diffraction. The Multipole Model (MM) makes the assumption that the electron density of atoms is aspherical, taking into account deformations brought on by covalent bonds and lone electron pairs. [1] Transferring multipole parameters between chemically equivalent atoms is possible due to nearly identical electron density parameters that exist between atoms of the same element in similar chemical environments. [2] This idea is used to build banks of aspherical atom types, which are defined by averaging over chemically equivalent atoms. The MATTS (Multipolar Atom Types from Theory and Statistical Clustering) data bank gathers multipole parameters unique to various atom types in molecules, based on experimental geometries from the Cambridge Structural Database (CSD). [3, 4]

The local coordinate system and symmetry are crucial components of an atom type definition in the MATTS data bank. They can be different than the local coordinate systems and local symmetry constrains used during the refinement of individual atoms from model molecules. A refinement can also be done without using any local symmetry constraints at all, which can lead to changes in the apparent local pseudosymmetry.

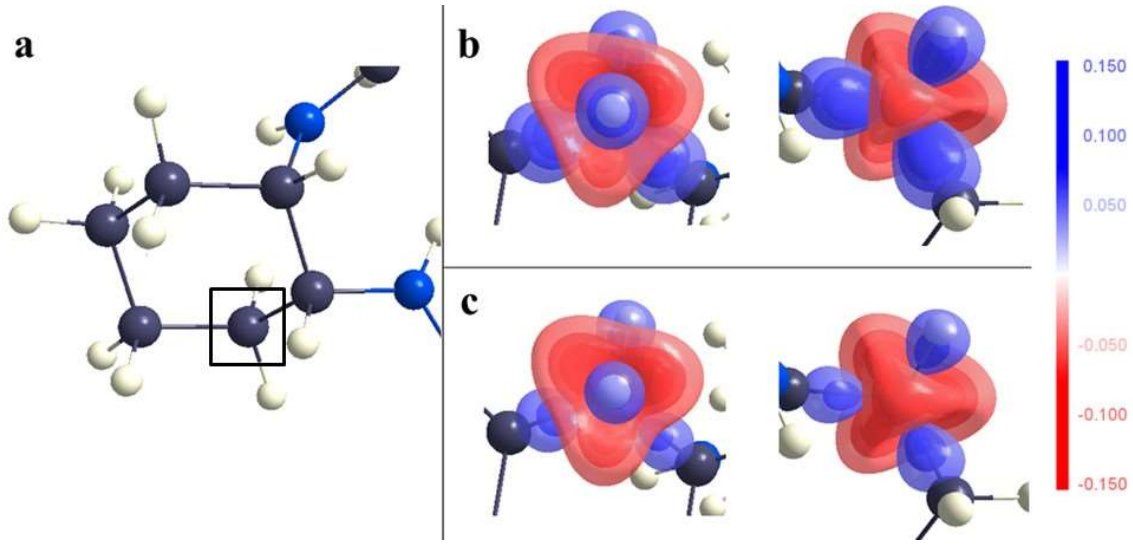


Fig. 1. A fragment of the CSD molecule ABIBEU with a non-planar carbon atom with 4 first neighbors (**a**), and deformation density maps obtained for it: with mm2 symmetry constraint used during the refinement (**b**), with no symmetry constraints (**c**). View along different bonds was shown for a better understanding.

Proper local coordinate system orientation is essential for assigning atom types to atoms in molecules and creating new atom types, as it preserves atomic electron density symmetry when multipole model parameters are averaged. Engaging as many first neighbors as possible, especially those considered to be symmetry-equivalent, is important when orienting the local coordinate system. Selecting and orienting the local coordinate system can lead to change in values of multipole model parameters and the disappearance of some of them. Every point symmetry group has a unique set of allowed and permitted site-symmetric spherical harmonics. [5] Multipole populations of those that are vanishing should be equal to 0. We find pseudosymmetry for each atom by comparing these rules with multipole model parameters generated by our rotation of local coordinate systems for atoms in model molecules, without enforcing local symmetry higher than 1. We can visualize the deformation electron density map, decide which local coordinate systems are preferred in order to directly observe symmetry elements and point groups, as well as which symmetry elements are present and how they are oriented, and determine which neighboring atoms are equal to one another from the electron density of the analyzed atom point of view.

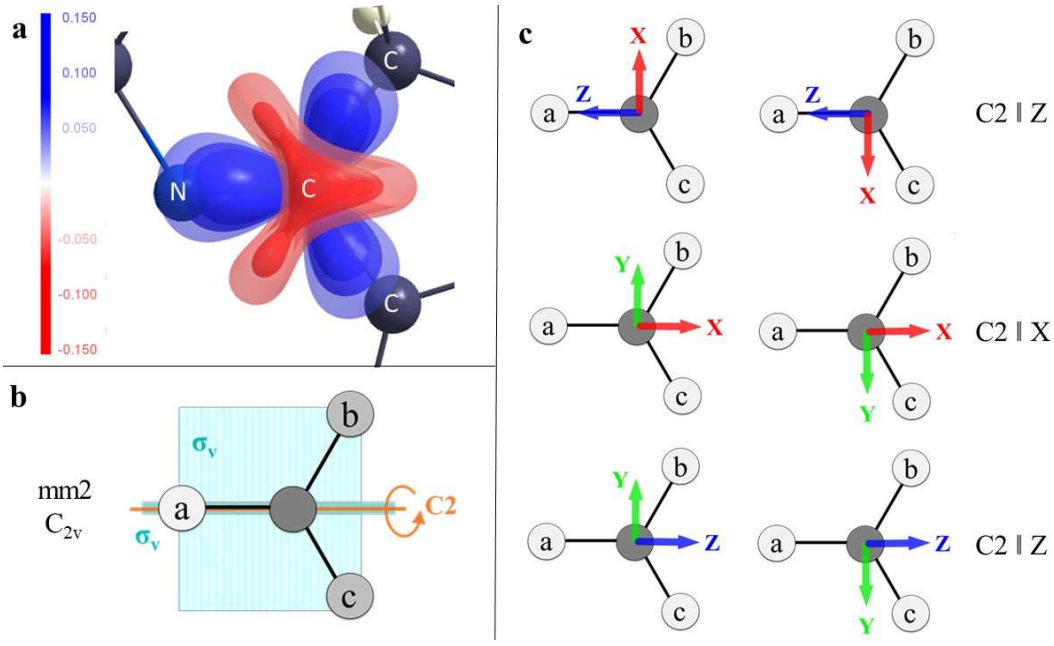


Fig. 2. An example for a planar carbon atom type C319a with 3 first neighbors where mm2 symmetry appears: a deformation density map (**a**), symmetry elements and their location (**b**), and local coordinate systems with axes placed in a way that makes the mm2 symmetry observable (**c**).

This research was funded by National Science Centre, Poland UMO-2020/39/I/ST4/02904.

References

[1] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A*, **34** (1978) 909–921.
[2] C. P. Brock, J. D. Dunitz, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. B.,* **47**(5) (1991) 789–797.
[3] K.K. Jha, B. Gruza, A. Sypko, P. Kumar, M.L. Chodkiewicz, P.M. Dominiak, *J. Chem. Inf. Model*., **62** (2022) 3752–3765.
[4] P.M. Rybicka, M. Kulik, M.L. Chodkiewicz, P.M. Dominiak, *J. Chem. Inf. Model*., **62** (2022) 3766–3783.
[5] K. Kuorki-Suonio, *Isr. J. of Chem.,* **16** (1977) 115–123.

M-8

FACTS, MYTHS AND SANDWICHES: ANIONS OF [18]ANNULENE

Wojciech Stawski[1], Yikun Zhu[2], Igor Rončević[1], Zheng Wei[2], Marina Petrukhina[2], Harry L. Anderson[1]

[1] *Chemistry Research Laboratory, University of Oxford, 12 Mansfield Road, OX1 3TA, Oxford, United Kingdom*
[2] *Department of Chemistry, University at Albany, State University of New York, Albany, NY, 12222 USA*

[18]Annulene, $C_{18}H_{18}$, is one of the iconic molecules of organic chemistry.[1] Molecules with circuits of 4n+2 π-electrons, such as [18]annulene (n = 4), are aromatic, with enhanced stability and diatropic ring currents (magnetic shielding inside the ring), whereas those with 4n π-electrons are expected to be antiaromatic and exhibit the opposite behavior. 50 years ago, Sondheimer and co-workers reported that [18]annulene can be reduced to antiaromatic di-anion.[2] We use ^{1}H NMR spectroscopy to show that the proposed structure was incorrect and in fact, [18]annulene undergoes a drastic geometric change upon reduction.[3] We also show that it can be reduced further to an aromatic tetra-anion, which has the same shape to the di-anion. The crystal structure of the tetra-anion lithium salt confirms its geometry and reveals a metallocene-like sandwich, with five Li^+ cations intercalated between two [18]annulene tetra-anions. We also report a heteroleptic sandwich, with [18]annulene and corannulene tetra-anion decks.

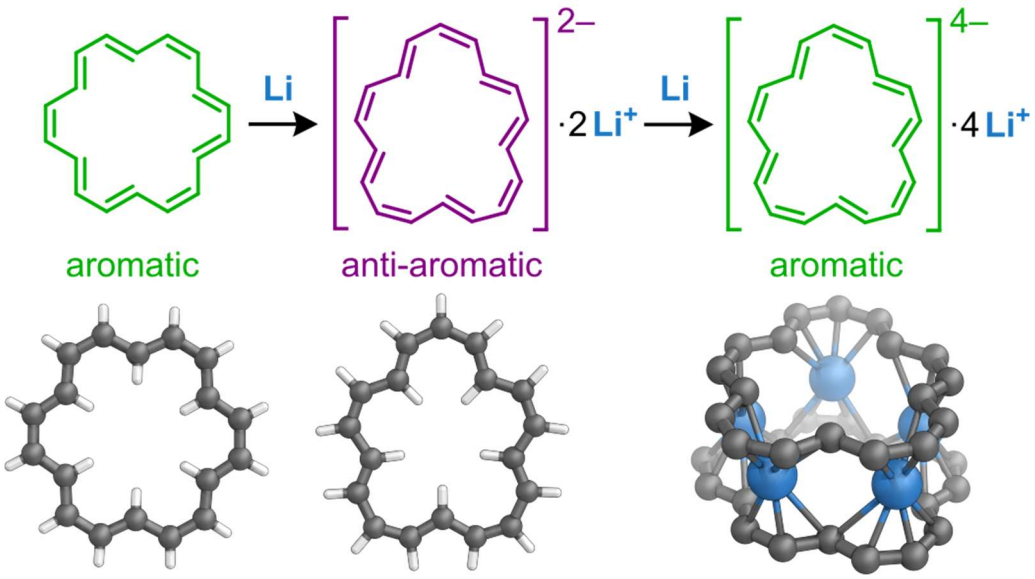


Fig. 1. Geometric changes in the structure of the [18]annulene during reduction. The image of the sandwiched complex comes from a single crystal X-ray structure.

Literature

[1] F. Sondheimer, *P. Roy. Soc. A - Math. Phy.*, **297** (1967) 173.
[2] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84** (1962) 274.
[3] W. Stawski, Y. Zhu, I. Rončević, Z. Wei, M. Petrukhina, H. L. Anderson, *Nature Chemistry*, **16** (2024) 998–1002.

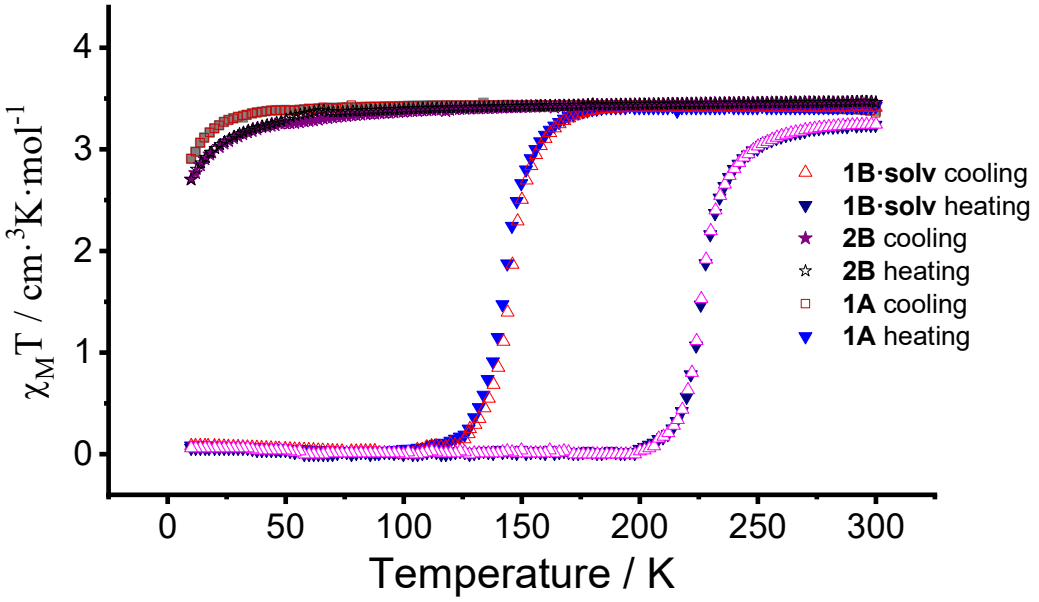
M-9

PRZEMIANA SPINOWA W RODZINIE POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH OPARTYCH O Fe(II) I *TRANS*-1,2-DI(TETRAZOL-1-YLO)CYKLOPENTAN

Vladyslav Maliuzhenko, Marek Weselski, Janusz Gregoliński, Robert Bronisz

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

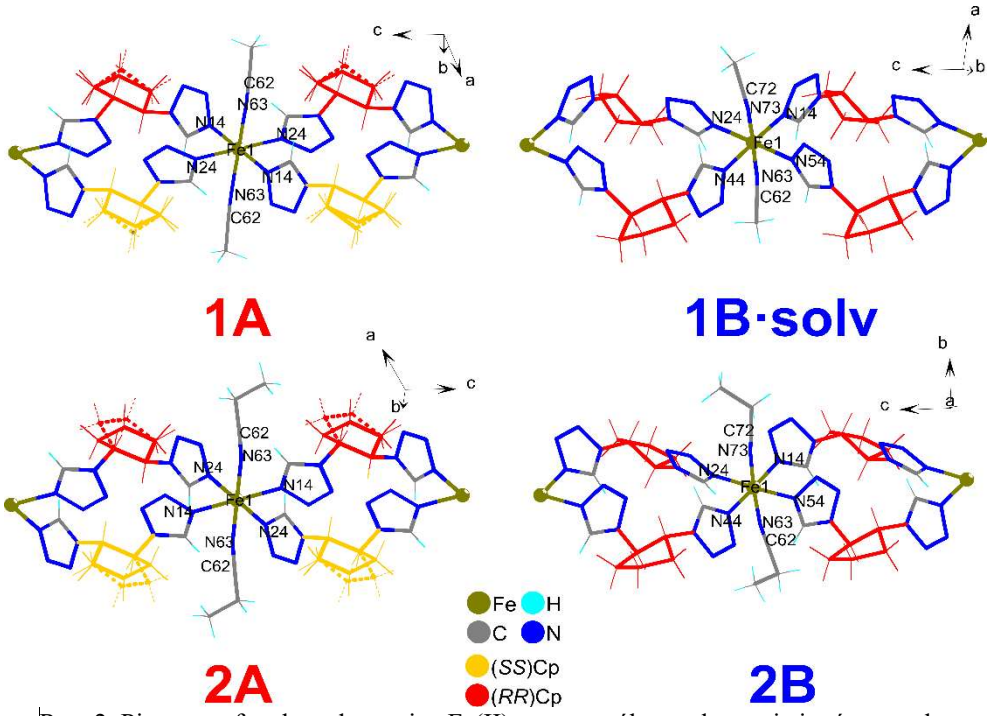
Odwracalna przemiana spinowa (*Spin Crossover*, SCO) jest jednym z najbardziej spektakularnych zjawisk, któremu może towarzyszyć bistabilność molekularna. Związki koordynacyjne Fe(II) o geometrii oktaedrycznej są najczęściej badanymi układami typu SCO. Przemianie spinowej w związkach Fe(II) związanej z przejściem od formy wysokospinowej ($t_{2g}^4e_g^2$, HS) do niskospinowej (t_{2g}^6, LS) towarzyszą poważne zmiany właściwości magnetycznych oraz strukturalnych. Mianowicie, proces HS→LS skutkuje przejściem ze stanu paramagnetycznego do stanu diamagnetycznego oraz skróceniem wiązania *Fe-N* o około 0.2 Å (w przypadku ligandów *N*-donorowych) [1]. Oczekuje się, że w porównaniu z achiralnymi związkami SCO, połączenie chiralności i właściwości SCO może pozwolić na stworzenie fundamentu dla nieniszczącego odczytu przechowywanych informacji [2]. Z tego powodu chiralne materiały typu spin crossover cieszą się szczególnym zainteresowaniem z punktu widzenia potencjalnych zastosowań.



Rys. 1. Zależność $\chi_M T(T)$ dla związków koordynacyjnych.

M-9

W komunikacie zostaną zaprezentowane wyniki badań dyfrakcyjnych oraz magnetycznych serii związków koordynacyjnych Fe(II) opartych o *trans*-1,2-di(tetrazol-1-ylo)cyklopentan, których cechą charakterystyczną jest drastyczne zróżnicowanie właściwości magnetycznych (Rys. 1) uzależnione od chiralności użytego liganda (czystego optycznie *RR* lub mieszaniny racemicznej *RR*/*SS*), pomimo zachowania bardzo zbliżonego motywu strukturalnego (Rys. 2).



Rys. 2. Pierwsza sfera koordynacyjna Fe(II) oraz sposób mostkowania jonów metalu.

Literatura

[1] J. Kusz, P. Gutlich, H. Spiering. *Structural Investigations of Tetrazole Complexes of Iron(II). Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*; P. Gutlich, H.A. Goodwin, Eds.; *Top. Curr. Chem*., Vol. **234**; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg (2004) 129–153.

[2] S. Ohkoshi, S. Takano, K. Imoto, M. Yoshikiyo, A. Namai, H. Tokoro, *90-degree optical switching of output second-harmonic light in chiral photomagnet*, *Nat. Photonics*, **8** (2013) 65–71.

M-10

BADANIA STRUKTURALNE ARYLOKSYLOWYCH ZWIĄZKÓW CYNKU W KONTEKŚCIE ICH ZASTOSOWANIA W SYNTEZIE ESTRÓW ALKILOWYCH HYDROKSYKWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Karolina Matuszak[1], Rafał Petrus[1], Vasyl Kinzhybalo[2]

[1] *Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, ul. Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław*
[2] *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

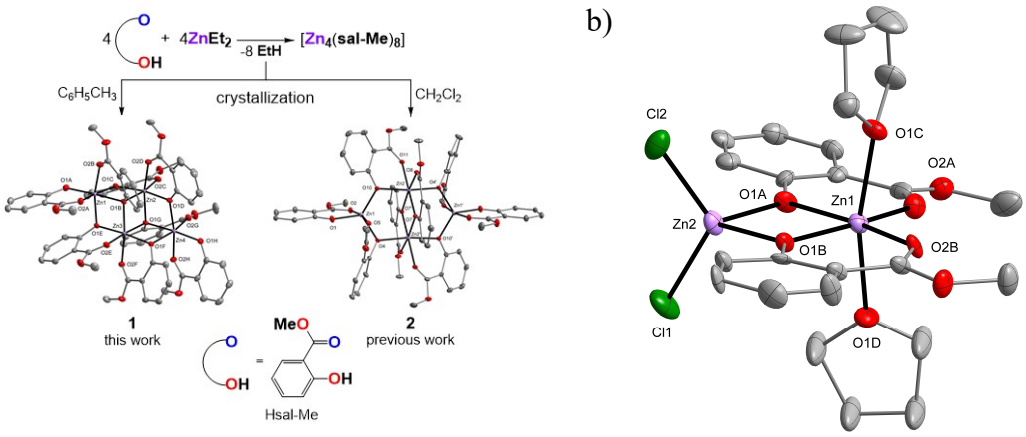
Estry alkilowe hydroksykwasów tłuszczowych stanowią interesującą grupę związków, które ze względu na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne wykorzystywane są jako składniki kosmetyków, środki o właściwościach biobójczych lub przeciwutleniających, plastyfikatory, emulgatory, surfaktanty oraz reagenty w syntezie organicznej [1] i badaniach biologicznych [2]. Związki te z reguły otrzymywane są w reakcjach estryfikacji hydroksykwasów karboksylowych w obecności katalizatorów kwasowych, co wymaga zastosowania dodatkowych procedur związanych z neutralizacją katalizatora, oraz oczyszczaniem i izolacją produktu.

Efektem przedstawionych badań było opracowanie ekonomicznie atrakcyjnej metody syntezy estrów metylowych kwasu 15-hydroksypentadekanowego (MHPD) oraz 16-hydroksyheksadekanowego (MHHD) w reakcjach alkoholizy makrolaktonów pochodzenia naturalnego (cyklopentadekanolidu i cykloheksadekanolidu) [2]. Jako katalizatory badanych reakcji zastosowano homo i heteroleptyczne aryloksylany cynku, ze względu na ich zdolność do łatwej aktywacji związków karbonylowych oraz ich korzystny profil toksykologiczny i środowiskowy [3]. Aryloksylany cynku zsyntezowano w reakcji salicylanu metylu (Hsal-Me) z $ZnEt_2$ w obecności MeOH lub pomocniczych ligandów N-donorowych (py = pirydyna, tmbpy = 4,4'-trimetylenodipirydyna), a także w reakcji $ZnCl_2$ i Hsal-Me z Na(OMe) w mieszaninie THF/MeOH. Struktury molekularne związków $[Zn_4(sal\text{-}Me)_8]\cdot 2.5(C_7H_8)$ (**1**), $[Zn_4(sal\text{-}Me)_8]\cdot CH_2Cl_2$ (**2**), $[Zn_4(\mu_3\text{-}OR)_2(sal\text{-}R)_6]$ (**3**) (R = Me (0.51), Et (0.49)), $[Zn_4(\mu_3\text{-}OMe)_4(sal\text{-}Me)_4(HOMe)_4]$ (**4**), $[Zn(sal\text{-}Me)_2(py)_2]\cdot THF$ (**5**), $\{[Zn(sal\text{-}Me)_2(tmbpy)]\cdot 2(C_6H_5CH_3)\}_n$ (**6**), $[Zn_2(sal\text{-}Me)_2(THF)_2Cl_2]\cdot 0.5(C_6H_5CH_3)$ (**7**), $[Zn_4(\mu_3\text{-}OMe)_2(sal\text{-}Me)_4Cl_2]$ (**8**), wyznaczono w oparciu o badania rentgenograficzne monokryształów. Z otrzymanej serii związków najwyższą aktywność katalityczną w reakcjach syntezy MHPD oraz MHHD wykazywał $[Zn_2(sal\text{-}Me)_2(THF)_2Cl_2]$ (**7**) (Rys. 1b), który był blisko dwukrotnie bardziej aktywny niż $ZnCl_2$ oraz ponad czterokrotnie niż $[Zn_4(sal\text{-}Me)_8]$ (**1**).

W ramach przeprowadzonych badań wykazano, że homoleptyczny czterordzeniowy aryloksylan cynku **1** o strukturze otwartego dikubanu, w wyniku rekrystalizacji z CH_2Cl_2 przechodzi w czterordzeniowy związek **2** o planarnej, cyklicznej geometrii rdzenia centralnego (Rys. 1a). Związki **1**-**2** wykorzystano następnie jako reagenty do otrzymywania w wyniku reakcji z ligandami N-donorowymi kompleksów **5** i **6**. Związki **1**-**2** w roztworze tetrahydrofuranu w obecności $ZnCl_2$ ulegały przekształceniu do **7**. Wymiernym efektem prowadzonych badań było również

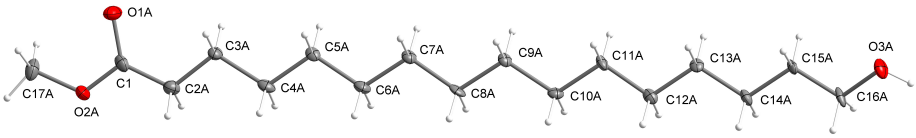
wyznaczenie struktury krystalicznej MHHD, który jest pierwszym otrzymanym w postaci krystalicznej estrem hydroksykwasów tłuszczowych (Rys. 2a,b).

a) b)

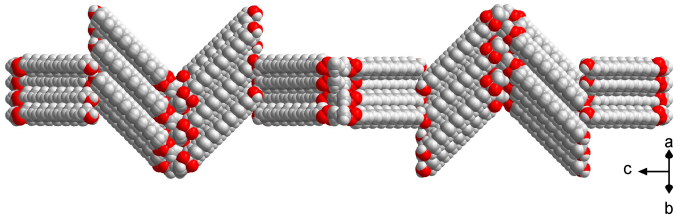


Rys. 1. a) Schemat syntezy związku 1 i 2; b) Struktura związku $[Zn_2(sal\text{-}Me)_2(THF)_2Cl_2]$ (7).

a)



b)



Rys. 2. a) Struktura związku MHHD; b) Upakowanie w krysztale MHHD wzdłuż osi c.

Literatura

[1] H. Cheng, C. Yu, H. Wang, X. Liu, L. Ma, F. Lai, *R. Soc. Open Sci.*, **9** (2022) 211479.
[2] M. Stephan, B. Mohar, *Org. Process Res. Dev.*, **10** (2006) 481–483.
[3] R. Petrus, K. Matuszak, Zgłoszenie patentowe P.445334 oraz P.445336 (2023).

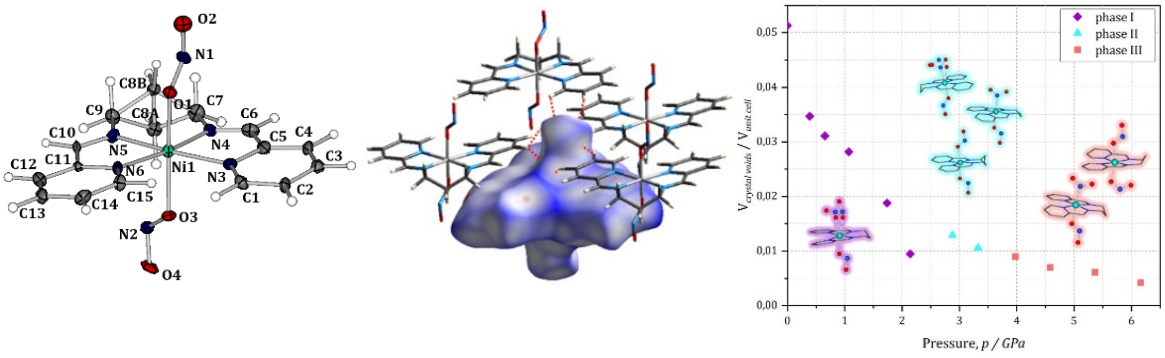
M-11

UNCONVENTIONAL BINDING MODE OF NITRITE LIGAND OPENING UP THE POSSIBILITY OF PRESSURE-DRIVEN LINKAGE ISOMERISM IN PIEZOCHROMIC SINGLE-CRYSTALS OF NICKEL(II) COMPLEX

Kinga Potempa[1], Damian Paliwoda[2], Katarzyna N. Jarzembska[1], Adam Krówczyński[1], Patryk Borowski[1], Michael Hanfland[3], Radosław Kamiński[1]

[1] Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland
[2] European Spallation Source Partikelgatan 2, 224 84 Lund, Sweden
[3] European Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue Martyrs, 38043 Grenoble, France

Stimuli-responsive materials have diverse applications and high pressure (HP) may constitute a powerful tool for tuning their properties [1]. While linkage isomerism is typically induced by temperature, or electromagnetic radiation, its initiation under high pressure remains largely unexplored, especially regarding nitro-to-nitrito conversions. Here, we present a nickel(II) nitrite complex (Fig. 1*a*) exhibiting an unconventional binding mode of the nitrite ligand in the solid state due to intermolecular interactions in the crystal structure, including π –stacking and hydrogen bonding (Fig. 1*b*). Our previous computational study [2] shows the optimal unit cell hosting the *exo*-nitrito isomer is usually elongated *ca.* along the nitrite group, suggesting its greater susceptibility to mechanical stimuli in this direction. Indeed, multi-temperature analysis and HP data confirm that the unit cell gets affected majorly along the dimension parallel to the NO_2 fragment. HP crystallographic measurements indicate pressure-induced changes in the nitrite ligand's binding mode, accompanied by two phase transitions (Fig.1*c*) and piezochromic effect.



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

Fig. 1. (*a*) Molecular structure of Ni-diONO derived from X-ray diffraction collected at 100 K. Atomic thermal motion is represented as ellipsoids at 50% probability. (*b*) Hirshfeld surface generated for Ni-diONO mapped with d norm, visualising intermolecular interactions responsible for stabilisation of *exo*-nitrito conformation for each nitrite ligand. (c) Relationship between the applied pressure and $V_{crystal\ voids} / V_{unit\ cell}$ ratio.

M-11

Literature

[1] P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, N. K. Nath, E. Boldyreva, *Chem. Rev.*, **115**(22) (2015) 12440–12490.

[2] K. Potempa, K. A. Deresz, J. Jankowska, K. N. Jarzembska, A. Krówczyński, A. Mikhailov, D. Schaniel, R. Kamiński, *Chem. Eur. J.*, **29** (2023) e202302629.

Acknowledgements: The SONATA BIS grant (No.2020/38/E/ST4/00400) from the National Science Centre is acknowledge for financial support, WCSS grant No.285 for computational resources and European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) for provision of synchrotron radiation facilities

M-12

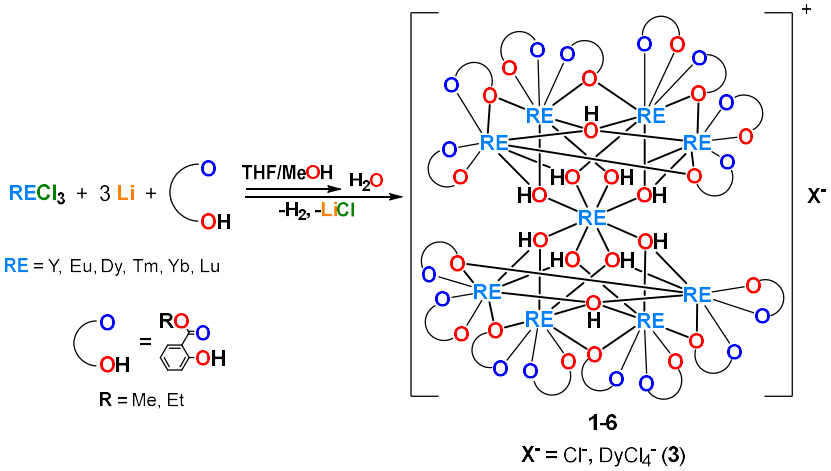
BADANIA STRUKTURALNE DZIEWIĘCIORDZENIOWYCH HYDROKSO KLASTRÓW METALI ZIEM RZADKICH

Adrian Kowaliński, **Rafał Petrus**

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław

W ciągu ostatnich kilku lat duże zainteresowanie w chemii koordynacyjnej wzbudzają molekularne klastry metali ziem rzadkich (*ang.* MCAs, molecular cluster aggregates), ze względu na interesującą chemię strukturalną oraz szeroki zakres zastosowań praktycznych m.in. jako materiałów magnetycznych [1], elementów systemów chłodniczych [2], czujników i sond luminescencyjnych [3] lub katalizatorów w syntezie organicznej [4]. Od niedawna związki te są również rozpatrywane jako wysoce wydajne materiały optyczne nowej generacji, które posiadają właściwości fizykochemiczne charakterystyczne zarówno dla nanocząstek (*ang.* NPs, nanoparticles) jak i związków kompleksowych.

Powszechną metodą syntezy wielordzeniowych kompleksów metali ziem rzadkich jest kontrolowana hydroliza prostych soli REX_3 (dla X = NO_3^-, ClO_4^-) w obecności pomocniczych ligandów organicznych w warunkach kontrolowanego pH. W reakcjach tych struktura powstających kompleksów jest ściśle uzależniona od rodzaju użytego rozpuszczalnika, jonu RE^{III} lub liganda organicznego. Istotny wpływ na agregację związków wywiera również obecność anionowych templatów takich jak Cl^-, NO_3^-, ClO_4^- czy CO_3^{2-}.



Rys. 1. Synteza $[RE_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8(sal\text{-}R)_{16}]X$.

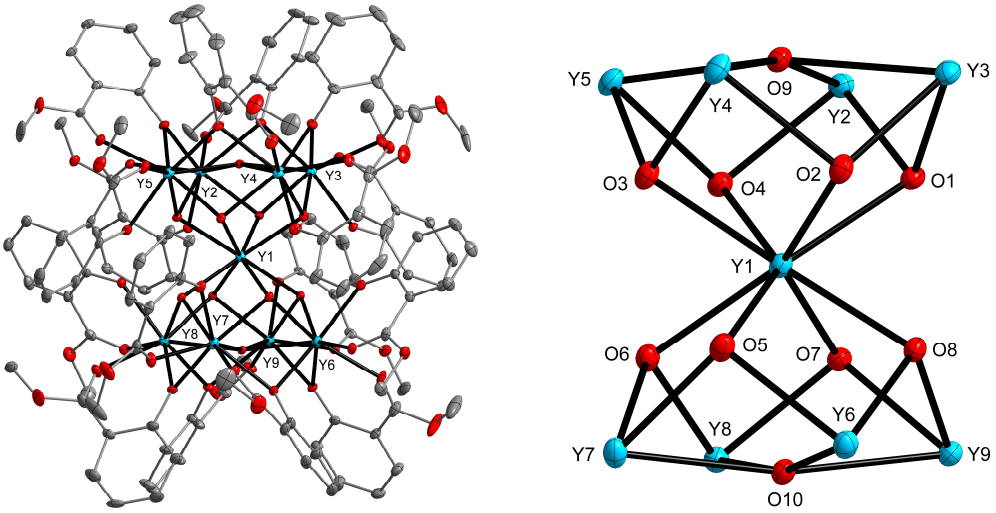
W ramach realizacji prac eksperymentalnych opracowaną efektywną metodę syntezy dziewięciordzeniowych związków $[RE_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8(sal\text{-}R)_{16}]X$ (RE = Y (46%), Eu (57%), Dy (64%), Tm (58%), Yb (75%), Lu (43%); X^- = Cl^- lub $DyCl_4^-$ (dla Dy); oraz R = Me lub Et) w bezpośredniej reakcji chlorków metali ziem rzadkich $RECl_3$ z $[Li_6(sal\text{-}Me)_6]$ [5] lub $[Zn_4(sal\text{-}Me)_8]$ [6] w mieszaninie $THF/ROH/H_2O$ (dla R = Me, Et). Otrzymano w ten sposób serię izostrukturalnych związków, w których dziewięć jonów RE^{III} połączonych przez dwa mostkowe ligandy μ_4-OH oraz osiem μ_3-OH tworzy motyw klepsydry $\{RE_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8\}^{17+}$, do

którego koordynuje 16 anionów aromatycznych sal-R budujących kation $[RE_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8(sal\text{-}R)_{16}]^+$ (*Rysunek 1.*).

Ze względu na wykorzystanie mieszaniny MeOH/EtOH do krystalizacji **1-6**, obserwowano częściową (dla Y) lub całkowitą (dla Dy) transestryfikację liganda salicylanu metylu (*Rysunek 2*).

Rdzeń centralny w związkach **1-6** tworzony jest przez dwie piramidy $\{RE_5\}$, posiadające wspólny wierzchołek w atomie RE1, które skręcone są względem siebie o ok. 45°. Peryferyjne atomy metali (RE2-RE9) przyjmują geometrię podwójnie powiększonego pryzmatu trygonalnego podczas gdy centralny atom RE1 otoczony ośmioma donorowymi atomami tlenu (μ_3-OH) przyjmuje geometrię antypryzmatu kwadratowego.

Przeprowadzona analiza metrycznych parametrów odstępstwa (*S*) geometrii wielościanów koordynacyjnych względem geometrii brył modelowych (z ang. Continuous Shape Measures) ujawniła występowanie nieznacznej deformacji geometrii koordynacyjnej wokół atomów RE1 (*S*(SAPR) = 0.025 – 0.067) w **1-6**. Tożsame parametry wyznaczone dla atomów RE2-RE9 ujawniły występowanie poważniejszych odkształceń geometrycznych wielościanów w związkach **1-6** (1.842 – 2.411 dla **1**, 1.774 – 2.421 dla **2**, 1.735 – 2.617 dla **3**, 1.792 – 2.295 dla **4**, 1.497 – 2.475 dla **5**, 1.721 – 2.470 dla **6**).



Rys. 2. Struktura $[Y_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8(sal\text{-}R)_{16}]Cl$ (dla R = Me (0.38, Et(0.62).

Warto podkreślić, że otrzymane związki **4** i **6** są pierwszymi dziewięciordzeniowymi związkami Tm^{III} lub Lu^{III}. Podczas gdy związek **4** jest pierwszym przykładem kompleksu Lu^{III} o nuklearności większej niż 5.

Literatura

[1] J. W. Sharples, Y. Z. Zheng, F. Tuna, E. J. McInnes, D. Collison, *Chem. Comm.*, **47** (2011) 7650.
[2] M. Yao, L. Cai, X. Deng, W. Zhang, S. Liu, X. Cai, *New J. Chem.*, **42** (2018) 17652.
[3] X. Li, Y. Wang, J. Xie, X. Yin, M. A. Silver, Y. Cai, H. Zhang, L. Chen, G. Bian, J. Diwu, Z. Chai, S. Wang, *Inorg. Chem.*, **57** (2018) 8714.
[4] Z. Pan, Z. Weng, X. Kong, L. Long, L. Zheng, *Coord. Chem. Rev.*, **457** (2022) 214419.
[5] R. Petrus, P. Fałat, P. Sobota, *Dalton Trans.*, **49** (2020) 866.
[6] R. Petrus, P. Sobota, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 13838.

M-13

ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF Ba_2TiMnO_6: A DFT STUDY

Thi Thu Ha Nguyen[1], Mane Sahakyan[2], Vinh Hung Tran[2]

[1] *Doctoral School, University of the National Education Commission, Podchorążych 2, 30-084 Kraków, Poland*
[2] *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland*

Double perovskites with the chemical formula $A_2M'M''O_6$ (A = alkali, alkaline earth or rare-earth metal; M' and M'' = transition metals) have been discovered to exhibit desirable properties. These materials are regarded as promising for magnetocaloric applications, high-performance optoelectronic devices with semi-conductivity properties, and photo(electro)chemical energy storage systems [1-3]. In this study, we present the findings of Density Functional Theory (DFT) calculations for the magnetically ordered double semiconducting perovskite Ba_2TiMnO_6.

To investigate the electronic and optical properties of the material, we employed the Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized Gradient Approximation (PBE-GGA), Hubbard correction on-site Coulomb interaction and magnetic exchange of localized 3*d* electrons (PBE-GGA+U). We examined several magnetic configurations, including nonmagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic. In the ordered state, we considered arrangements of Mn^{2+} moments placed in either the (001) or (111) planes. Our findings indicate that the most stable magnetic structure is antiferromagnetic, with collinear Mn spins aligned along the [001] direction and an ordered moment μ_{ord} of approximately 2.56 μ_B and 2.28 μ_B for GGA and GGA+U computations, respectively. A detailed examination of the density of states (DOS) and electronic band structure (EBS) reveals that Ba_2TiMnO_6 is a direct band gap semiconductor with an energy gap E_g of 0.98 eV (GGA) and 1.27 eV (GGA+U) [4]. In addition, a difference between spin-up and spin-down in DOS structures reveals the magnetic order of Mn^{2+} moments. The super-exchange caused by electron hopping between the Mn-3*d* and O-2*p* orbitals is responsible for the formation of magnetic order. Ba_2TiMnO_6 has high optic conductivity of 6.53×10^5 cm^{-1}, high dielectric constants, and a strong UV light absorption coefficient, making it a promising candidate for high-performance perovskite solar cells in optoelectric applications. We observed differences in the optical properties below 15 eV between GGA and GGA+U computations, which can be ascribed to intraband and interband transitions of Mn-3*d* electrons.

Literature

[1] D. Serrate, J. De Teresa, and M. Ibarra, *J. Condens. Matter Phys.*, **19** (2006) 023201.
[2] E. Greul, M. L. Petrus, A. Binek, P. Docampo, and T. Bein, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 19972–19981.
[3] W.-J. Yin, B. Weng, J. Ge, Q. Sun, Z. Li, and Y. Yan, *Energy Environ. Sci.,* **12** (2019) 442.
[4] T. T. H. Nguyen, M. Sahakyan, and V. H. Tran, *J. Magn. Magn. Mater.,* **587** (2023) 171274.

M-14

EXTENDED DEFECTS IN SELECTED $CA_9RE(VO_4)_7$, $REVO_4$ AND $CA_3RE_2(BO_3)_4$ SINGLE-CRYSTALS (RE = RARE EARTH METAL CATION)

Adrian Sulich[1], Jaroslaw Z. Domagala[1], Alexey Shekhovtsov[2], M.B.Kosmyna[2], Marek Berkowski[1], Wojciech Paszkowicz[1]

[1] *Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotnikow 32/46, PL 02 668 Warsaw, Poland*
[2] *Institute for Single Crystals, NASU, Nauki Ave. 60, 61001 Kharkov, Ukraine*

The presentation is devoted to the study of extended defects in single-crystals from the following families: $Ca_9RE(VO_4)_7$, $REVO_4$ and $Ca_3RE_2(BO_3)_4$, intended especially for applications as optic or piezoelectric materials [1-6], therefore characterization of their crystallographic quality is crucial.

Investigation was done by means of high-resolution diffraction technique using the Philips X'Pert MRD apparatus, emitting radiation with a wavelength of 1.5406 Å. The maps of diffraction curves distribution were recorded as a function of the place on the surface of the characterized single crystals in order to obtain an image of the differential spatial distribution of the micromosaics and the deviations of the lattice parameters *c* or *a* from the average values.

Micromosaics, crystal blocks and curvature of crystallographic planes were analyzed in all samples, as well as inhomogeneity of chemical composition, observed in some of them. Despite the presence of the mentioned defects, the studied single-crystals have a quality comparable to other materials of similar type described in the literature. Average full width at half maximum values of the so-called rocking curves are in the range of 30-144″, and the average values of the radius of curvature of the crystallographic planes are in the range of 7-48 m. Differences in interplanar distances $\Delta d/d$ measured along selected directions on the sample surface are generally in the range of 0.01-0.03%. The best set of samples was from the $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ family.

Literature

[1] Z.B. Pan et al., *Appl. Phys. B*, **106** (2012) 197.
[2] F. Yu et al., *Crystals* **4** (2014) 241.
[3] L. V. Gudzenko et al., *Crystals*, **7** (2017) 88.
[4] Z. Pan et al., in: Laser Congress 2021 (ASSL,LAC), (Optica Publishing Group) (2021), paper ATh1A.7, https://doi.org/10.1364/ASSL.2021.ATh1A.7.
[5] M. Li and L. Ji-Guang, *CrystEngComm*, **24**(27) (2022) 4841–4852.
[6] S. Liu et al., *Inorganic Chemistry Frontiers*, **11**(8) (2024) 2384–2391.

REFERATY PLENARNE
ORAL SESSIONS

R-1

INORGANIC CRYSTAL CHEMISTRY FOR MATERIALS SCIENCE

Roman Gladyshevskii

Department of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine

Crystal chemistry of intermetallic and other inorganic compounds has been one of the main research orientations at the Ivan Franko National University of Lviv for more than 50 years. This holistic approach to solid-state science combines investigations of phase diagrams, crystal structures, and physical-chemical properties, with the aim to derive relationships between chemical composition, structure, and various properties. The relationships can then be applied to develop new materials with tailored properties. Some results of recent research at the Department of Inorganic Chemistry, carried out within the search for new functional materials that may be used as catalysts, construction materials, superhard materials, hydrogen storage materials, thermoelectrics, permanent magnets, superconductors, quantum materials, *etc.*, are shown in Figs. 1-4.

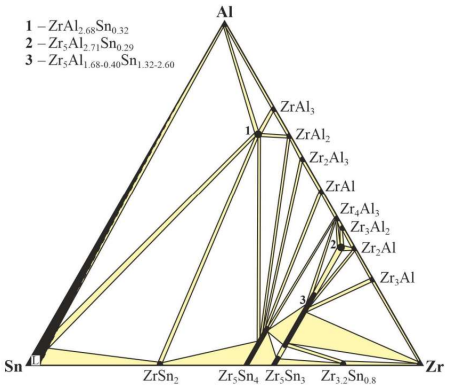


Fig. 1. Isothermal section of the phase diagram of the system Zr–Al–Sn at 600°C [1].

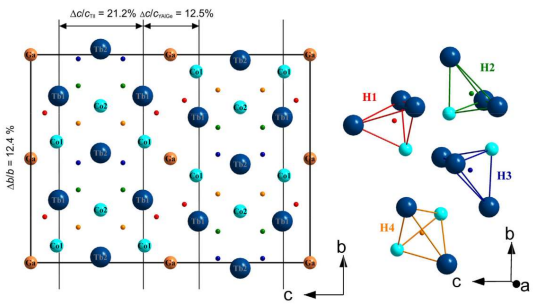


Fig. 2. Model of the crystal structure of the hydride $Tb_3Co_3GaH_{10}$ [2].

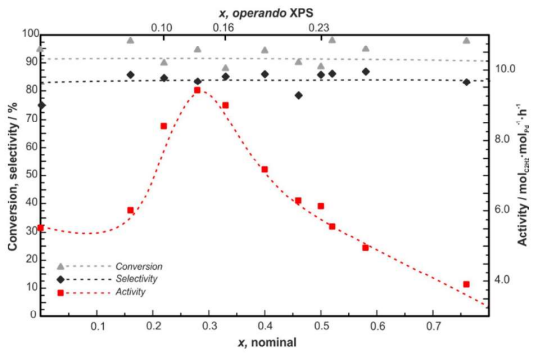


Fig. 3. Catalytic properties of $Ga_{1-x}Sn_xPd_2$ in the semi-hydrogenation of acetylene [3].

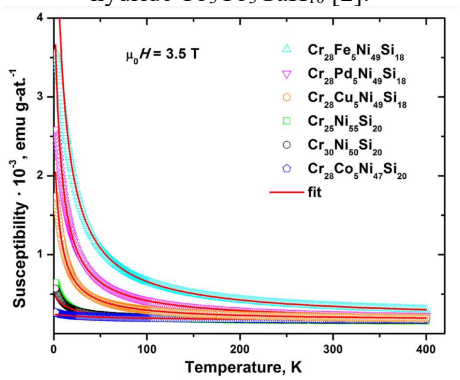


Fig. 4. Temperature dependence of the magnetic susceptibility of $(Cr,Ni)_{4-x}T_xSi$ alloys [4].

The Pauling File [5], a comprehensive database for inorganic compounds, adopts a similar holistic approach, since it groups experimental data on constitution (65'000 phase diagram entries), structure (425'000 crystal structure entries), and properties (200'000 physical property entries). It consequently provides a good starting point to derive crystal-chemical relationships. Moreover, the database can be used as a data source for mapping and machine learning, which may reveal useful patterns and orient the research [6].

References

[1] D. Maryskevych, Ya. Tokaychuk, R. Gladyshevskii, *Chem. Met. Alloys*, **15** (2022) 1.
[2] K. Miliyanchuk, S. Maskova-Cerna, L. Havela, N. Saidov, Ya. Tokaychuk, M. Dopita, R. Gladyshevskii, *J. Solid State Chem.*, **296** (2021) 121978.
[3] O. Matselko, R.R. Zimmermann, A. Ormeci, U. Burkhardt, R. Gladyshevskii, Yu. Grin, M. Armbrüster, *J. Phys. Chem. C*, **122** (2018) 21891.
[4] R.-I. Martyniak, N. Muts, M. Bobnar, L. Akselrud, R. Gladyshevskii, *J. Solid State Chem.*, **315** (2022) 123511.
[5] https://www.paulingfile.com/
[6] P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, S. Iwata, *Chem. Met. Alloys*, **11** (2018) 43; *Materials Informatics: Methods, Tools and Informatics* (Eds. O. Isayev, A. Tropsha, S. Curtarolo), Wiley-VCH, Weinheim (2019) Ch. 3.

R-2

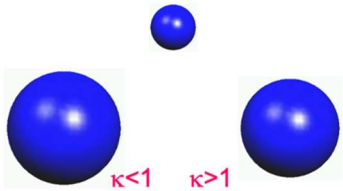
BADANIA ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W STARYM STYLU: UKRYTY NIEPORZĄDEK, KOKRYSZTAŁY, BIAŁKA...

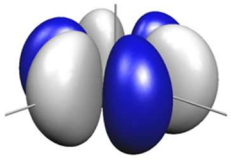
Maciej Kubicki

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Krystalografia strukturalna się zmienia ostatnio, jesteśmy być może świadkami zasadniczej zmiany paradygmatu tych badań. Mam na myśli metody łączące metody chemii obliczeniowej i badań dyfrakcyjnych, na przykład włączające w standardowy opis struktury informacje o asferyczności atomowych czynników rozpraszania. Ciesząc się z roli, jaką w tym procesie odgrywają nasi koledzy, chciałbym w tym krótkim wykładzie pokazać przykłady osiągnięć badań rozkładu gęstości elektronowej w starym, dobrym, multipolowym modelu. Schemat najczęściej używanego w tym celu modelu Hansena-Coppensa [1] jest pokazany na poniższym schemacie:

$$\rho_{atom}(\mathbf{r}) = \rho_{core}(r) + P_{val}\,\kappa^3\,\rho_{val}(\kappa r) + \Sigma_l\,\kappa'^3\,R_l(\kappa' r)\,\Sigma_m\,P_{lm}\,Y_{lm}$$





Pokażę kilka przykładów zastosowań tego modelu, w których wykazano ukryty nieporządek, rolę drgań anharmonicznych, oraz przykłady ‘granicznych’ zastosowań do badań z jednej strony, słabych oddziaływań międzycząsteczkowych, a z drugiej makrocząsteczek biologicznych.

Literatura

[1] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A*, **34** (1978) 909.

R-3

PHASE TRANSITION IN CALCITE UNDER PRESSURE

Marcin Stachowicz[1], Agnieszka Huć[1,2], Tomasz Poręba[3], Mohamed Mezouar[3], Przemysław Dera[4], Krzysztof Woźniak[2]

[1] *Department of Geology, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa, Poland*
[2] *Department of Chemistry University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Poland*
[3] *European Synchrotron Radiation Facility, 71, avenue des Martyrs, CS 40220, 38043 Grenoble Cedex 9, France*
[4] *Hawai'i Institute of Geophysics and Planetology, University of Hawai'i at Manoa, 1680 East-West Road, Honolulu, HI 96822, USA*

Quantum Crystallography (QCr) uses various types of aspherical atomic electron densities (consequently aspherical atomic scattering factors) in the refinement of the structures of crystals and their electron densities against X-ray diffraction data. The main methods of QCr are: the refinement of multipole model of quantitative electron density distributions, the refinement of experimental wave functions and the refinement of the crystal structures using the Hirshfeld atom method (HAR). All these QCr approaches provide better refinement results than commonly used routine crystallography methods based on spherical atomic electron densities (IAM).

In this presentation, we will present the main idea of experimental electron density multipole refinement along with its application to study of phase transition in the structures of Calcite.

An important biomineral, Calcite ($CaCO_3$) is one of the primary carriers of carbon in geochemical reservoirs. Carbonate rocks serve as hosts to various natural resources, including ores, oil, and gas, and are transported deep into the deep mantle at subduction zones. We traced a reversible phase transformation of Calcite(cc-I) to Calcite-II (cc-II), from R-3c to $P2_1/c$ symmetry at pressure ranging from 0.85 GPa to 2.07 GPa. The reversible phase transition takes place at 1.5GPa. It involves twinning of crystals into two domains. The decrease of pressure removed twinning in all crystals which regained the quality suitable for multipole modelling. Will present detailed changes of electron density at atoms under pressure.

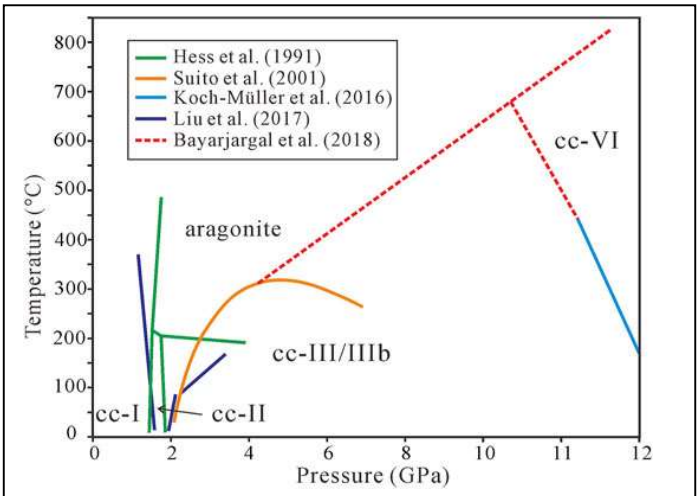


Fig. 1. Calcite phase diagram.

Acknowledgements. KW and AH acknowledges a financial support within the Polish National Science Centre (NCN) OPUS17 grant - decision DEC-2019/33/ B/ST10/02671

R-4

ANAGOSTIC BONDS IN PRESSURE-INDUCED TRANSITIONS OF METALLOCENES

Andrzej Katrusiak, Ida Moszczyńska

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

The aggregation of molecules in metallocenes, *M*Cp_2 (*M*=metal dication, Cp=cyclopentadienyl ring $[C_5H_5]^-$) are usually associated with CH···π hydrogen bonds and dispersion forces. The prototypic metallocene, ferrocene, *M*Cp_2, well exemplifies this type of aggregation in all of its known crystalline phases: monoclinic phase I, triclinic phase II and orthorhombic phase III, as well as the new high-pressure phase I' present above 3.24 GPa with the Cp rings ordered in the staggered conformation [1,2] and the new modulated phase I" present between 172.8 and 163.5 K [3]. All these phases are induced by conformational changes of the ferrocene molecule. The modulated phase I" revealed significant departures of the $FeCp_2$ molecules from the generally assumed D_5 symmetry [3]. In nickelocene $NiCp_2$, an analogous transition to that between ferrocene phases I and I' was observed at 1.30 GPa [4]. In ruthenocene and osmocene, which at ambient conditions form crystals isostructural to the low-temperature orthorhombic ferrocene phase III, with the molecules assuming the eclipsed conformation, pressure induced another type of phase transitions, which do not significantly affect the molecular conformation, but change the aggregation forces [5,6]. These transitions promote anagostic bonds CH---M. Although the $RuCp_2$ and $OsCp_2$ crystals are isostructural at ambient conditions, they transform differently. The anagostic bonds are capable of drastically straining the crystals undergoing phase transitions [7].

References

[1] D. Paliwoda et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **4** (2013) 4032.
[2] D. Paliwoda et al., *J. Phys. Chem. C*, **123** (2019) 25719.
[3] A. Katrusiak et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **14** (2023) 3111.
[4] I. Moszczyńska, A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. C*, **125** (2021) 15670.
[5] I. Moszczyńska et al., *J. Phys. Chem. C*, **127** (2023) 19250.
[6] I. Moszczyńska, A. Katrusiak, *J. Phys. Chem. C*, **126** (2022) 5028.
[7] S. Sobczak et al., *Chem. - A Eur. J.*, **28** (2022) e202201235(1–7).

R-5

TIME-RESOLVED X-RAY CRYSTALLOGRAPHY ON MEMBRANE PROTEINS: WATCHING IONS MOVING IN TIME AND SPACE

Przemyslaw Nogly

Dioscuri Centre for Structural Dynamics of Receptors, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Jagiellonian University, Kraków, Poland

Chloride transport is an essential process maintaining ion balance across cell membranes, cell growth and neuronal action potentials, however, the molecular mechanism of the transport remains elusive. Among chloride transporters, light-driven rhodopsins have gained attention as optogenetic tools to manipulate neuronal signaling.

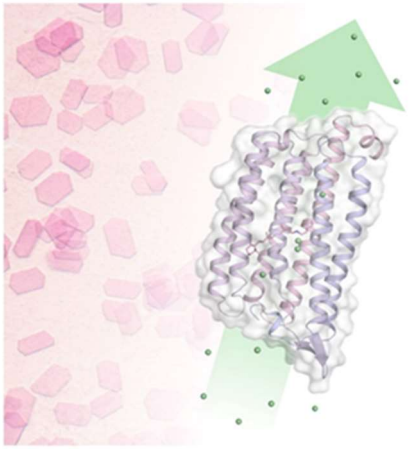


Fig. 1. Pink crystals reveal the mechanism of chloride transport over the cell membrane.

We combined time-resolved serial crystallography (SwissFEL and SLS synchrotron) to provide a comprehensive view of the structural dynamics and molecular mechanism of chloride-pumping rhodopsin throughout the transport cycle from 10 ps to 50 ms [1]. We traced transient anion binding sites, obtained evidence for the mechanism of light energy utilization in transport and identified steric and electrostatic molecular gates ensuring unidirectional transport. These structural insights unravel the key mechanistic features enabling finely controlled chloride transport across the cell membrane. Furthermore, I will present insights into the photochemistry and selectivity of retinal isomerization in proton-pumping rhodopsin [2] and show that in favorable cases even larger changes can be captured in crystals [3].

Literature

[1] Mous, S. et al., *Science*, **375** (2022) 845.
[2] Nogly P. et al., *Science*, **361** (2018) eaat0094.
[3] Weinert T. et. al., *Science*, **365** (2019) 61.

R-6

CAPTURING ULTRAFAST DYNAMICS IN A NANOCRYSTALLINE SPIN CROSSOVER THIN FILM USING FEMTOSECOND ELECTRON DIFFRACTION AND X-RAY DIFFRACTION

Doriana Vinci[1,18], Karl Ridier[2], Fengfeng Qi[3,4], Fernando Ardana Lamas[1], Peter Zalden[1], Lai Chun Liu[5], Tobias Eklund[1,6], Mads Sielemann Jakobsen[7,8], Robin Schubert[1], Dmitry Khakhulin[1], Carsten Deiter[1], Nicolas Bottin[1], Hazem Yousef[1], David von Stetten[9], Celine Mariette[10], Piotr Łaski[11], Radosław Kamiński[11], Katarzyna N. Jarzembska[11], Rachel Wallick[12], Renske van der Veen[12,13], Henrike Müller-Werkmeister[14], Gábor Molnár[2], Dao Xiang[3,4,15], Christopher Milne[1], Maciej Lorenc1[6,17], Yifeng Jiang[1]

[1] European XFEL, 22869 Schenefeld, Germany
[2] Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS UPR 8241, Université de Toulouse, 31077 Toulouse, France
[3] Key Laboratory for Laser Plasmas (Ministry of Education), School of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, 200240 Shanghai, China
[4] Collaborative Innovation Center of IFSA, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China
[5] Uncharted Software, Toronto, M5A 4J5, ON, Canada
[6] Condensed Matter Physics (KOMET), Institute of Physics, Johannes Gutenberg University Mainz, 55128 Mainz, Germany
[7] Center for Data and Computing in Natural Sciences (CDCS), 22607 Hamburg, Germany
[8] Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, 22607 Hamburg, Germany
[9] EMBL, Outstation Hamburg, DESY, 22607 Hamburg, Germany
[10] European Synchrotron Radiation Facility, 38000 Grenoble, France
[11] Department of Chemistry, University of Warsaw, 02-089 Warsaw, Poland
[12] Department of Chemistry, University of Illinois Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, 61801, United States
[13] Helmholtz Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, 14109 Berlin, Germany
[14] Institute of Chemistry, University of Potsdam, 14476 Potsdam-Golm, Germany
[15] Zhangjiang Institute for Advanced Study, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China
[16] Univ. Rennes, CNRS, IPR (Institut de Physique de Rennes), UMR 6251, 35000 Rennes, France
[17] CNRS, Univ Rennes, DYNACOM (Dynamical Control of Materials Laboratory), IRL2015, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, 113-0033 Tokyo, Japan
[18] Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Microstructure Technology, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

In the realms of crystal engineering, molecular electronics and supramolecular chemistry, photo-induced phase transitions have attracted great attention as they provide a way to control various photo-switchable functions (e.g. optical properties, conductivity, magnetism, and dielectric response) [1]. Exploring time-resolved atomic displacements and lattice deformations over long distances during photo-induced phase transitions is critical to understand the pathways through which photo-induced energy is transferred between electronic and vibrational degrees of freedom. Among photo-switchable

materials, from the perspective of ultrafast structural dynamics, spin crossover (SCO) complexes are particularly attractive systems due to their functional design and tuning versatility on both the molecular and the crystal structure levels [2].
In this work, we simultaneously studied the ultrafast molecular motions and lattice-volume dynamic response following a femtosecond laser excitation in a SCO nanocrystalline thin film Fe(HB(tz)3)2 (tz = 1,2,4-triazol-1-yl) with sub-100 fs temporal resolution, high signal-to-noise ratio, and high momentum transfer resolution. Here we show experimental data obtained by two complementary methods, including ultrafast electron diffraction (UED) at Shanghai Jiao Tong University (Shanghai, China) and ultrafast X-ray diffraction at the FXE instrument of the European XFEL (Schenefeld, Germany), as schematically illustrated in Figure 1. Our results show that the local structural rearrangement occurs within a constant ground-state unit-cell volume on the ultrafast timescale. Subsequent to ultrafast photoswitching, the lattice-volume expands with the strain wave in ~40 ps, indicating a temporal decoupling between the volume expansion and molecular switching. The lattice heating is dominant in the timescale of several to hundreds of picoseconds, owing to the relatively molecular switching and high photon energy of pump laser. Later, in tens of nanosecond, the molecular switching is the primary effect on lattice-volume evolution when the fraction of LS/HS molecules equilibrates with the new lattice conformation with expanded volume and elevated temperature.

In conclusion, this study elucidated the contribution of the molecular switching and the lattice heating on the lattice volume changes, in multiple timescales after photoexcitation of the SCO thin film. Furthermore, this study highlights opportunities provided by modern ultrafast sources such as MeV-electrons and XFELs in providing a deeper understanding of photo-induced structural dynamics.

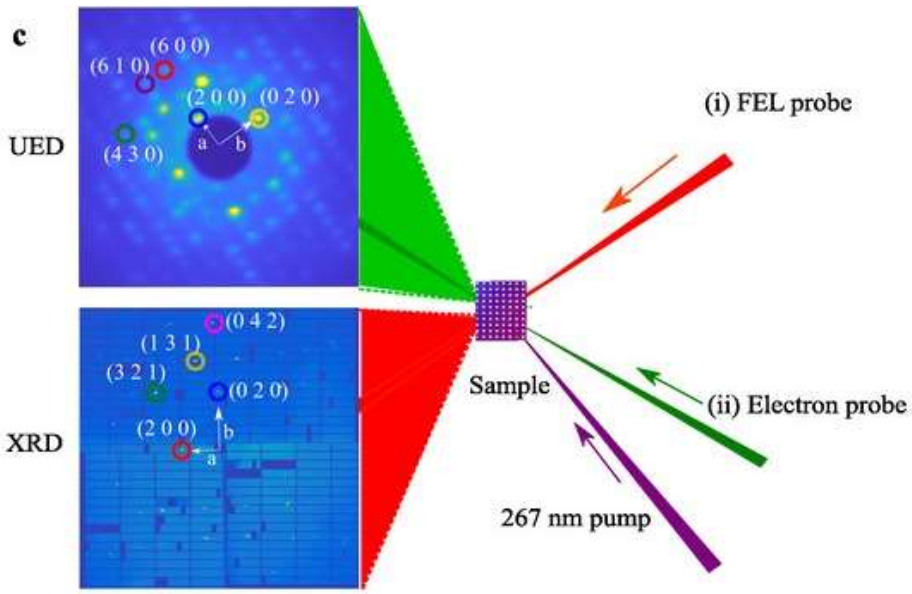


Fig.1. Schematic of the experimental setup and the diffraction images.

References

[1] C. Xu et al. Transient dynamics of the phase transition in VO2 revealed by mega- electron-volt ultrafast electron diffraction. *Nat. Commun.*, **141**(14) (2023) 1–8.

[2] P. Gutlich, H. A. Goodwin, (Eds). Spin Crossover in Transition Metal Compounds I- III. Top. Curr. Chem. (Springer Verlag, 2004).

R-7

PROBING HIGH-PRESSURE PHASE TRANSITIONS AT INTERMEDIATE STRAIN RATES USING A DYNAMIC DIAMOND ANVIL CELL AT EUROPEAN XFEL

Minxue Tang[1], Rachel Husband[2], Zuzana Konopkova[1], Cornelius Strohm[2]

[1] European XFEL, Holzkoppel 4, 22869 Schenefeld, Germany
[2] Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestr. 85, 22607 Hamburg, Germany

Non-equilibrium phase transition dynamics at high pressure depends on temperature, shear stress and strain rate. The piezo-driven dynamic diamond anvil cell (dDAC) serves as an ideal tool to explore these effects either independently or simultaneously. Utilizing the high repetition rate (up to 4.5 MHz) of the European X-ray Free Electron Laser (European XFEL), dynamic compression of materials at intermediate strain rates ($\leq 10^3$ s^{-1}) can be captured with the pulse-resolved MHz X-ray diffraction. The experimental platform is developed at the High Energy Density (HED) instrument at European XFEL and the dDAC set-up allows to compression sample in $\geq$ 340 µs, compatible with the maximun length of the pulse train (550 µs)[1]. Here,we demonstrate the standard experimental set-up of the piezo-driven dDAC, and report our recent results on the phase transition studies. The results are directly compared with results from static high-pressure and high strain rate ($> 10^6$ s^{-1}) shock experiments, enhancing our understanding of strain rate effects on the high pressure phase transtions.

Reference

[1] R. J. Husband, *J. Synchrotron Rad.*, **30** (2023) 671.

R-8

XFEL – PROGRAM WSPARCIA POLSKICH NAUKOWCÓW

Ryszard Sobierajski[1], Wojciech Gawełda[2], Adam Glinka[2], Katarzyna Jarzembska[3], Radosław Kamiński[3], Maciej Kozak[2], Jacek Kubicki[2], Dagmara Milewska[4]

[1] Instytut Fizyki PAN, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa
[2] Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 2, 61-614 Poznań
[3] Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089,Warszawa
[4] Narodowe Centrum Badań Jądrowych, ul. Andrzeja Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk

Europejski Rentgenowski Laser na Swobodnych Elektronach (ang. EuXFEL) jest jednym z największych projektów naukowych realizowanych obecnie na świecie, a samo urządzenie jest zaliczane do kluczowej aparatury badawczej Europy. Jest to wyjątkowa placówka badawcza, która przyciąga najlepszych naukowców z całego świata i umożliwia realizację ambitnych wyzwań naukowych. Badania prowadzone w EuXFEL przyczyniają się do znaczącego poszerzenia naszej wiedzy w wielu dyscyplinach nauki (m.in. w medycynie, farmakologii, chemii, materiałoznawstwie, nanotechnologii, energetyce i elektronice) i powstania nowych technologii wpływających na nasze codzienne życie [1]. W trakcie prezentacji przedstawiony zostanie, finansowany przez MNiSW program wsparcia polskiej społeczności naukowej w wykorzystaniu nowych możliwości badawczych oferowanych przez EuXFEL [2]. Program obejmuje następujące działania:

- szkolenia w zakresie podstawowej wiedzy o zastosowaniach XFEL i używanych technik badawczych, w tym kilkumiesięczne staże dla młodych pracowników naukowych w instytucjach biorących udział w badaniach z użyciem XFEL oraz wykład nt. XFEL dla studentów II stopnia i doktorantów;
- finansowanie udziału polskich naukowców w konferencjach i warsztatach o tematyce dot. badań z użyciem XFEL;
- pomoc w nawiązaniu lub poszerzeniu kontaktów naukowych z pracownikami EuXFEL i/lub grupami badawczymi realizującymi podobne badania w Polsce i na świecie;
- pomoc w przygotowaniu projektów badawczych w konkursach o czas pomiarowy na źródłach XFEL, także poprzez wykonanie badań pilotażowych i komplementarnych.

Wykład zakończy prezentacja Sieci Centrów Doskonałości w zakresie badań z użyciem XFEL (CD XFEL), w której powyższy program jest realizowany.

Literatura

[1] https://biuletyn.synchrotron.org.pl/wp-content/uploads/2023/12/Biuletyn_all_12_2023.pdf
[2] www.ifpan.edu.pl/cd-xfel

CENTRUM DOSKONAŁOŚCI XFEL

Dofinansowano z programu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego „Wsparcie udziału polskich zespołów naukowych w międzynarodowych projektach infrastruktury badawczej”, na podstawie umowy nr 2022/WK/13.

R-9

CURRENT POSSIBILITIES AND FURTHER PERSPECTIVES FOR CRYSTALLOGRAPHERS AT EUXFEL

Radosław Kamiński

Department of Chemistry, University of Warsaw,
Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland

X-ray free-electron lasers (XFELs) opened new possibilities in studies of matter at extreme electric fields, extreme conditions and with ultrafine time resolution. This is due to their unprecedented light intensity, spatial and temporal beam coherence and very short pulse duration. Compared to the synchrotron sources, already well-established in the crystallographic community, XFELs produce much shorter X-ray pulses (down to femtoseconds) which are also orders of magnitude more intense. Furthermore, all XFEL facilities are coupled with various optical lasers, thus, allowing for advanced time-resolved studies. Nowadays these include investigations of macromolecules, small-molecule crystals, or even nanocrystals and viruses.

In this short talk, I will summarise what are the current possibilities for crystallographers available at the European XFEL (EuXFEL) facility located in Hamburg/Schenefeld, Germany, and outline some future perspectives from my personal point of view. I will try to convince the audience that XFELs do not only provide information about the structure and/or dynamics of matter, complementary to other techniques, but also allow for facing new scientific challenges.

R-10

RIGAKU ADVANCES IN X-RAY AND ELECTRON CRYSTALLOGRAPHY

Felix Hennersdorf*

Rigaku Europe SE, Hugenottenallee 167, 63263 Neu-Isenburg, Germany
**e-mail: felix.hennersdorf@rigaku.com*

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

The XtaLAB Synergy-ED is a new and fully integrated electron diffractometer, creating a seamless workflow from data collection to structure determination of three-dimensional molecular structures. The XtaLAB Synergy-ED is the result of an innovative collaboration to synergistically combine our core technologies: Rigaku's high-speed, high-sensitivity photon-counting detector (HyPix-ED) and state-of-the-art instrument control and single crystal analysis software platform (CrysAlisPro for ED), and JEOL's long-term expertise and market leadership in designing and producing transmission electron microscopes.

Furthermore, our X-ray diffraction instruments will be presented. The XtaLAB Synergy platform with microfocus or rotating anode sources on one side and a series of Hybrid Photon Counting (HPC) X-ray area detectors on the other side of the four-circle goniometer allows for versatile configurations perfectly adapted to the researcher's needs. These systems can be further equipped with the sample changing robot (XtaLAB Synergy Flow), the new Intelligent Gonoimeter Head 2 (IGH2) for automated crystal centering, the plate scanning device XtalCheck-S or a high pressure unit.

R-11

AUTOMATED AND EVACUATED X-RAY OPTICS FOR IMPROVED QUALITATIVE AND QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS

Kamil Urbański[1], Barbara Puhr[2], Andrew Jones[2], Anderson Paiva[2]

[1] Anton Paar Poland sp. z o.o., ul. Hołubcowa 123, 02-854, Warszawa
[2] Anton Paar GmbH, Anton-Paar-Straße 20, 8054, Graz

The correct choice of X-ray optics can significantly improve XRD data quality, making quantitative and qualitative phase analysis easier, and prevent overlooking important details in diffractograms. The goniometer radius of 360 or 400 mm is larger than what is typically found in powder XRD instruments, leading to extremely high measurement resolution. One possible drawback of a large radius is that the beam has to pass through a lot of air resulting in higher background and reduced intensity due to air scattering and absorption of the beam in air.

This problem is overcome by the unique, fully evacuated optics units of XRDynamic 500. The decreased air scattering due to the evacuated beam path leads to a lower measurement background, higher signal-to-noise ratio, and better overall data quality. Instrument configuration also uniquely features full automation of all beam optics, allowing complex measurements with different divergence slit sizes, beam masks and Soller slits to be programmed in the same experiment. The beam geometry can also be automatically switched during experiments, making it possible to first measure a sample in Bragg-Brentano geometry with a Kβ filter and then with a monochromator without any manual interaction with the instrument in between. Together with the large variety of sample stages available for XRDynamic 500, this enables an incredible variety of complex experiments with unparalleled efficiency.

Fig. 1. XRDynamic 500 Powder Diffractometer.

R-12

CRYSTALLOGRAPHY USING HIGHER ENERGY: ADVANCES IN SOLID STATE, HIGH-PRESSURE ANALYSIS

Vernon Smith

Bruker AXS GmbH, Östliche Rheinbrückenstrasse, Karlsruhe, Germany

High-energy crystallography in the home lab is typically performed using Mo or Ag X-ray sources. Since X-ray absorption scales with wavelength, higher energy radiation can greatly improve the quality of data from inorganic and mineral samples, as lower absorption and reduced extinction reduce the reliance on data correction. Ag radiation provides more compressed reciprocal space, which offers significant benefits:

- More complete data can be collected in geometrically restricted experimental setups, such as when using DACs for high-pressure studies. Data collection in diamond anvil cells (DACs) also benefits from the very small beam generated by the IμS DIAMOND II to minimize diffraction from the diamond anvils and from the gaskets.
- Charge density studies also benefit from the compressed reciprocal -space that Ag radiation provides. The diffraction geometry of the D8 VENTURE HE allows data to be reliably collected with the highest accuracy to 0.33 Å / 1.5 $Å^{-1}$ in short measurement times.
- Access to higher resolution offers the possibility for the analysis of pair distribution functions (PDF) analysis from total scattering measurements provides insight into short range order

Previously, the benefits to crystallography of using higher energy radiation have been offset by the relatively weak high-energy X-ray sources and detectors optimized for work at lower energies in the Cu to Mo range. These restrictions led to extended measurement times and lower quality data.

As a new addition to the D8 VENTURE family, the D8 VENTURE HE combines, for the first time, the unique high intensity of the IμS DIAMOND II, with the PHOTON III HE photon-counting, detector optimized to achieve the highest quantum efficiencies for Mo and Ag radiation.

The D8 VENTURE HE is a high-performance instrument for inorganic, solid-state, and geo-chemists.

Literature

[1] www.bruker.com/SCD
[2] www.bruker.com/D8VENTURE

R-13

ANALIZA IN SITU OGNIW AKUMULATOROWYCH I CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁÓW AKUMULATOROWYCH

Sebastian Machowski

TESTCHEM, ul. Rybnicka 187, 44-310 Radlin

W badaniach materiałów akumulatorowych za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) napotyka się na szereg wyzwań. Materiały anodowe i elektrolity stałe stosowane w tych badaniach mogą być amorficzne i mogą się charakteryzować obrazem dyfrakcyjnym o niskiej intensywności. Dodatkowo, obecność metali przejściowych w materiale katody może zwiększać poziom tła z powodu fluorescencji. Analizę substancji wrażliwych na warunki otoczenia należy przeprowadzać w atmosferze identycznej z panującą w komorze rękawicowej.

Na podstawie danych uzyskanych z pomiarów in-operando ogniw akumulatorowych przeprowadzonych na dyfraktometrze SmarLab XE, wyposażonym w rotującą anodę, 2-D detektor o wysokiej rozdzielczości energetycznej, oraz przystawki dedykowane do badań ogniw akumulatorowych, omówione zostaną przykłady analizy strukturalnej z użyciem oprogramowania SmartLab Studio II. Wśród etapów takiej analizy można wymienić analizę jakościową, udokładnianie metodą Rietvelda, określanie struktury lokalnej metodą PDF. Ponadto zostaną zaprezentowane przykłady określenia wielkości krystalitów i stopień grafityzacji.

R-14

DYFRAKTOMETR EMPYREAN 3 FIRMY PANALYTICAL – PRZEGLĄD MOŻLIWOŚCI POMIAROWYCH Z UWZGLĘDNIENIEM AUTOMATYCZNEJ OPTYKI MULTICORE

Piotr Jakieła[1], Lei Ding[2], Marcin Sadłowski[1]

[1] Malvern Panalytical B.V. Sp. z o.o. Oddział w Polsce, ul. Ostrobramska 101 A, 04-041 Warszawa
[2] Malvern Panalytical B.V., Lelyweg 1, 7602 EA Almelo, The Netherlands

Przedstawiono przegląd możliwości pomiarowych dyfraktometru Empyrean trzeciej generacji firmy Panalytical, obejmujących m. in. identyfikację fazową (również w cienkich warstwach metodą kąta ślizgowego), reflektometrię, pomiar próbek o nieregularnym kształcie, niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (SAXS), pomiar makronaprężeń (też w cienkich warstwach) i tekstur, mikrodyfrakcję, dyfrakcję z użyciem detektora dwuwymiarowego (2D), pomiary w geometrii transmisyjnej.

Nowym akcesorium umożliwiającym poszerzenie możliwości pomiarowych dyfraktometru Empyrean jest automatyczna optyka o nazwie MultiCore (rys. 1). Składa się ona z dwu modułów, nazwanych iCore (dla wiązki padającej) i dCore (dla wiązki odbitej). Są one montowane w miejscach tradycyjnych elementów optyki z użyciem standardowego dla firmy Panalytical mocowania typu PreFIX.

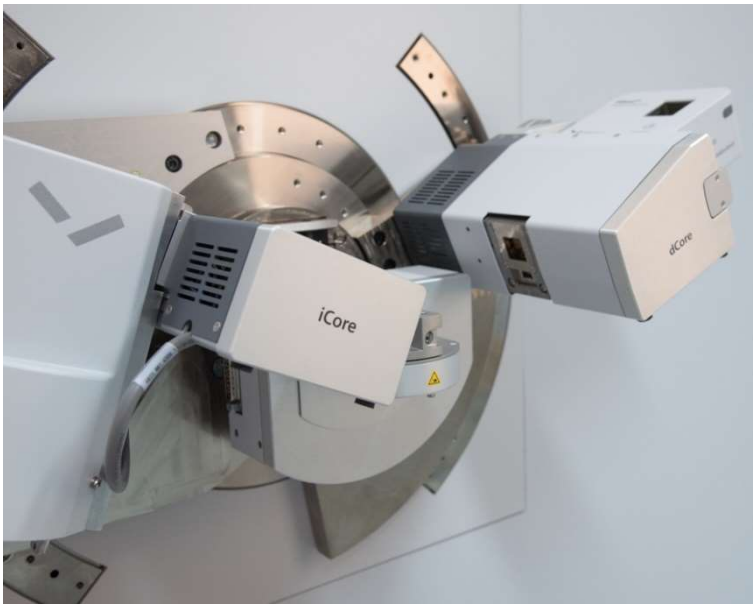
Moduł iCore zawiera: płaskie lustro Bragg-Brentano^{HD} (monochromatyzacja wiązki i zachowanie jej kształtu rozbieżnego, właściwego dla ogniskującej geometrii Bragg-Brentano), programowalną szczelinę rozbieżności (z najmniejszym otwarciem 1/50°), dwa zestawy masek o różnych wymiarach (położone jedna za drugą, co umożliwia formowanie wiązki w szerokim zakresie), tłumik wiązki, szczeliny Sollera (o kącie akceptancji 0,03 rad). Moduł dCore zawiera: programowalną szczelinę przeciwrozproszeniową, dwa zestawy szczelin Sollera (0,04 rad i 0,02 rad), dwa kolimatory (0,28° i 0,11°), miejsce na założenie filtra beta lub tłumika wiązki, interfejs do zamontowania detektora PIXcel lub 1Der.

Optyka MultiCore jest w pełni konfigurowalna z poziomu programu Data Collector, kontrolującego pracę dyfraktometrów firmy Panalytical. Ustawienia zautomatyzowanych elementów optyki można zapisać jako elementy programu pomiarowego tworzonego w Data Collector.

Wydaje się, że ze względu na istniejące współcześnie możliwości formowania wiązki promieniowania rentgenowskiego wysokiej jakości, czego przykładem jest prezentowana optyka MultiCore, zacierają się granice aparaturowe, rozdzielające niegdyś pomiary dyfrakcji proszkowej w geometrii Bragg-Brentano od innych, uchodzących za „specjalne", technik rentgenowskich, takich jak wymienione na początku tego abstraktu. Coraz szerszą gamę materiałów można badać (przynajmniej w podstawowym zakresie) takimi „specjalnymi" technikami, ale z użyciem „uniwersalnej" optyki, jak prezentowana MultiCore, bez inwestowania w wyspecjalizowane moduły optyczne o specyficznym i wąskim zakresie zastosowania.

R-14

Ze względu na szeroki zakres technik badawczych możliwych do zrealizowania z użyciem aparatu Empyrean, można rozszerzyć definicję tego urządzenia z *dyfraktometru* na wielozadaniową, wysoce konfigurowalną platformę do badań rentgenowskich.



Rys. 1. Goniometr dyfraktometru Empyrean z zamontowanymi modułami automatycznej optyki MultiCore i detektorem PIXcel [1].

Literatura

[1] M. Sommariva, *X-ray Diffraction capabilities with the Empyrean system*, i inne materiały firmy Panalytical.

R-15

XEUSS - THE NEXT GENERATION BEAMLINE FOR LABORATORY (GI-)SAXS/WAXS/USAXS

S. Stolarek[1], B. Lantz[1], A. Cheminal[1], F. Bossan[1], K. Joensen[2], S. Skou[3], A.Tutueanu[1], P. Hoghoj[1]

[1] Xenocs SAS, 1-3 Allée du Nanomètre, Grenoble, France
[2] Xenocs Inc, 4 Open Square Way, Holyoke, USA
[3] Xenocs Nordic, Diplomvej 381, 2800 Kgs Lyngby, Denmark

Over the last two decades, Small Angle X-ray Scattering (SAXS) has seen a rise in popularity driven by the improved brightness and collimation of 3rd and 4th generation light sources as well as upgrades in detection systems. Alongside, recent technical advances in laboratory X-ray sources, hybrid pixel detection systems and improved analysis tools (combined with the progress in computer science that led to an increase in calculation power necessary for easy and accurate data analysis of the large data sets generated) have made laboratory SAXS a powerful and versatile technique for the structural characterization of materials at the nano and atomic scales.

The Xeuss laboratory beamline represents the ultimate solution for high-resolution (GI-)SAXS/WAXS/USAXS, offering unparalleled flexibility, performance, and space for sample environments in laboratory settings. This talk will highlight the key features and advantages of the Xeuss including representative characterization examples from various fields.

The flexibility of the Xeuss 3.0 beamline allows for the characterization of a wide range of materials, from soft matter to nanomaterials, over an extensive q-range with fully automated changes in measurement configuration between SAXS and WAXS. This ensures comprehensive data collection on hierarchical structures such as conjugated polymers used in photovoltaic applications without manual intervention. Moreover, Q-Xtend and Bonse-Hart USAXS modules integrate seamlessly with SAXS/WAXS measurements for multiscale analysis further extending the q-range and allowing the measurement of particle sizes up to 2.5 μm,

Ultimate performance is achieved through high flux settings and clean beam technology, enabling fast kinetics studies and high-resolution measurements. The advanced detection capabilities are particularly beneficial for analyzing low-intensity signals in samples with low scattering contrast, such as dilute protein solutions. For example, using the BioCUBE, a thermalized flow cell, equipped with a syringe pump for high-precision loading, temperature regulation, and automated cleaning, it is possible to detect subtle changes in protein conformations allowing for detailed studies of biochemical interactions and drug formulation processes.

The large vacuum chamber and stationary sample concept of the Xeuss provide ample space for a variety of sample environments, supporting complex and customized experimental setups. This is ideal for *in-situ* studies of nanostructure transitions, such as observing phase segregation in alloys or the behavior of surfactants under different environmental conditions. The spacious design accommodates a broad range of standard sample environments facilitating advanced experiments that require precise control and reproducibility.

Given its significant research influence on the characterization of materials, SAXS is likely to play an increasingly impactful role in providing structural information on an ever-expanding array of systems. Offering researchers a highly flexible, high-performance platform for (GI-)SAXS/WAXS/USAXS measurements, the Xeuss will continue to be an invaluable tool for cutting-edge materials research.

R-16

PRESENTATION OF PROTO MANUFACTURING X-RAY DIFFRACTOMETERS

Andrzej Wojtas

PROTO Manufacturing Europe Sp. z o.o. / METLAB Sp. z o.o.
ul. Awicenny Ibn Siny 14, 54-611 Wrocław

Since its founding in 1967, Proto Mfg. has been developing cutting-edge instrumentation for the characterization of materials. Our product line includes various X-ray diffraction (XRD) instruments: residual stress and retained austenite measurement systems, powder diffractometers, Laue single-crystal orientation systems, and high-resolution diffractometers. In addition, we supply X-ray tubes and custom equipment to meet customers' unique needs. For over 30 years, we have been providing effective measurement systems for laboratory, factory, and field environments. Our trained specialists also offer measurement services in our American and Canadian and Polish laboratory locations, which are ISO/IEC 17025:2017 accredited.

RESIDUAL STRESS AND RETAINED AUSTENITE

We offer a wide range of residual stress XRD products to provide the most suitable equipment for your measurement needs: High-speed LXRD Laboratory systems, flexible iXRD® Portable systems, lightweight iXRD Mini systems, innovative roboXRD systems, or versatile mXRD® Ultra-Portable systems.

POWDER DIFFRACTION

Our high-end powder diffractometers have been developed to provide the ultimate solution for your measurement needs. Choose from our benchtop systems, compact floor models, or full-featured laboratory systems. Equipped with powerful photon-counting detectors, our powder diffractometers have extremely fast data collection capabilities while producing highly accurate data. The AXRD® product line brings you years of convenience and value for even the most demanding X-ray diffraction material investigation.

CUSTOM DIFFRACTION

If you need a diffractometer for a highly custom application, we can develop a unique solution for your XRD needs. Our customizable products include powder diffractometers, single-crystal systems, and many more options that can assist with your applications.

LAUE SINGLE-CRYSTAL ORIENTATION

We have a range of options for orienting single crystals. Our cost-effective Laue-COS system is ideal for orienting and cutting crystals in R&D laboratories. Alternatively, our high-speed Laue-HT systems are designed for production-level inspection environments, such as single-crystal turbine-casting facilities.

R-16

X-RAY TUBES

We manufacture a wide selection of high-quality X-ray tubes in house. Our X-ray tube fabrication facility can also create custom designs for XRD, XRF, or imaging.

MEASUREMENT SERVICES

Trust your X-ray diffraction measurement needs to our highly skilled and knowledgeable team. Our accredited laboratories have the highest quality standards and carefully follow all procedures, ensuring accurate data collection. With over 25 dedicated XRD systems, we can accommodate your laboratory and field measurement needs with fast, accurate, and efficient service.

ISO/IEC 17025:2017 Accredited
ITAR Registered
Controlled Goods Registered

R-17

DIVERSITY OF THE C-TERMINAL DOMAINS IN THE TETR FAMILY OF REGULATORS

Agnieszka J. Pietrzyk-Brzezińska[1], Jakub Filipek[2], Katarzyna Chałaśkiewicz[1,2], Aleksandra Kośmider[2], Maciej Nielipiński[1,2], Agnieszka Michalak[2], Maria Bednarkiewicz[2], Mieszko Gosławski-Żeligowski[2], Filip Prucnal[2], Bartosz Sekuła[1]

[1] *Institute of Molecular and Industrial Biotechnology, Lodz University of Technology, ul. Stefanowskiego 2/22, 90-573 Łódź*
[2] *Biotechnology Students Association Ferment, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Lodz University of Technology, Wólczańska 171/173, 90-530 Łódź*

TetR family regulators (TFRs) represent a large family of one-component signal transduction systems present in bacteria. TFRs recognize specific ligands (e.g. antimicrobials or antibiotics) and in response to their presence in the environment, trigger the expression of genes encoding proteins that help bacteria to survive. The overall structure of TFRs is similar, they form homodimers with the shape of the Greek letter "Ω". Each protomer consists of two domains, a conserved N-terminal domain (NTD) interacting with DNA and a more divergent C-terminal domain (CTD) able to bind specific ligands [1, 2].

Currently, there are about 500 structures of TFRs available in the PDB and one-fourth of them represent the structures of TFR-ligand complexes. Our analyses focused on the structural comparison of the TFR CTDs and the ligand-binding cavities (Fig. 1). Additionally, the phylogenetic tree for about half of a million amino acid TFR sequences was calculated and TFRs were divided into 14 subfamilies. Some structural similarities were identified in selected subfamilies [3]. The obtained results contribute to the overall knowledge on TFRs, which are not only important targets for battling multidrug resistance but also good candidates for many biotechnological approaches.

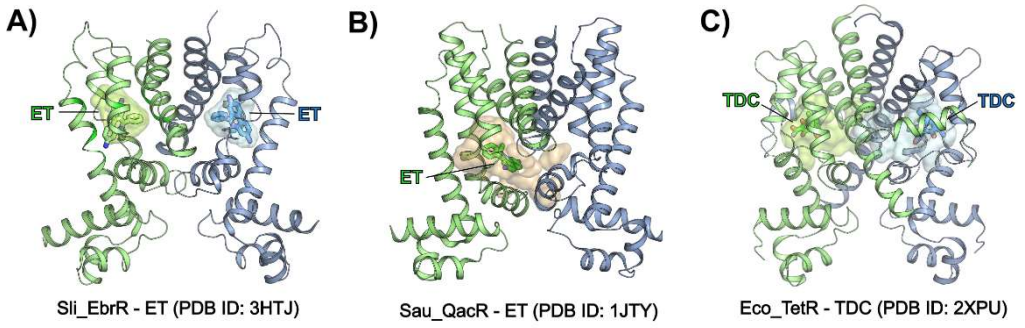


Fig. 1. The TFRs structures of A) *S. lividans* EbrR in complex with ethidium bromide (ET), B) *S. aureus* QacR with ET, and C) *E. coli* TetR with tetracykline (TDC) representing various CTD architectures.

Work supported by National Science Centre (NCN) grant MINIATURA7 DEC-2023/07/X/NZ1/00577

Literature

[1] L. Cuthbertson, J.R. Nodwell, Microbiol. *Mol. Biol. Rev.*, **77** (2013) 440–475.
[2] A.L. Colclough, J. Scadden, J.M.A. Blair, *BMC Genom.*, **20** (2019) 1–12.
[3] J. Filipek, K. Chalaskiewicz, A. Kosmider, M. Nielipinski, A. Michalak, M. Bednarkiewicz, M. Goslawski-Zeligowski, F. Prucnal, B. Sekula, A. J. Pietrzyk-Brzezinska, *J. Struct. Biol.*, **216** (2024) 108071.

R-18

STABILIZATION OF RNA STRUCTURES USING SMALL MOLECULES IN CRYSTALLOGRAPHIC RESEARCH

Martyna Mateja-Pluta, Agnieszka Kiliszek

Institute of Bioorganic Chemistry Polish Academy of Sciences,
Noskowskiego Street 12/14, Poznan

RNA has emerged as a promising therapeutic target against specific neurological disorders such as spinocerebellar ataxia type 31 (SCA31). The SCA31 is caused by expansion of repeat sequence TGGAA/TGGAA, located in the 3' untranslated region (UTR) of the *BEAN1* gene. The mutated gene results in mRNA containing expended sequence motif which contributes to the SCA31 pathogenesis. Recent advancements in understanding the molecular mechanisms underlying SCA31 have opened avenues for the development of small molecule therapeutics targeting the UGGAA/UGGAA repeat sequence. Small molecules offer the potential to modulate the aberrant RNA structure or interfere with the pathogenic RNA-protein interactions associated with SCA31 [1, 2].

The prof. Nakatani research team, have identified promising small molecules using screening assays. They developed naphthyridine derivative molecule, which exhibits robust affinity for G-rich RNA sequences. The naphthyridine carbamate dimer (NCD) binds RNA containing UGGAA/UGGAA motifs and reduce the disease phenotype in *Drosophila* model of SCA31 [3, 4].

In this study, we present the structural analysis of the NCD ligand bound to RNA containing the UGGAA/UGGAA motif. We characterized two crystal structures of RNA-ligand complexes, along with unliganded RNA structure. In the complex models, we observed two NCD molecules bound to the internal loop formed by the UGGAA motif. Furthermore, in one of the complexes the additional binding site of NCD was found. The ligand was located between symmetry-related RNA molecules and helped to form additional interactions in the crystal lattice. This showed that NCD ligand can be used as molecular glue to facilitate the formation of crystals.

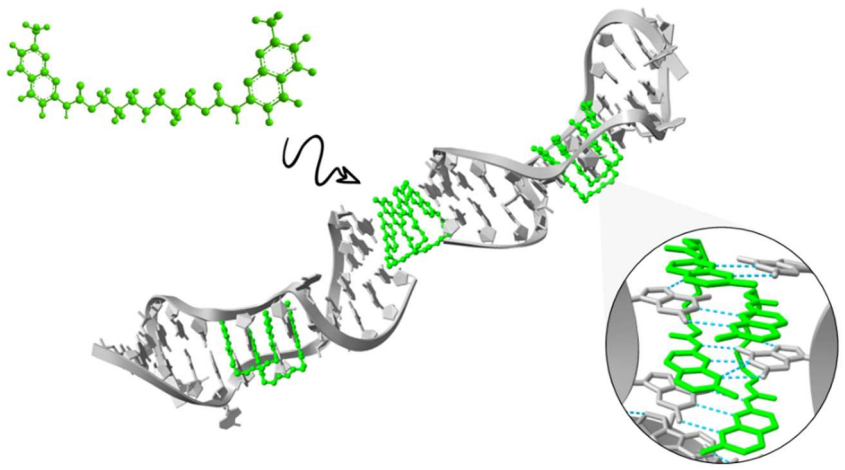


Figure 1. RNA-NCD ligand complex.

R-18

Literature
[1] T. Ishiguro et al., *CFront Neurosci.*, **15** (2021) 648133.
[2] K. Ishikawa. *J Hum. Genet.*, **68** (2023), 153.
[3] T. Shibata et al., *Nat. Commun.*, **12** (2021) 236.
[4] K. Nakatani et al., *Nat. Chem. Biol.*, **1** (2005) 39.

Funding: National Science Centre, Poland; GRANT NO. UMO-2017/26/E/NZ1/00950
National Science Centre, Poland; GRANT NO. UMO-2022/45/B/NZ7/03543

R-19

SELF-ASSEMBLY AND FLEXIBILITY OF PORPHYRIN NANORINGS IN THE SOLID STATE

Wojciech Stawski, Harry L. Anderson

Chemistry Research Laboratory, University of Oxford, 12 Mansfield Road, OX1 3TA, Oxford, United Kingdom

Porphyrin nanorings constitute fascinating, nanometer-sized platforms for exploring electron delocalization processes and limits of aromaticity.[1] Due to the proximity of porphyrins in these systems, they can mimic energy transfer phenomena occurring in plants and purple bacteria.[2] However, little has been known about the way they interact with each other in the solid state, with most of the research being done in solution.

The presentation will demonstrate formation of hexagonal, stacked arrays of butadiyne-linked six-porphyrin nanorings in the form of pseudopolymorphs and fullerene cocrystals, unveiling their unexpected flexibility, as determined using single crystal X-ray crystallography. Molecular weight of **c-P6·T6** (5.8 kDa) compares with small proteins (e.g. insulin) and as such, crystallization and structure determination of such large macrocycles poses several problems at each stage: (a) loss of solvent from large solvent-accessible voids causes loss of crystallinity; (b) large unit cell impacts achievable diffraction intensity and resolution; (c) significant disorder influences the diffraction power of the crystal.

The high porosity and short intermolecular contacts within the formed assemblies point towards possible applications of related species in materials chemistry, potentially constituting light-harvesting frameworks for long-range transfer of electronic excitation.

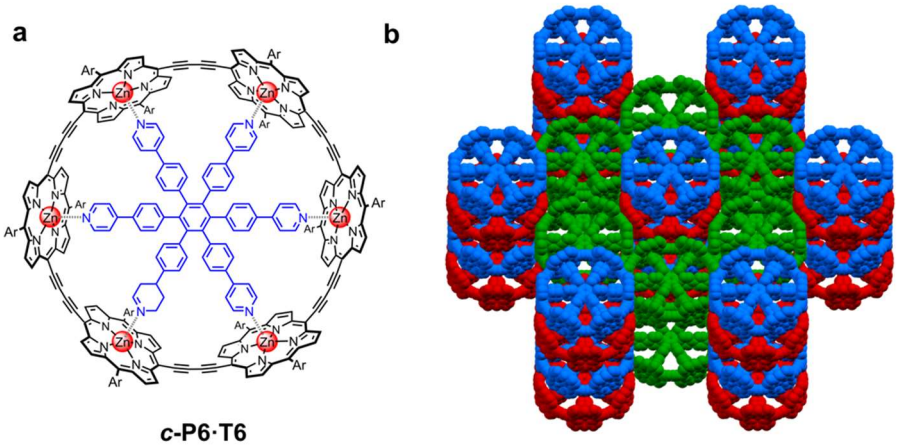


Fig. 1. ChemDraw of the templated six-porphyrin nanoring (**a**), fragment of the crystal structure of the hexagonal polymorph (**b**).

Literature

[1] M. Jirasek, H. L. Anderson, M. D. Peeks, *Acc. Chem. Res.*, **54**(16) (2021) 3241–3251.

[2] H. Gotfredsen et al., *Nat. Chem.*, **14** (2022) 1436–1442.

R-20

(BENZO)THIAZOLE-BASED SOLID-STATE EMISSIVE *N*,*O*-CHELATED BORON DIFLUORIDE COMPLEXES

Mykhaylo A. Potopnyk[1,2], Magdalena Ceborska[3], Roman Luboradzki[4], Stepan Kutsiy[1,5], Dmytro Volyniuk,[6] Juozas V. Grazulevicius[6]

[1] *Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224, Warsaw, Poland; email: potopnyk@gmail.com, mykhaylo.potopnyk@icho.edu.pl*
[2] *Institute of Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, Akademika Kuharya Str. 5, 02000, Kyiv, Ukraine*
[3] *Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Cardinal Stefan Wyszynski University in Warsaw, K. Woycickiego 1/3, 01-938, Warsaw, Poland*
[4] *Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224, Warsaw, Poland*
[5] *Department of Electronic Devices, Lviv Polytechnic National University, pl. Sv. Yura 1, 79000, Lviv, Ukraine*
[6] *Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu pl. 19, LT-50254, Kaunas, Lithuania*

Organic dyes with solid-state emission (SSE) have become a rapidly developing area of material science due to their applications in optoelectronic devices, photonics, and sensors [1, 2]. Systematic studies of solid-state emissive organic materials reveal that SSE is influenced by two important factors: the conformations of the dye molecules and the intermolecular interactions in the solid phase. In this context, boron difluoride complexes are particularly interesting due to the role of fluorine atoms in their molecular packaging [3]. Compared to *N*,*N*-analogs, *N*,*O*-chelated boron difluoride complexes exhibit larger Stokes shift values, which results in reduced self-absorption and increased quantum yields of photoluminescence in the solid state [4].

The presentation will discuss the design, synthesis, crystallographic and photophysical properties of *N*,*O*-chelated boron complexes [5–8]. We elaborated a novel family of such donor-acceptor organic dyes based on 1,3-thiazole and 1,3-benzothiazole building blocks:

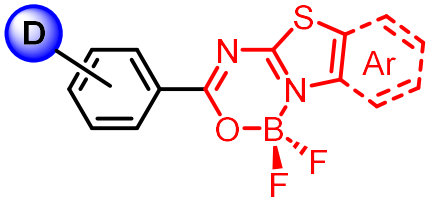


Fig. 1. (Benzo)thiazole-based *N*,*O*-chelated boron difluoride complexes.

The incorporation of these electron-donating heterocyclic unit results in an increase in photoluminescence efficiency. Meanwhile, the presence of fluorine atoms causes the formation of hydrogen bonding intermolecular interaction in the solid state, thereby enhancing the solid-state emission of these dyes.

R-20

The presentation will pay particular attention to materials exhibiting aggregation-induced emission. Additionally, the application of these boron difluoride complexes in organic light-emitting diodes (OLEDs) will also be presented.

Acknowledgement
This research was supported by the "Long-term program of support of the Ukrainian research teams at the Polish Academy of Sciences carried out in collaboration with the U.S. National Academy of Sciences with the financial support of external partners".

Literature

[1] J. Gierschner, J. Shi, B. Milián-Medina, D. Roca-Sanjuán, S. Varghese, S. Y. Park, *Adv. Opt. Mater.*, **9** (2021) 2002251.
[2] S. K. Behera, S. Y. Park, J. Gierschner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60** (2021) 22624–22638.
[3] M. Louis, R. Sethy, J. Kumar, S. Katao, R. Guillot, T. Nakashima, C. Allain, T. Kawai, R. Métivier, *Chem. Sci.*, **10** (2019) 843–847.
[4] D. Frath, J. Massue, G. Ulrich, R. Ziessel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014), 2290–2310.
[5] M. A. Potopnyk, R. Lytvyn, Y. Danyliv, M. Ceborska, O. Bezvikonnyi, D. Volyniuk, J. V. Gražulevičius, *J. Org. Chem.*, **83** (2018) 1095–1105.
[6] M. A. Potopnyk, M. Kravets, R. Luboradzki, D. Volyniuk, V. Sashuk, J. V. Grazulevicius, *Org. Biomol. Chem.*, **19** (2021) 406–415.
[7] M. A. Potopnyk, D. Volyniuk, R. Luboradzki, A. Lazauskas, J. V. Grazulevicius, *Eur. J. Org. Chem.*, **2021** (2021), 2772–2781.
[8] M. A. Potopnyk, J. Mech-Piskorz, G. Angulo, M. Ceborska, R. Luboradzki, E. Andresen, A. Gajek, A. Wiśniewska, U. Resch-Genger, *Chem. Eur. J.*, **30** (2024) e202400004.

R-21

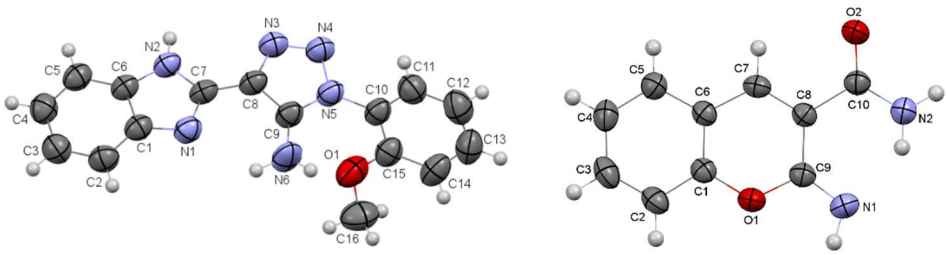
CONCOMITANT POLYMORPHS AS VERY SUITABLE OBJECTS FOR STUDYING OF THE PRINCIPLES OF CRYSTAL FORMATION

Svitlana Shishkina, Anna Shaposhnik, Mariia Shyshkina, Victoriya Dyakonenko

State Scientific Institution, "Institute for Single Crystals" of the National Academy of Sciences of Ukraine, 60 Nauky Ave., Kharkiv, Ukraine

Most functional materials based on organic compounds are used in solid form. As a result, the study of the ability of organic molecules to crystallize into various polymorphs or form solvates, salts and cocrystals acquires not only fundamental but also practical importance. The study of the crystallization conditions of different forms and the relationship between the crystal structure and practical properties is a rather serious task for each individual compound. The phenomenon of polymorphism creates the most problems for the pharmaceutical industry. Obtaining a new crystalline form of an API or a phase transition during the production process can lead to a change in the solubility parameters of the finished product and, as a result, to a change in its effect on the human body. An even more difficult situation for pharmaceutical production arises in the case of crystallization of two or even three crystalline forms of API simultaneously from the same solution.

As a result of polymorphic screening, we discovered the ability of 4-(1*H*-benzo[d]imidazole-2-yl)-1-(2-methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-5-amine (**1**) and 2-imino-2*H*-chromene-3-carboxylic acid amide (**2**) (Fig. 1) to form concomitant polymorphs.



1 **2**

Fig. 1. Molecular structure of of 4-(1*H*-benzo[d]imidazole-2-yl)-1-(2-methoxyphenyl)-1*H*-1,2,3-triazol-5-amine (on the left) and 2-imino-2*H*-chromene-3-carboxylic acid amide (on the right) according to X-ray diffraction study.

Quantum chemical methods were used to explain the formation of these polymorphic structures and predict their stability to external influence. Two concomitant polymorphs of compound **1** differ only by the conformation of molecules which have very close energies according to calculations. These crystal forms have similar sets of intermolecular interactions and can be classified as a columnar-layered packing of the dimeric building units. The lattice energies calculated in a plane wave approximation proved to be extremely close. It can be concluded that the reason for the formation of two concomitant polymorphs of compound **1** is the conformational flexibility of this molecule.

Molecule **2** is conformationally rigid. This compound proved to be crystallized from several solvents as two concomitant polymorphic forms. The monoclinic polymorph crystallized in the first place is formed due to strong N–H···O hydrogen bonds, weak C–H···O and C–H···N(π) hydrogen bonds, and stacking interactions of "head-to-head" type. The triclinic polymorphic form obtained by slow evaporation of the same solution is formed due to only strong intermolecular interactions, N–H···O hydrogen bonds of two types, and stacking interactions of two types. The analysis of pairwise interaction energies showed that the monoclinic structure is columnar while the triclinic one is layered. The calculations in a periodic approximation of their lattice energies confirmed that the monoclinic polymorphic crystals are metastable as compared to the stable triclinic polymorph. Further quantum chemical modeling of possible structure deformations allows us to prove that both concomitant polymorphs cannot be transformed into a new polymorphic form under external factors.

Literature

[1] Svitlana V. Shishkina, Anna M. Shaposhnyk, Victoriya V. Dyakonenko, Mariia O. Shyshkina, Sergiy M. Kovalenko *CrystEngComm*, **26** (2024) 1481.

[2] Svitlana V. Shishkina, Anna M. Shaposhnyk, Irina S. Konovalova, Victoriya V. Dyakonenko, Yevhenii O. Vaksler *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, B**80** (2024) 27.

R-22

APPLICATION OF MECHANOCHEMISTRY IN THE PREPARATION OF NOVEL PRAZIQUANTEL COCRYSTALS: SYNTHETIC APPROACH AND STRUCTURAL ANALYSIS

Mateusz Gołdyn[1,2,*], Vânia André[3,4], M. Teresa Duarte[3], Margarida Susana[3], Clara S. B. Gomes[5]

[1] *Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, Poznań 61-614, Poland*
[2] *Center for Advanced Technology, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 10, Poznań 61-614, Poland*
[3] *Centro de Química Estrutural, Institute of Molecular Sciences, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, Lisboa 1049-001, Portugal*
[4] *Associação do Instituto Superior Técnico para a Investigação e Desenvolvimento (IST-ID), Avenida António José de Almeida, 12, Lisboa 1000-043, Portugal*
[5] *LAQV-REQUIMTE, Department of Chemistry, NOVA School of Science and Technology (NOVA FCT), NOVA University of Lisbon, Caparica 2829-516, Portugal*
**e-mail: mateusz.goldyn@amu.edu.pl*

Praziquantel (PZQ), (*RS*)-2-(cyclohexylcarbonyl)-1,2,3,6,7,11b-hexahydro-4*H*-pyrazino[2,1-a]isoquinolin-4-one (Fig. 1) was developed by Bayer AG and Merck KgaA. This compound is utilized in both human and veterinary medicine as a potent antiparasitic agent for the treatment of parasitic diseases caused by most flukes and tapeworms. Praziquantel is the first-line treatment for schistosomiasis, an infection caused by parasitic flatworms, and is currently the only available market treatment for this condition. Consequently, it has been included in the WHO Model List of Essential Drugs. [1]

Praziquantel is classified as a Biopharmaceutics Classification System (BCS) class II drug [2], due to its low solubility in aqueous media (0.31 ± 0.01 mg/mL in water at 25°C) [3] and high permeability (logP value of 2.3) [4]. To enhance the solubility and dissolution profile of PZQ, several strategies are employed, including the screening of polymorphs [1,5–7], solvates [8], and cocrystals with appropriate coformers [1,9–11]. Cocrystals are defined as single-phase solid materials composed of two or more different molecular components in a stoichiometric ratio, which are also solids under neutral conditions [12]. Due to the absence of ionizable groups in the PZQ molecule, salt formation is not considered. Coformers previously utilized for PZQ cocrystallization include benzoic acid derivatives [10,13], aliphatic dicarboxylic acids [1,14] and flavonols [9].

Five novel praziquantel multicomponent systems with carboxylic acids as coformers (Fig. 1) were synthesized by liquid-assisted grinding using a Retsch MM400-mixer mill. The obtained solids were analyzed by powder X-ray diffraction. Their crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. Among them, there are three cocrystals with 3-hydroxybenzoic (**PZQ·3HBA 1:1**), 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic (**PZQ·BTC 2:1**), and suberic acids (**PZQ·SUB 2:1**), and two cocrystal solvates with trimesic (**PZQ·TRI·H_2O 1:2:2**) and 5-hydroxyisophthalic acids (**PZQ·5HIP·MeCN 1:4:2**). [15]

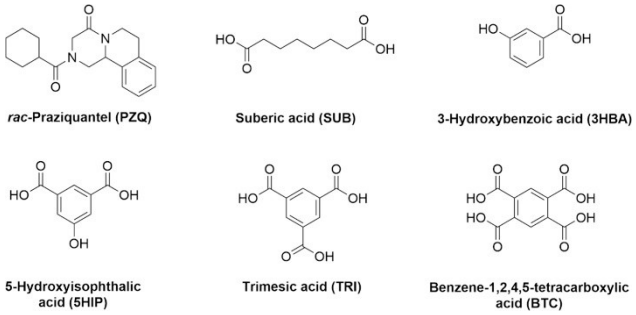


Fig. 1. Structure of *(RS)*-praziquantel and coformers chosen for cocrystallization experiments.

Praziquantel exists in two primary rotational conformers, distinguished by the relative orientation of the carbonyl groups (Fig. 2). Among these, the *anti*-conformer is more prevalent and favored in the solid state than the *syn*-conformer. [1] PZQ carbonyl groups can act as hydrogen bond acceptors. Their participation in the O-H···O hydrogen bonds formation, in which carboxyl and hydroxyl groups in coformer molecules are hydrogen bond donors was observed.

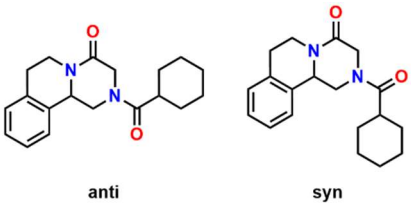


Fig. 2. Two possible rotational conformers of praziquantel.

Literature

[1] J. C. Espinosa-Lara, et al., *Cryst Growth Des*, **13** (2013) 169–185.
[2] G. L. Amidon, et al., *Pharm Res*, **12** (1995) 413–420.
[3] E. D. Costa, et al., *Int J Pharm*, **511** (2016) 983–993.
[4] A. Dömling and K. Khoury, *ChemMedChem*, **5** (2010) 1420–1434.
[5] A. Borrego-Sánchez, et al., *Eur J Pharm Sci*, **92** (2016) 266–275.
[6] D. Zanolla, et al., *Eur J Pharm Biopharm*, **127** (2018) 19–28.
[7] A. Borrego-Sánchez, et al., *J Mol Model*, **23** (2017) 106.
[8] D. Zanolla, et al., *Pharmaceutics*, **13** (2021) 1606.
[9] D. Yang, et al., *Cryst Growth Des*, **21** (2021) 2292–2300.
[10] Q. Liu, et al., *Cryst Growth Des*, **21** (2021) 6321–6331.
[11] C. Rodríguez-Ruiz, et al., *Cryst Growth Des*, **22** (2022) 6023–6038.
[12] E. Grothe, et al., *Cryst Growth Des*, **16** (2016) 3237–3243.
[13] J.-J. Devogelaer, et al., *Cryst Growth Des*, **21** (2021) 3428–3437.
[14] O. Sánchez-Guadarrama, et al., *Cryst Growth Des*, **16** (2016) 307–314.
[15] M. Mureşan-Pop, et al., *Cryst Growth Des*, **24** (2024) 4668–4681.

Acknowledgments

The authors acknowledge Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT, Portugal) (projects UIDB/00100/2020 (DOI 10.54499/UIDB/00100/2020), UIDP/00100/2020 (DOI 10.54499/UIDP/00100/2020), LA/P/0056/2020 (DOI 10.54499/LA/P/0056/2020), UIDB/50006/2020 (DOI 10.54499/UIDB/50006/2020), UIDP/50006/2020 (DOI 10.54499/UIDP/50006/2020), LA/P/0008/2020 LA/P/0008/2020 (DOI 10.54499/LA/P/0008/2020), PTDC/QUI-OUT/30988/2017, and PTDC/QUI-QFI/29527/2017 and contract CEECIND/00283/2018 (DOI 10.54499/CEECIND/00283/2018/CP1572/CT0004)) and FEDER, Portugal 2020, and Lisboa 2020 for funding (project LISBOA-01-0145-FEDER-030988). Financial support is also acknowledged from the grant POWR.03.02.00-00-I026/16 co-financed by the European Union through the European Social Fund under the Operational Program Knowledge Education Development and from the National Science Centre (grant PRELUDIUM 20 no. 2021/41/N/ST5/00503). This work is a contribution to the COST Action CA18112-Mechanochemistry for Sustainable Industry.

R-23

THE EVOLUTION OF NANOCRYSTALLINE CATALYST SURFACE STRUCTURE UNDER REACTION CONDITIONS – AN IN-SITU DIFFRACTION STUDY

Maciej Zieliński[1,2], Zbigniew Kaszkur[2], Wojciech Juszczyk[2]

[1] *Centrum Doskonałości NOMATEN, Narodowe Centrum Badań Jądrowych, ul. A. Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk*
[2] *Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa*

We took under investigation the CO oxidation reaction on a gold supported on cerium (IV) oxide (also: ceria) catalyst – Au/CeO_2. As the size of crystals decreases, the ratio of their surface atoms number to the number of bulk atoms becomes high enough to enble the powder diffraction pattern to be sensitive to a changing surface structure. With means of:

- Powder/Polycrystalline X-Ray Diffraction (PXRD);
- coupled with Mass Spectrometry (MS);
- and, additionally, supported by the evidence from Temperature-Programmed Reduction (TPR) measurements and Transmission Electron Microscopy (TEM),

we observed that:

- the Apparent Lattice Parameter (ALP) CeO_2 increases markedly under H_2 and CO atmospheres comparing to pure He (see the left plot in Fig. 1);
- the intensities of gold (Au) diffraction peaks rise, too (see the right plot in Fig. 1).
- the background pattern evolves due to chemisorption phenomena.

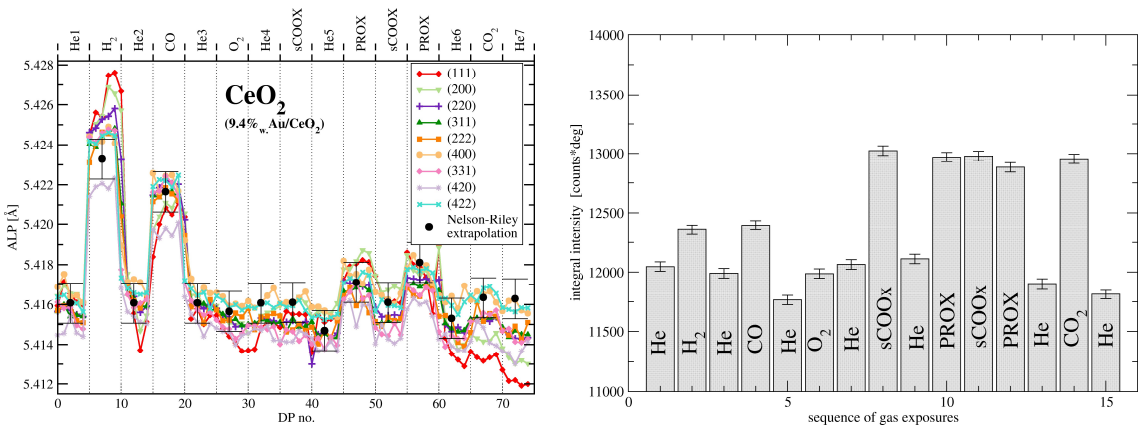


Fig. 1. Apparent lattice parameter (ALP) as derived from a number of ceria peaks of the catalyst (left plot) and a summary of the Au 111 peak intensity changes during the experimental sequence (right plot). Error bars show statistical error.

The gathered evidence pointed to [1]:

- a multiply twinned nature of gold nanocrystals;
- high mobility of Au atoms enabling transport phenomena of Au atoms to the surface of ceria while varying the amount of Au in the crystalline form;

- adsorption-driven temporary (i.e. reversible) change of the Ce^{3+} ions concentration and distribution within a CeO_{2-x} particle upon its interaction with reductive molecules, namely H_2 and CO;
- no likelihood of ceria lattice oxygen being exchanged with the gas atmosphere at any stage of the CO oxidation reaction mechanism.

Our work [1] has shown the feasibility of structural interpretation of different contributions to the multi-phase powder diffraction pattern during a complex physicochemical process, including effects of physi-, chemisorption and crystal lattice rearrangement. Hence, phenomena accompanying heterogeneous catalytic reactions can be studied by in-situ/operando PXRD even if no bulk phase transition is involved [1-4].

References

[1] M. Zielinski, Z. Kaszkur, W. Juszczyk, J. Sobczak, *Sci. Rep.*, **13** (2023) 1469.
[2] I. Smirnov, Z. Kaszkur, A. Hoell, *Nanoscale*, **15** (2023) 8633.
[3] Z. Kaszkur, M. Zielinski, W. Juszczyk, *J. Appl. Crystallogr.*, **50** (2017) 585.
[4] M. Zielinski, "Structure dynamics of heterogeneous catalysts based on nanocrystalline gold in oxidation-reduction (REDOX) reactions", *Phd thesis*, Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences (2019), https://rcin.org.pl/dlibra/publication/edition/81875?id=81875.

R-24

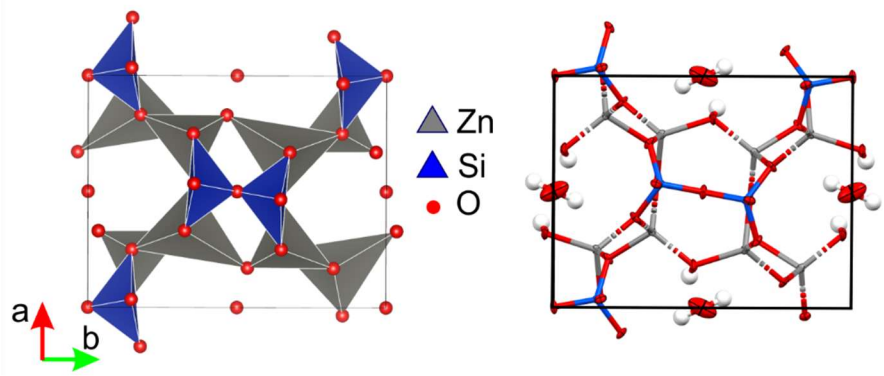
HEMIMORFIT – PRZEMIANA FAZOWA DO STRUKTURY MODULOWANEJ POD WYSOKIM CIŚNIENIEM

Roman Gajda[1], Tomasz Poręba[2], Jan Parafiniuk[3], Mohamed Mezouar[2], Krzysztof Woźniak[1]

[1] Biological and Chemical Research Centre, Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, Warszawa, 02-089, Poland
[2] European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble 38000, France
[3] Institute of Geochemistry, Mineralogy and Petrology, Department of Geology, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 93, Warszawa, 02-089, Poland

Pierwsza struktura krystalograficzna hemimorfitu, $Zn_4Si_2O_7(OH)_2xH_2O$, zdeponowana w nieorganicznej bazie danych ICSD pochodzi z roku 1932 [1]. W temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym hemimorfit krystalizuje wukładzie rombowym w grupie przestrzennej Imm2. Podstawowe elementy struktury to tetraedry SiO_4 oraz ZnO_4 (Rys. 1), a także nieuporządkowane cząsteczki wody. Badania struktury pod ciśnieniem ujawniły, że pomiędzy 2.44 GPa a 3.17 GPa zachodzi przemiana fazowa do grupy przestrzennej Pnn2 [2]. Inne badania stwierdzały, że struktura po przemianie jest struktura modulowaną [3].

Dokonaliśmy pomiarów monokrystalicznych hemimorfitu pod wysokim ciśnieniem na trzech stacjach synchrotronowych (ESRF, PetraIII, Elettra). Wysokorozdzielcze dane potwierdziły, że przejście fazowe jest do fazy modulowanej niewspółmiernie, charakteryzującej się bardzo małą wartością wektora modulacji q. Określiliśmy na czym polega mechanizm tej modulacji. Ponadto, do przemiany fazowej dochodzi w nieco niższym ciśnieniu niż do tej pory podawała literatura. Refleksy satelitarne, towarzyszące strukturze modulowanej pojawiają się wzdłuż kierunku/osi Y(***b***), dlatego grupa przestrzenna stosowna dla uwzględnienia modulacji w rozwiązaniu to Pnn2(0b0)000. Refleksy satelitarne są bardzo subtelne i ich obecność jest wyraźnie widoczne jedynie w danych zebranych na niektórych stacjach synchrotronowych. Praca powstała dzięki wsparciu finansowemu z grantu NCN 2019/33/B/ST10/02671, „Przejścia fazowe w minerałach indukowane ciśnieniem i badane za pomocą eksperymentalnych rozkładów gęstości elektronowej - studium wykonalności.”



Rys. 1. Komórka elementarna hemimorfitu. Po lewej- przedstawiona z użyciem wielościanów koordynacyjnych. Po prawej – z zastosowaniem elipsoid drgań termicznych.

R-24

Literatura

[1] T. Ito, J. West, *Z. Kristall.*, **83** (1932) 1–8.
[2] Y. V. Seryotkin, V. V. Bakakin, *Phys. Chem. Miner.*, **38** (2011) 679–684.
[3] K. Kamoto, T. K. Uribayashi, T. N. Agase, *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **116** (2021) 251–262

R-25

TRACING THE MECHANISM OF HYDROGEN-BOND SYMMETRIZATION IN NATROCHALCITE UNDER HIGH PRESSURE BY EXPERIMENTAL CHARGE DENSITY REDISTRIBUTIONS

Piotr Rejnhardt[1], Roman Gajda[1], Jan Parafiniuk[2], Tomasz Poręba[3], Mohamed Mezouar[3], Przemysław Dera[4], Krzysztof Woźniak[1]

[1] Biological and Chemical Research Centre, Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa, Poland
[2] Department of Geochemistry, Mineralogy and Petrology, Faculty of Geology, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 93, 02-089, Warszawa, Poland
[3] ID27 High Pressure Beamline, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 71 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France
[4] Hawai'i Institute of Geophysics and Planetology, Université d'hawaï à mānoa, 1680 East-West Road, Honolulu, HI 96822, USA

Natrochalcite is a rare mineral and it can be only found in Chile, USA and Italy[1]. It crystallizes in the monoclinic space group *C*2/m and it has usually emerald green color. Natrochalcite gained importance in recent years as an anode material for lithium – ion batteries used in powering consumer electronics and vehicles[2]. What is more important, natrochalcite – type compounds have very rare $H_3O_2^-$ unit forming the shortest low – barrier hydrogen bond (HB) reported so far in hydrogen – bearing solids (O···O distance = 2.445 Å)[3]. Previous single crystal neutron diffraction experiment showed, that hydrogen between two oxygen atoms is split into two positions with a half occupancy at atmospheric conditions[4]. To the best of our knowledge there are only few experimental works about behavior of strong hydrogen bonds at high pressure conditions and all of them are for powder samples. Here, we present for the first time the mechanism of HB symmetrization which leads to a new phase of natrochalcite mineral using distributions of experimental electron density obtain by multipole refinement of a very high resolution (d = 0.32 Å) single crystal X-ray diffraction data at different pressure conditions. The data was collected at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) using high pressure ID27 beamline.

The collected data revealed that HB symmetrization for natrochalcite mineral occurs between 1.08 GPa and 1.57 GPa and shows that the low – barrier HB –> single – well HB transition is the first-ordered one (Fig. 1a). The symmetrization starts when the range of donor – acceptor distance O(4)···O(4) is *ca.* 2.440(1) Å. This is in an excellent agreement with previous work by T. Meier *et al*[5] who showed, using in situ ^{1}H-NMR experiments in DAC, that an average critical O···O distance when maximum in hydrogen mobility occurs, is 2.443(1) Å. Our results showed, that the process of HB symmetrization leads to a big decrease in O···O distance (Fig. 1b). Calculated 3D maps of Laplacian of the experimental electron density (red contours are regions of charge concentration and blue contours are regions of charge depletion) show a significant deformation of the valence electron density of O(4) atom participating in the HB symmetrization at 1.08 GPa (Fig. 1c). This is connected with aforementioned decrease of O···O distance which squeezes of oxygen atoms. What is more, on the same map we

observe appearance of depletion region (blue contour) on disordered hydrogen atoms at 1.08 GPa. This leads to an attractive interaction, which assists the proton transfer through the short H-bond and the number of tunneling protons increase just before the symmetrization (Fig 1c). The topological analysis of the bond critical points (BCP) for the short H-bond revealed, that after symmetrization, the Laplacian of electron density at BCP has a negative value, what means that symmetric H-bond has a covalent character. This is visible on the 3D electron density deformation maps (blue and red colours indicate positive and negative regions of electron density, respectively) after the phase transition at 1.57 GPa. Bonding densities (blue regions) between oxygen atoms and hydrogen are directed along the symmetric hydrogen bond. At higher pressures, bonding densities are getting closer to hydrogen atom and at 3.65 GPa one it is possible to observe charge transfer across the symmetric hydrogen bond.

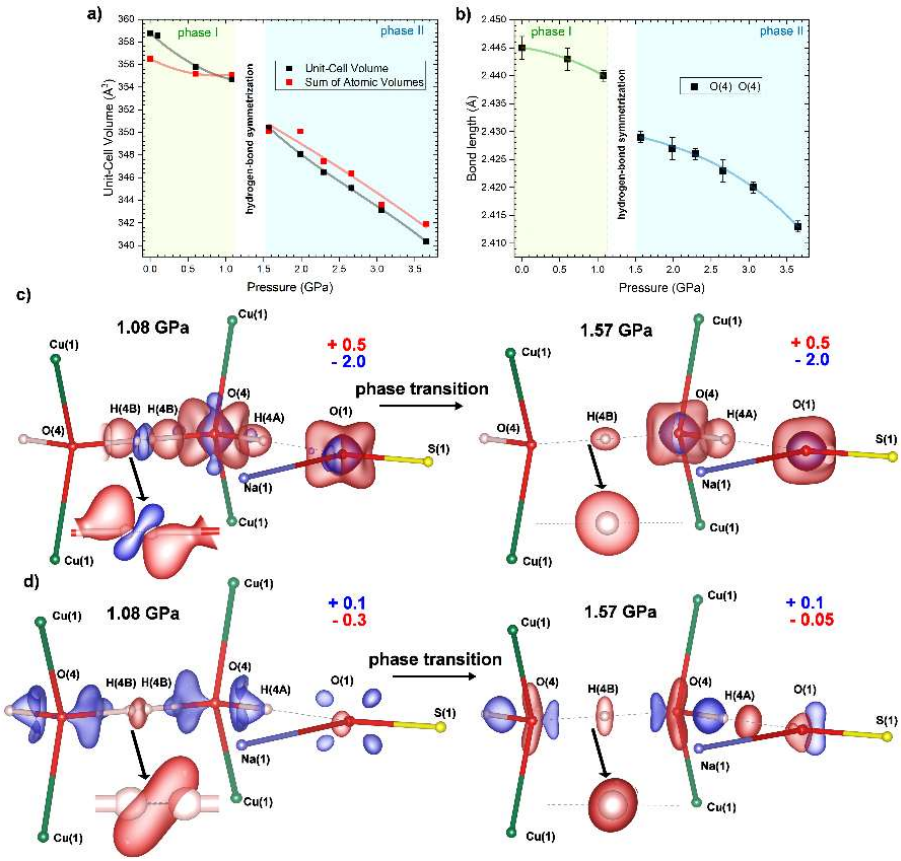


Fig.1. Unit-cell volume as a function of pressure (a), distance between oxygen atoms O(4)···O(4) as a function of pressure (b), calculated 3D maps of Laplacian of the experimental electron density (c), calculated 3D electron density deformation maps (d).

References

[1] Powder Pattern: Chuquicamata, X.-R. & Chile. ICDD 19-1189. 2.797 (10). **6**, (2001).
[2] Z. Liu, H. Zhou, S. S. Ang, J. J. Zhang,. *Electrochim Acta*, **211** 619–626 (2016).
[3] R. Krickl, M. Wildner, *European Journal of Mineralogy*, **19** (2007) 805–816.
[4] G. Chevrier, G. Giester, J. Zemann,. *Zeitschrift fUr Kristallographie*, **206** (1993) 7–14.
[5] Meier, T. *et al.*, *Nature Communications*, **13** (2022) 1–8.

Support for this work, provided by the National Science Centre, Poland (OPUS grant No. UMO-2019/33/B/ST10/02671 awarded to KW), is gratefully acknowledged. The grant title:"Phase transitions in minerals induced by pressure and studied by experimental electron densities".

R-26

CO_2 BINDING SITES AND TEMPERATURE-INDUCED STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN CALF-20 METAL-ORGANIC FRAMEWORK

Joanna Drwęska, Filip Formalik, Kornel Roztocki, Randall Q. Snurr, Leonard J. Barbour, Agnieszka Janiak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

Calgary Framework 20 (CALF-20) is a readily obtained and reproducible zinc-based metal-organic framework that exhibits excellent durability in the CO_2 sorption process [1]. In our study, we monitored this process at atomic resolution using *in situ* single-crystal X-ray diffraction under controlled gas pressure. The experiment revealed a small expansion of the framework along the [010] direction and a contraction in the [001] direction during gas sorption. This also allowed us to determine the real position of carbon dioxide in the framework.

Recent reports on CALF-20 suggest its susceptibility to humidity [2] and pressure-induced phase transformations [3]. In addition to these factors, we found proper conditions for a temperature-induced single-crystal-to-single-crystal transition of the initial phase α-CALF-20 into γ-CALF-20 assisted by solvent included in the channels. This transformation reduces the porosity within the 3-D CALF-20 framework.

During the phase transformation, we were able to capture a transient phase of CALF-20 called τ-CALF-20. Interestingly, its calculated powder pattern correlates perfectly with that of the previously reported β-CALF-20 [2]. However, the crystal structure determined by SC-XRD experiment differs significantly from the structure based on the powder data described in the literature.

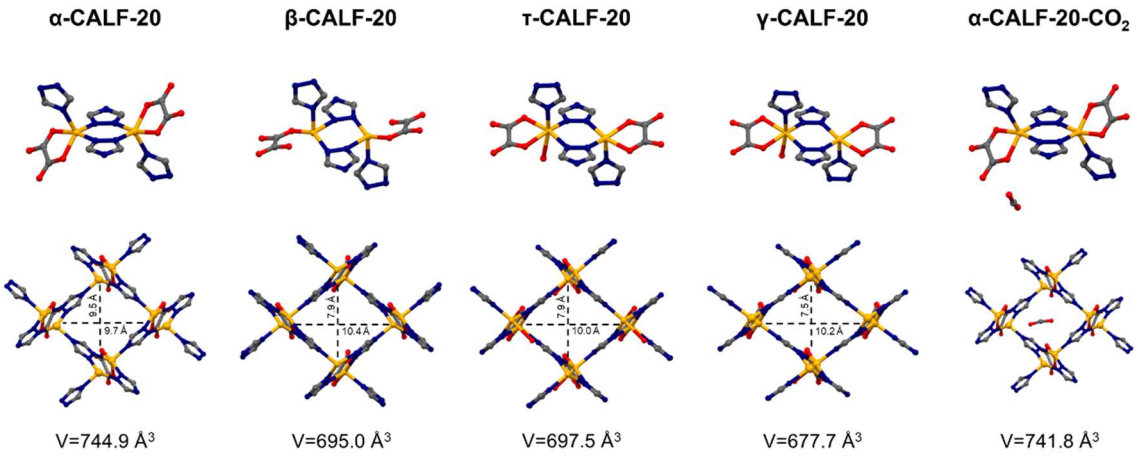


Fig. 1. A structural comparison of all known CALF-20 phases.

Theoretical analysis of CALF-20 has proven that the presence of water molecules is crucial in stabilizing the structure, leading to its exceptional stability. Nevertheless, under anhydrous conditions, the energetically favourable phase is α-CALF-20,

as supported by experimental data. Furthermore, a contracted phase is predicted to exist only at extremely low temperatures.

References

[1] J.-B. Lin et al., *Science*, **374** (2021) 1464.
[2] Z. Chen *et al.*, *ACS Mater. Lett.*, **5** (2023) 2942.
[3] D. Fan *et al.*, *Nat. Commun.*, **15** (2024) 3251.

R-27

DETERMINING THE STRUCTURE OF ORGANIC MOLECULES USING HIGH-RESOLUTION ELECTRON DIFFRACTION DATA FROM MICROCRYSTALS: INSIGHT FROM CHARGE DENSITY ANALYSIS

Anil Kumar*, Paulina Maria Dominiak

Biological and Chemical Research Centre, Faculty of Chemistry, University of Warsaw, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Poland

**e-mail: a.kumar3@uw.edu.pl*

The technique of electron diffraction, often referred to as 3D ED or MicroED, has demonstrated potential in the determination of the structures of organic molecules, inorganic compounds, MOFs, peptides and proteins[1,2]. Electron diffraction's unique potential to measure nano-sized crystals enables the characterization of solid compounds complementary to single-crystal X-ray, neutron and powder diffraction techniques[3,4]. Moreover, electron diffraction can also provide high-resolution high- quality data, but charge density analysis of that data is still very challenging. On the other hand, the field of charge density analysis on X-ray diffraction data is well-established.

Here, we present MicroED sample preparation, high-resolution data collection and a comparison of independent atom model (IAM) and transferable aspherical atom model (TAAM) kinematical refinement against experimental and simulated data. TAAM refinement on both experimental and simulated data clearly improves model fitting statistics (R-factors, residual electrostatic potential) compared to IAM refinement. Further, we compared geometrical parameters and atomic displacement parameters (ADPs) resulting from the experimental refinements with the simulated refinements, the periodic DFT calculations and published X-ray and neutron crystal structures. The experimental 3D ED data provided more accurate hydrogen atom positions than IAM refinements on X-ray diffraction data.

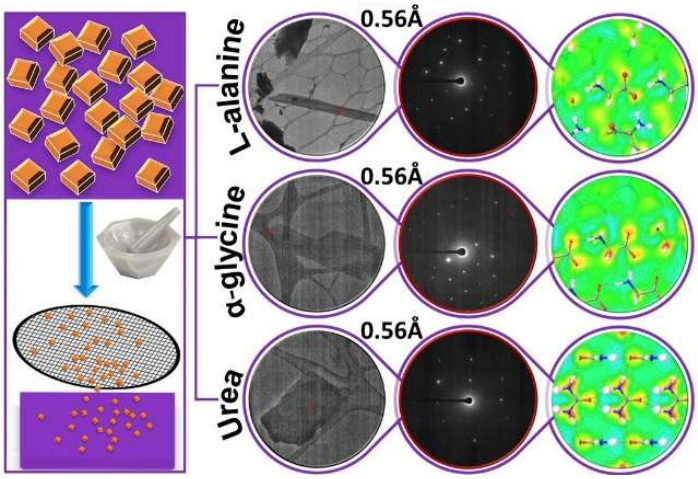


Fig. 1. Schematic overview of a typical workflow involved in MicroED.

Further, we performed the dynamical refinement on some organic molecules and dynamical refinement improved the structure quality in terms of R-factor, ADPs etc. Moreover, we also performed the charge density analysis on simulated electron and X-ray diffraction data. We computed both simulated electron and X-ray diffraction structure factors for a number of organic crystals using periodic DFT approach. Next, we developed proper strategy for the multipole model refinement for these organic crystals. Finally, we examined the resulting charge density models. It appeared that the charge density models derived from electron diffraction significantly differ from that obtained from X-ray diffraction. In particular, the models have different atomic charges, expansion-contraction parameters, populations of higher multipoles, deformation densities, electrostatic potentials, and topological properties.

Literature

[1] C. G. Jones, M. W. Martynowycz, J. Hattne, T. J. Fulton, B. M. Stoltz, J. A. Rodriguez, H. M. Nelson, T. Gonen, *ACS Cent. Sci.*, **4** (2018) 1587–1592.
[2] E. Mugnaioli, A. E. Lanza, G. Bortolozzi, L. Righi, M. Merlini, V. Cappello, L. Marini, A. Athanassiou, M. Gemmi, *ACS Cent. Sci.*, **6** (2020) 1578–1586.
[3] M. Gemmi, E. Mugnaioli, T. E. Gorelik, U. Kolb, L. Palatinus, P. Boullay, S. Hovmöller, J. P. Abrahams, *ACS Cent. Sci.*, **5** (2019) 1315–1329.
[4] T. Gruene, E. Mugnaioli, *Chem. Rev.*, **121** (2021) 11823–11834.

The National Science Center, Poland, provided the funding for the research presented in this work under the grant 2020/39/I/ST4/02904. Acknowledgment is also extended to the Polish high-performance computing infrastructure PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH, WCSS) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2022/015468.

R-28

EXTENDED DEFECTS IN SELECTED $CA_9RE(VO_4)_7$, $REVO_4$ AND $CA_3RE_2(BO_3)_4$ SINGLE-CRYSTALS (RE = RARE EARTH METAL CATION)

Adrian Sulich[1], Jaroslaw Z. Domagala[1], Alexey Shekhovtsov[2], M.B.Kosmyna[2], Marek Berkowski[1], Wojciech Paszkowicz[1]

[1] Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Aleja Lotnikow 32/46, PL 02 668 Warsaw, Poland
[2] Institute for Single Crystals, NASU, Nauki Ave. 60, 61001 Kharkov, Ukraine

The presentation is devoted to the study of extended defects in single-crystals from the following families: $Ca_9RE(VO_4)_7$, $REVO_4$ and $Ca_3RE_2(BO_3)_4$, intended especially for applications as optic or piezoelectric materials [1-6], therefore characterization of their crystallographic quality is crucial.

Investigation was done by means of high-resolution diffraction technique using the Philips X'Pert MRD apparatus, emitting radiation with a wavelength of 1.5406 Å. The maps of diffraction curves distribution were recorded as a function of the place on the surface of the characterized single crystals in order to obtain an image of the differential spatial distribution of the micromosaics and the deviations of the lattice parameters *c* or *a* from the average values.

Micromosaics, crystal blocks and curvature of crystallographic planes were analyzed in all samples, as well as inhomogeneity of chemical composition, observed in some of them. Despite the presence of the mentioned defects, the studied single-crystals have a quality comparable to other materials of similar type described in the literature. Average full width at half maximum values of the so-called rocking curves are in the range of 30-144″, and the average values of the radius of curvature of the crystallographic planes are in the range of 7-48 m. Differences in interplanar distances $\Delta d/d$ measured along selected directions on the sample surface are generally in the range of 0.01-0.03%. The best set of samples was from the $Ca_3RE_2(BO_3)_4$ family.

Literature

[1] Z.B. Pan et al., *Appl. Phys. B*, **106** (2012) 197.
[2] F. Yu et al., *Crystals* **4** (2014) 241.
[3] L. V. Gudzenko et al., *Crystals*, **7** (2017) 88.
[4] Z. Pan et al., in: Laser Congress 2021 (ASSL,LAC), (Optica Publishing Group) (2021), paper ATh1A.7, https://doi.org/10.1364/ASSL.2021.ATh1A.7.
[5] M. Li and L. Ji-Guang, *CrystEngComm*, **24**(27) (2022) 4841–4852.
[6] S. Liu et al., *Inorganic Chemistry Frontiers*, **11**(8) (2024) 2384–2391.

R-29

CRYSTALLOGRAPHIC TEM STUDIES ON NBN PHASES FOR METAL-BASED TRANSISTORS

Anna Kaleta[1,4,*], Antoine Pedeches[2], Helene Rotella[2], Marie-Pierre Chauvat[1], Magali Morales[1], Sylvian L. Delage[3], Nicolas Delpuech[3], Nicolas Michel[3], Slawomir Kret[4], Piotr Dluzewski[4], Fabrice Semond[2], Pierre Ruterana[1]

[1] *CIMAP, UMR 6252 CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, Caen, France*
[2] *Université Côte d'Azur, CNRS CRHEA, rue Bernard Grégory, SophiaAntipolis, France*
[3] *III-V Lab, Palaiseau, France*
[4] *Institute of Physics Polish Academy of Sciences, al. Lotnikow 32/46, Warsaw, Poland*

Niobium nitride (NbN) has gained significant attention for its superconducting properties [1]. Recent focus includes the growth of high-quality crystalline NbN through molecular beam epitaxy (MBE) [2], which allows tuning its composition and structure for desired physical properties (i.e. conductivity). Notably, combining III-N materials with Nb_xN_y offers prospects for hybrid semiconductor/(superconductor or metal) structures [3] for advanced components such as metal-based transistors.

This report presents the results of our recent investigations in growth of high-quality Nb_xN_y/III-N heterostructures, synthesized via NH_3 MBE, encompassing cubic δ-NbN, hexagonal ε-NbN, and hexagonal β-Nb_2N phases (Fig. 1a). Our focus lies on a systematic transmission electron microscopy (TEM) studies of NbN phases, determining their local crystal structures and epitaxial relationship to III-N material. Of particular scientific interest is the exploration of the annealing-induced crystallographic phase transformation from δ-NbN (Fig. 1b) to β-Nb_2N (Fig. 1c), revealing the trigonal symmetry and ordered N vacancies within β-Nb_2N.

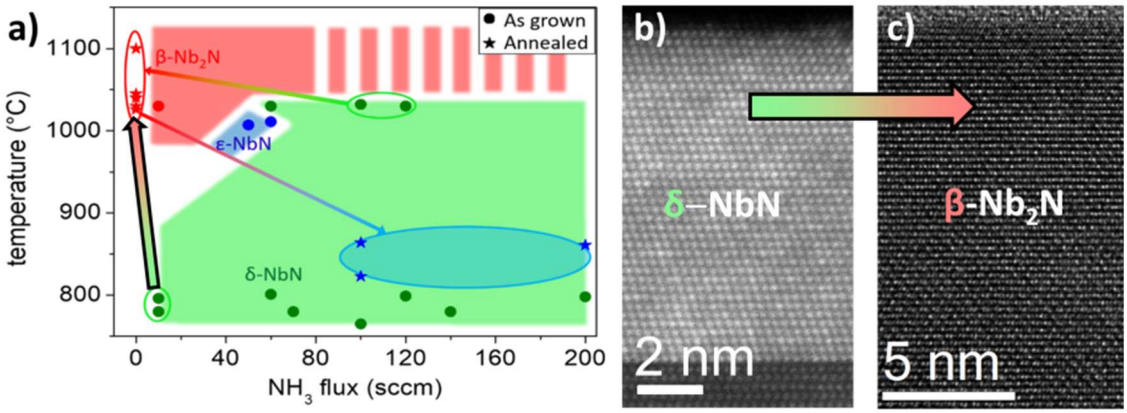


Fig.1. a) Experimental phase diagram for Nb_xN_y/AlN thin films grown by NH3-MBE. b) HR-STEM image of δ-NbN/AlN heterostructure. c) HR-TEM of β-Nb_2N obtained after δ-NbN annealing.

References

[1] N. Terao, J. Less, *Common Met.*, **23** (1971) 159–169.
[2] J. Wright, et al., *Phys. Rev. Mater.*, **5** (2021) 1–8.
[3] J. Wright, et al., *APL Mater.*, **10** (2022).

R-30

TEMPERATURE-INDUCED PHENOMENA IN THE AL_2O_3 ANTICORROSION COATING OF STEEL FOR LEAD-COOLED NUCLEAR REACTORS

Maciej Zielinski[1], Agata Zaborowska[1], Ryszard Diduszko[1], Fabio Di Fonzo[2,3], Lukasz Kurpaska[1]

[1] *NOMATEN Centre for Excellence, National Centre for Nuclear Research, A.Soltana 7, 05-400 Otwock-Świerk*
[2] *Center for Nano Science and Technology @PoliMi, Istituto Italiano di Tecnologia, Via Giovanni Pascoli 70/3, 20133, Milano, Italy*
[3] *X-nano S.r.l, Via Rubattino 81, 20134 Milano, Italy*

The amorphous aluminium oxide (Al_2O_3) shows significant potential to be used as a light, high-strength, and damage-tolerant engineering material in the new advanced nuclear energy systems such as power plants based on the generation IV nuclear reactors. The PLD-grown (Pulsed Lased Deposition) thin amorphous alumina coatings of stainless steel [1, 2] are dedicated to the Lead-Cooled Fast Reactors (LFR) and are the main candidate for the fuel cladding that will be operated at 550ºC (or up to 600°C in hot spots) [3]. In contrast to available metallic materials such as chromia forming austenitic stainless steels (e.g. 316L, 15-15 Ti) or ferritic-martensitic (F-M) steels (e.g. T91), the advantage of alumina is its corrosion resistance against the liquid lead or lead-bismuth eutectic (LBE) at temperatures above 500°C [4-7].

In case of LOCA (Loss of Coolant Accident), the local spot temperature may exceed the typical operation temperature of the reactor, hence we have performed investigation of the dynamic processes occurring above 650°C. In brief, thermally activated crystallization is observed at 700 °C only after about 15-17 hours and continues for another 6-8 hours. Intermediate phases are present up to 950 °C, while above this temperature, exclusively the thermodynamically stable α-Al_2O_3 is observed.

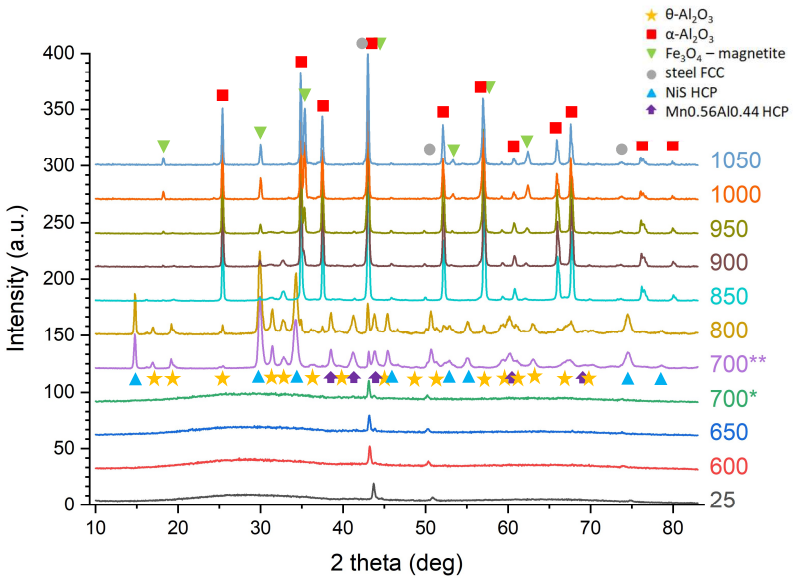


Fig. 1. The DPs at equilibrium or before(*) and after (**) a phase transition at the studied temperatures.

Acquisition of GID (fixed Grazing Incidence angle ω) and specular reflection (with the scattering vector always normal to the specimen's surface) diffraction patterns (DPs) has been performed *in-situ* under ambient air at temperatures ranging up to 1050°C (see Fig. 1). The dwell time at each temperature has not been shorter than 18 hours.

The alumina layer maintains its amorphous character until 650°C (inclusive) and no cracks can be spotted. Then, after several hours spent at 700°C, the low-symmetry Al_2O_3 phase, usually labelled θ, has crystallised. Additionally, 2 other phases have been identified after careful separation, selection and grouping of diffraction peaks, whose indexing reveals hexagonal symmetry. As these phases seem to appear at the alumina-steel interface, they correspond with the compounds that consist of the elements being dopants of the steel (see Fig. 1). Further rise of the temperature causes the alumina to turn to thermodynamically stable corundum and the steel substrate markedly oxidises while other intermediate phases decompose completely.

The amorphous phase thermal stability and mechanical properties (see [1]) of the PLD-grown thin alumina coating of stainless steel prove its capabilities at the operating conditions of the LFR reactor. Our investigation of the coating behaviour at extreme temperatures provide additional data for safety evaluation during development of this branch of gen. IV reactors.

References

[1] A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, M. Zieliński, Q. Xu, E. Wyszkowska, J. O'Connell, J.H. Neethling, F. Di Fonzo, M. Frelek-Kozak, S. Papanikolaou, R. Diduszko, J. Jagielski, *Acta Mater*, "High-temperature behavior of amorphous alumina coatings: Insights from *in-situ* nanoindentation and X-ray diffraction studies", under review.
[2] A. Zaborowska, Ł. Kurpaska, E. Wyszkowska, M. Clozel, M. Vanazzi, F. Di Fonzo, M. Turek, *Surf. Coatings Technol.*, **386** (2020) 125491.
[3] A. Alemberti, M. Caramello, M. Frignani, G. Grasso, F. Merli, G. Morresi, M. Tarantino, *Nucl. Eng. Des.*, **370** (2020) 110884.
[4] J. Ejenstam, P. Szakálos, *J. Nucl. Mater.*, **461** (2015) 164.
[5] A. Weisenburger, A. Heinzel, G. Müller, H. Muscher, A. Rousanov, *J. Nucl. Mater.*, **376** (2008) 274.
[6] I. P. Serre, J. B. Vogt, *Eng. Fail. Anal.*, **139** (2022) 106443.
[7] F.G. Ferré, A. Mairov, D. Iadicicco, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, L. Beck, K. Sridharan, M.G. Beghi, F. Di Fonzo, *Corros. Sci.*, **124** (2017) 80–92.

R-31

PÓŁILOŚCIOWA ANALIZA PROSZKOWEJ DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ

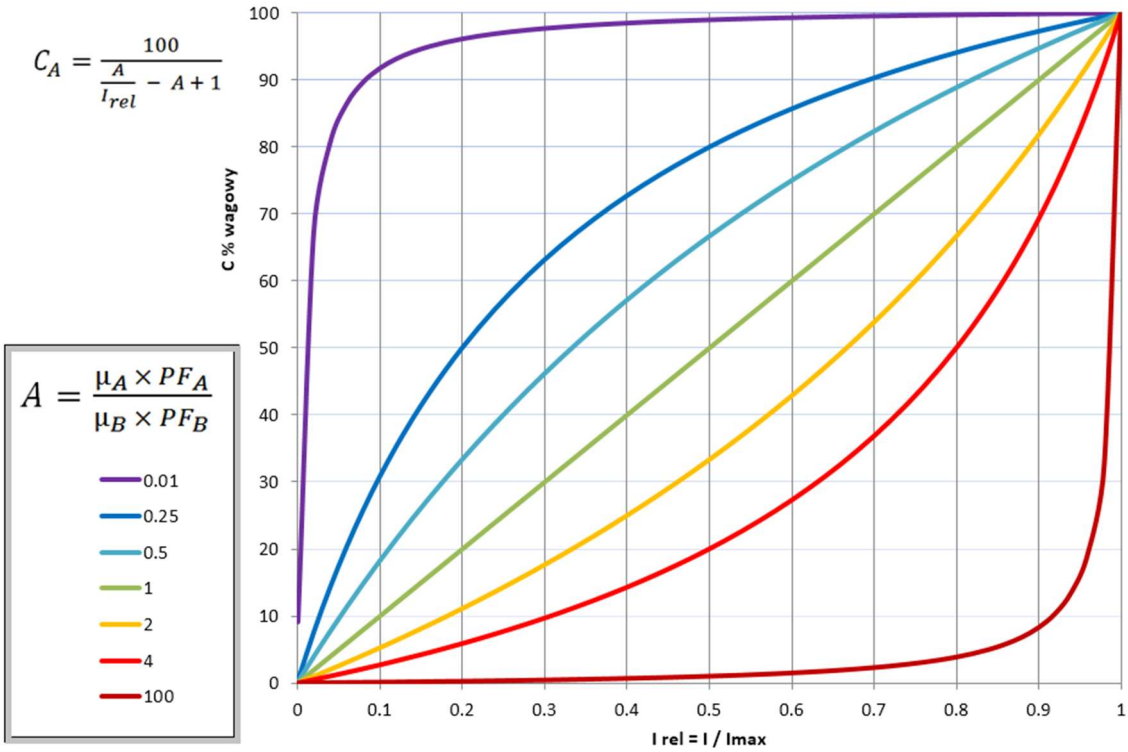
Armand Budzianowski[1], Karolina Pioruńska-Sędłak[2], Magdalena Popławska[2], Jan K. Maurin[2], Agata Błażewicz[2]

[1] *Narodowe Centrum Badań Jądrowych, A. Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk, Polska*
[2] *Zakład Leków Sfałszowanych i Wyrobów Medycznych, Narodowy Instytut Leków, Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa, Polska*

Podczas sprawdzania deklarowanego składu m.in. produktów leczniczych podejrzanych o sfałszowanie, pierwszy etap to zazwyczaj analiza jakościowa wykonywana techniką nieniszcząca próbki, czyli rejestrowanie dyfraktogramu proszkowego. Analiza ilościowa, jeśli konieczna, to zazwyczaj kolejny etap z użyciem dużo bardziej dokładnej i precyzyjnej metody analitycznej nie związanej z dyfrakcją rentgenowską.

Celem badań było opracowanie metody pozwalającej na oszacowanie ilości substancji już na etapie rejestrowania dyfraktogramu do celów analizy jakościowej. Choć istnieje wiele metod analizy ilościowej z dyfraktogramów, to każda z nich bazuje na określeniu intensywności refleksu lub refleksów i na tej podstawie wyznaczeniu stężenia fazy w próbce. Każda ze znanych metod ma swoje zalety i ograniczenia, co często uniemożliwiało ich użycie podczas sprawdzania aktywnego składnika farmaceutycznego API (ang. *active pharmaceutical ingredient*) w zmiennej matrycy np. czy jest obecny i zgodny z deklaracją w tabletkach. Analiza ilościowa ma niebagatelne znaczenie, gdyż zbyt mała jak i zbyt duża dawka może być niebezpieczna dla ludzi. Szacowanie ilościowe mogłoby, więc być metodą „przesiewową". Podobnie jest z substancjami pomocniczymi, które mogą być zmieniane na inne, niektóre mogą występować w postaci amorficznej, lub mieszaniny kilku faz, co dodatkowo utrudnia zastosowanie znanych już dyfrakcyjnych technik ilościowych.

W oparciu o liczne próby wyprowadziliśmy równanie pomiędzy zależnością stężenia, a intensywnością refleksu, tylko z jednym parametrem A, który dodatkowo ma fizyczny sens, gdyż można opisać go równaniem masowych współczynników absorpcji (μ) dla każdej z faz oraz czynników upakowania faz (PF): $C_A = \frac{100}{\frac{A}{I_{rel}} - A + 1}$, $A = \frac{\mu_A \times PF_A}{\mu_B \times PF_B}$ oraz $PF_A + PF_B \leq 1$ (zazwyczaj pomiędzy 0,4 i 0,7), gdzie I_{rel} to intensywność względem intensywności wzorca o czystości 100%. Gdy chcemy wyznaczać nie stężenie tylko dawkę wyrażoną jako masę, to zanim rozpoczniemy analizę rentgenowską należy wykonać pomiary masy. Przekształcenia i wyprowadzania wzoru są opisane w materiałach uzupełniających publikacji opisującej wykorzystanie tych obliczeń dla próbek produktu *Viagry* [1]. Na podstawie naszych eksperymentów równanie to można stosować nie tylko do liniowej zależności $C_A=f(I_A)$, lecz również i dla krzywych (Rysunek 1), a wówczas można wykorzystać oprogramowanie GNUPLOT (dodatek F [1]).



Rys. 1. Grafika pokazuje, jak zmiana parametru *A* wpływa na kształt wykresu. Gdy masowe współczynniki absorpcji są zbliżone do siebie, a fazy podobnie upakowane to *A* jest zbliżone do 1 i wówczas wykres zbliżony jest do liniowego (linia zielona).

Zdając sobie sprawę z istniejących ograniczeń dla tej metody, zachęcamy koleżanki i kolegów krystalografów, aby podczas zajęć dydaktycznych, obok tradycyjnej metody $C_A=f(I_A)$ mieszaniny dwuskładnikowej, która ogranicza się do faz o podobnych masowych współczynnikach absorpcji, pomimo, że krzywa powinna być prostą zaproponować policzenie stężeń faz z użyciem zaproponowanego wzoru. Przykład liczenia masowych współczynników absorpcji w cm^2/g, podano w dodatku B [1].

Literatura

[1] A. Budzianowski, K. Pioruńska-Sędłak, M. Popławska, J.K. Maurin, A. Błażewicz, Semiquantitative X-ray Powder Diffraction Analysis in Counterfeit Medicines Investigation—The Viagra Example. *Crystals*, **13** (2023) 1485. https://doi.org/10.3390/cryst13101485

PLAKATY – SESJA A
POSTERS – SESSION A

A-1

STRUCTURAL AND FUNCTIONAL ASPECTS OF SITE-DIRECTED MUTAGENESIS AT CATALYTIC POSITIONS IN TYPE III L-ASPARAGINASE FROM *ESCHERICHIA COLI*

Marta Kilichowska[1,2], Andrzej Zieleziński[3], Mariusz Jaskólski[4,5], Joanna Loch[2]

[1] Doctoral School of Exact and Natural Sciences, prof. S. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
[2] Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Krakow, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland
[3] Faculty of Biology, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznańskiego 6, 61-614 Poznań,
[4] Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznan, Uniwersytetu Poznanskiego 8, 61-614 Poznan, Poland
[5] Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Zygmunta Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznan, Poland

One of L-asparaginases originating from *Escherichia coli* is successfully used as a therapeutic, leading to almost 90% recovery rate among children with acute lymphoblastic leukemia (ALL) [1]. The protein belongs to type II L-asparaginases family and along with its counterpart from *Erwinia chrysanthemi* has been already approved by American Food and Drug Administration as an anticancer medication [1]. Type II L-asparaginases are characterized by a very high substrate affinity (K_M in the μM range), but at the same time they exhibit side L-glutaminase activity responsible for severe adverse effects of the treatment. Moreover, their immunogenicity often leads to allergic reactions that hinder the successful outcome of the therapy [2].

Type III L-asparaginases could provide an alternative to the currently used type II enzymes. These proteins belong to the superfamily of NTN-hydrolases and lack L-glutaminase activity. Moreover, as a protein belonging to this family is naturally present in human organism, it could potentially be used as an alternative drug with reduced immunogenicity [3]. However, in order to introduce type III L-asparaginases to the clinic, their substrate affinity would need to be increased, as their K_M is naturally located in the mM range. As the exact catalytic mechanism of type III L-asparaginases remains to be resolved, here we present the results of substituting catalytic threonine residues in *Escherichia coli* type III L-asparaginase (EcAIII) to residues naturally present in catalytic positions in other members of the NTN-hydrolase superfamily: serine and cysteine.

In this study new variants of EcAIII were constructed, each carrying a substitution of a catalytic residue, resulting in a series of six mutants: T179C, T197C, T230C, T179S, T197S, T230S. Each of the modified proteins, together with the wild-type (WT) form, were subject to crystallization experiments. Crystal structures were determined for all of the variants using Synergy S diffractometer (Rigaku, CuKα): WT (1.95 Å and 1.8 Å), T179C (1.9 Å), T197C (1.8 Å), T230C (1.90 Å), T179S (1.60 Å), T197S (1.70 Å, 1.70 Å and 1.75 Å), T230S (1.80 Å). X-ray data collection was performed using crystals obtained by co-crystallization with putative inhibitors (L-histidine and L-methionine) or with the substrate (L-asparagine) (Fig.1.). Despite co-crystallization with molecules able to enter the catalytic center, no electron density suggesting the presence of the substrate or

inhibitor was present in the active site. In case of WT structures interesting conformational changes of R207 or E234 were observed. The structures of EcAIII T179C and T179S revealed lack of autocatalytic maturation resulting from the modification of the N-terminal nucleophile participating in the process. Moreover, an unusual position of the linker region was spotted in the structure of EcAIII T179S, different than the one previously resolved by Michalska *et al*. [4].

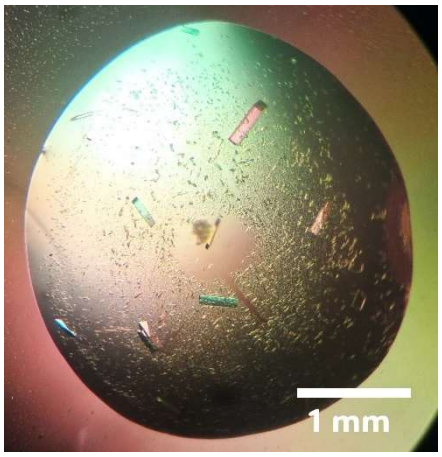


Fig. 1. Crystals of EcAIII T230C obtained by co-crystallization with L-asparagine.

Work supported by National Science Centre (NCN), Poland, grant 2020/38/E/NZ1/00035.

References

[1] L. Maese, R. E. Rau, *Front Pediatr.*, **10** (2022).
[2] M. H. G. Fonseca, T. da Silva Fiúza, S. T. B. et al., *Biomed. Pharmactorer. Z.*, **139** (2021) 111616.
[3] C. Rigouin, H. A. Nguyen, A. M. Schalk, A. Lavie, *Sci. Rep.*, **7** (2017) 10224.
[4] K. Michalska, D. Borek, A. Hernández-Santoyo, M. Jaskólski, *Acta Cryst. D Biol. Crystallogr.*, **64** (2008) 309.

A-2

CRYSTALLIZATION AND PRELIMINARY STUDIES TO OBTAIN THE STRUCTURE OF LHCII PHOTOSYNTHETIC COMPLEX FROM SPINACH LEAVES FROM ELECTRON DIFFRACTION MEASUREMENTS (3D-ED)

Michał Kamiński[1,2], Magdalena Łazicka[3], Marlena Kisiała[2], Tomasz Góral[4], Maciej Garstka[3], Paulina Maria Dominiak[2]

[1] Kolegium Międzywydziałowych Indywidualnych Studiów Matematyczno-Przyrodniczych, Uniwersytet Warszawski, ul. Banacha 2C, 02-097 Warszawa
[2] Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa
[3] Wydział Biologii, University of Warsaw, ul. Miecznikowa 1, 02-096 Warszawa
[4] Centrum Nowych Technologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Banacha 2C, 02-097 Warszawa

In recent years, light-dependent reactions of photosynthesis have become the inspiration for the construction of photoactive biohybrid systems. One of the possible systems is using the Light-Harvesting Complex of Plant Photosystem II (LHCII) and its photosynthetic pigments to absorb light energy and quinones as mediators to transfer electrons to electrodes [1]. To understand the molecular process of electron transfer to mediators, it is necessary to know the mechanism and place of quinones docking in the protein, which may be investigated by structural studies.

Recently developed electron crystallography (3D-ED) allows measuring nanocrystals at atomic resolution, which provides, among the others, measurements of poorly crystallizing proteins and structural data of higher resolution than in the commonly used electron microscopy (EM) using the ”single particle” method for reconstruction [2]. To obtain the structural data about the location and mechanism of quinone docking in the LHCII, the native protein must be first crystallized and its structure should be solved after diffraction measurements.

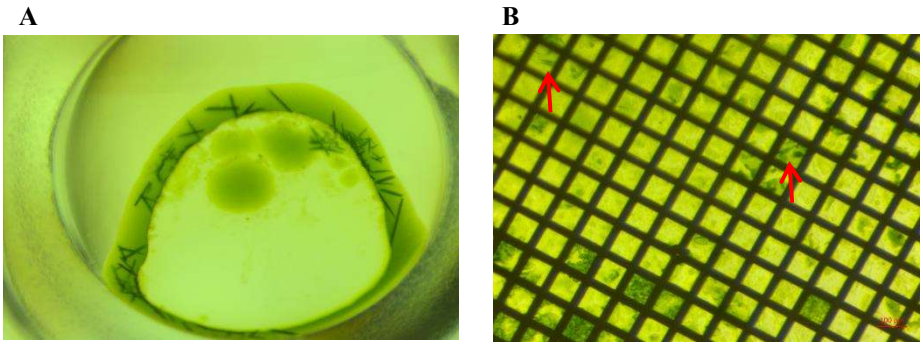


Fig. 1. A - first crystals of the LHCII on the crystallization plate, B - crystals of LHCII obtained by crystallization directly of the TEM grid.

In this work, we focused on determining the crystal and atomic structure of the protein-pigment complex LHCII from spinach (*Spinacia oleracea* L.) leaves using 3D-ED tools. For this purpose, photosynthetic antennas were isolated from spinach leaves, which were purified on linear sucrose gradients, concentrated and crystallized.

A-2

The purity of samples was confirmed by the SDS-Page electrophoretic analysis, and Western-Blot analysis was performed to determine the subunit composition of the complex. The influence of the used detergents on the structure of the LHCII was examined using the fluorescence measurements of chlorophylls in the presence of surfactants.

References

[1] M. Łazicka, A. Palińska-Saadi, P. Piotrowska, B. Paterczyk, R. Mazur, M. Maj-Żurawska, M. Garstka, *Sci. Rep.*, **12** (2022) 12771.

[2] M. Gemmi, E. Mugnaioli, T. E. Gorelik, U. Kolb, L. Palatinus, P. Boullay, S. Hovmöller, J. P. Abrahams, *ASC Cent. Sci.*, **8** (2019) 1315–1329.

A-3

PEPTIDE-BASED NANOSPHERE – SYNTHESIS, STRUCTURAL STUDIES, AND BIOMEDICAL APPLICATION

Emilia Iłowska*, Marta Makowska, Emilia Sikorska

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk
** e-mail: emilia.ilowska@ug.edu.pl*

Molecular self-assembly is a natural process driven by non-covalent interactions such as hydrophobic, electrostatic, and/or π-π stacking, hydrogen bonds, or metal coordination. In nature, self-assembly is essential for life, as it underpins many functions of living cells. From proteins and nucleic acids to cell membranes and viruses, organization on the nanometer scale is crucial for biological activity [1, 2]. Self-assembly involves biomolecular building blocks with precisely defined shapes, sizes, hydrophobicities, and spatial distributions. Peptides are considered particularly popular self-assembling systems due to the myriad of structures that can be generated through slight modifications of the number and/or properties of amino acid residues present in the sequence. The peptide-based nanoassemblies offer unique advantages such as high stability, uniform size, and the ability to encapsulate therapeutic agents or imaging molecules [3, 4]. This innovative approach holds significant potential for applications in drug delivery, vaccine development, and nanomedicine, providing a versatile platform for targeted and controlled biomedical interventions.

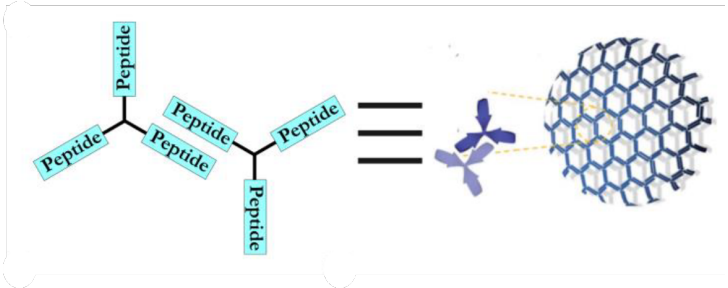


Fig. 1. Schematic formation of the trigonal peptide-base nanosphere.

The main goal of the project is to obtain a trigonal scaffold, modified by a peptide sequence with antimicrobial activity, which will ultimately form nanocapsules under appropriate conditions (Fig. 1). In the first step, we focus on optimizing the conditions for the synthesis of the 1,3,5-tribenzenecarboxylic acid chloride-based scaffold itself. Then, we will attach a peptide active sequence with antimicrobial properties. The whole will be subjected to structural studies (AFM, TEM, CD) to check and verify the scaffolds and caspases formed. Our selected peptide sequence, in addition to possessing certain antimicrobial properties, adopts a β-sheet structure, which is one of the key aspects of forming stable nanosphere.

This work is supported by Grant No: 539-T100-B138-24

A-3

References

[1] S. La Manna, C. Di Natale, V. Onesto, D. S. Marasco, *Int J Mol Sci*, **22** (2021) 12662.

[2] A. C. Mendes, E. T. Baran, R. L. Reis, H. S. Azevedo, *Wiley Interdiscip Rev Nanomed Nanobiotechnol*, **5** (2013) 582–612.

[3] K. Matsuura, J. Ota, S. Fujita, Y. Shiomi, H. Inaba, *J Org Chem*, **85**(3) (2020) 1668–1673.

[4] P. Panković P, I. Šantek, A. S. Pina, D. Kalafatovic, *Front Chem*, **9** (2021) 723473.

A-4

IMPACT OF MUTATIONS IN THE REGION OF THE STABILIZATION LOOP ON ECAIII ACTIVITY AND STABILITY

Anna Ściuk[1,2], Andrzej Zielezinski[3], Mariusz Jaskolski[4,5], Joanna Loch[1]

[1] *Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Krakow, Poland*
[2] *Jagiellonian University, Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Krakow, Poland*
[3] *Faculty of Biology, Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland*
[4] *Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland*
[5] *Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Poznan, Poland*

L-asparaginases are enzymes that catalyze the hydrolysis of L-asparagine to L-aspartate and ammonia. L-asparaginases also play an important role in leukemia therapy. L-asparaginases are divided into three structural classes. Class 2 (type III) enzymes belong to the Ntn-amidohydrolases and exhibit dual L-asparaginase and β-aspartyl peptidase activity. The EcAIII belongs to the Class 2 L-asparaginases and as other Ntn-amidohydrolases has several regulatory structural elements that affect its activity. We investigated the effect of mutations on the stability and activity of new EcAIII variants possessing mutations in the region of the stabilization loop (Fig. 1). Substitutions at positions 63, 67, and 70 were selected by phylogenetic analysis based on the position-specific scoring matrix (PSSM).

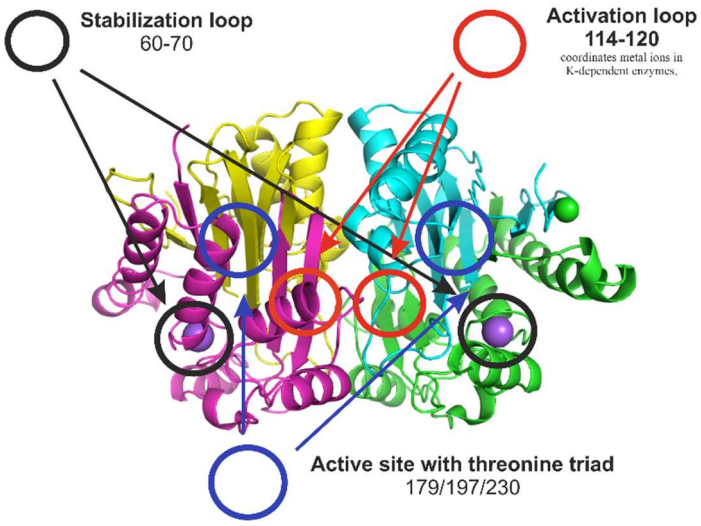


Fig.1. Structure of EcAIII with the most important structural elements marked by color circles. Sodium ions coordinated in the stabilization loop are marked by violet spheres.

New EcAIII variants were produced in *E. coli*, purified, and subjected to structural and biochemical studies. X-ray diffraction data were collected for 5 crystals and crystal structures were determined with maximum resolution ranging from 1.78 Å to 2.05 Å. The thermal stability of new variants was determined by nano-scale differential scanning fluorimetry (nanoDSF) and showed reduced T_m for all new variants. Kinetic parameters determined spectrophotometrically revealed changes in L-asparaginase and β-aspartyl

peptidase activity in all new variants. Some mutants had increased catalytic efficiency, which makes them good potential candidates for new therapeutic enzymes, being an alternative for currently used biopharmaceuticals that cause serious side effects.

This work was supported by the National Science Centre (NCN, Poland) grant 2020/38/E/NZ1/00035.

A-5

DRUGGABILITY OF DIFFICULT TARGETS BASED ON CRYSTAL STRUCTURE OF B- AND T-LYMPHOCYTE ATTENUATOR AND HERPES VIRUS ENTRY MEDIATOR COMPLEX

Marta Karpiel[1,2], Justyna Kalinowska-Tłuścik[1]

[1] *Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, 2 Gronostajowa Str., 30-387 Krakow, Poland*
[2] *Jagiellonian University, Doctoral School of Exact and Natural Sciences, 11 Lojasiewicza Str., 30-348 Krakow, Poland*

Nowadays, protein-protein interactions (PPIs) gained attention as potential drug targets due to their role in many physiological and pathological processes associated with cancer, infectious and neurodegenerative diseases. In the context of small molecule drug design, PPIs are considered difficult targets and, for many years, were defined as "undruggable". The large, flat interface of protein-protein contacts, lack of distinct binding cavity for small ligands and high binding affinity between the interacting proteins are the major challenges. Some amino acids involved in forming PPIs contribute significantly to the binding free energy and could serve as a good starting point for small-molecule drug design. Such amino acids are called *hot spots* and usually are recognized with *in silico* or real-experiment alanine scanning mutagenesis. [1]

Among PPI targets attractive for immunotherapy, the B- and T-lymphocyte attenuator (BTLA) in complex with herpes virus entry mediator (HVEM) seems to be a great challenge despite the increasing number of available structural data deposited within Protein Data Bank (PDB) [2]. BTLA protein is expressed on the T-cells surface, while HVEM is present not only on healthy but also tumor cells, allowing their escape from immune system controlling mechanisms. The BTLA-HVEM signaling pathway blockade could enhance T-cell activity, restoring organisms' anti-tumor response. Although the BTLA-HVEM complex crystal structure (PDB ID: 2AW2 [3]) was determined at 2.8 Å in 2005, there are no known small-molecule inhibitors (SMIs) of the BTLA-HVEM to date and only monoclonal antibodies and protein-originated peptides are reported. [4]

To evaluate and deeper analyze the structural feature responsible for "undruggable" status of the BTLA-HVEM system, extensive structure analysis and *ab initio* molecular dynamics (MD) simulations using the GROMACS (GROningen MAchine for Chemical Simulation) software [5] and the CHARMM36 force field [6] were conducted, followed by molecular docking studies in GOLD (Genetic Optimization for Ligand Docking) software [7]. While potential inhibitors can target BTLA and HVEM proteins, the latter is more attractive due to its presence on the cancer cell's surface. A virtual screening technique was employed to identify putative inhibitors for the HVEM protein. The best-scored poses were additionally assessed for their potential to form interactions with HVEM amino acids reported as *hot spots*. The stability of the obtained protein-ligand complexes was evaluated in 10 ns MD simulations. Altogether, the studies enabled the exploration of broad chemical space, searching for the potential SMIs targeting the BTLA-HVEM complex. Analysis of the obtained results reinforces the "undruggable" status of the HVEM protein.

A-5

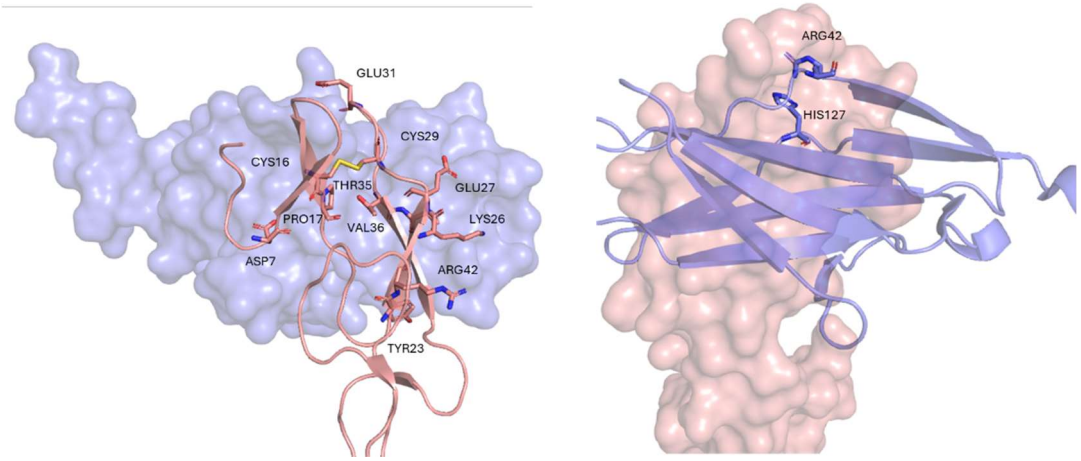


Fig. 1. The crystal structure of the BTLA (blue surface and cartoon representation) complex with HVEM (salmon surface and cartoon representation). *Hot spots* are shown as capped sticks.

References

[1] H. Lu et al., *Sig Transduct Target Ther*, **5** (2020) 213.
[2] H. M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng et al., *Nucleic acids research*, **28** (2000) 235–242.
[3] D.M. Compaan, L.C. Gonzalez, I. Tom et al., *J. Biol. Chem.*, **280** (2005) 39553–39561.
[4] Wojciechowicz et al., *Eur. J. Med. Chem.*, **268** (2024) 116231.
[5] D. Van Der Spoel et al., *J. Comput. Chem.*, **26** (2005) 1701–1718.
[6] J. Huang, A.D. MacKerell, *J Comput Chem.*, **25** (2013) 2135–2145.
[7] M. L. Verdonk et al., *Proteins*, **52** (2003) 609–623.

A-6

RNA STABILIZING MODIFICATION USED IN CRYSTALLOGRAPHIC RESEARCH

Martyna Mateja-Pluta, Agnieszka Kiliszek

Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences,
Z. Noskowskiego St. 12/14, Poznań

RNA molecules are involved in many important biological processes, especially in regulation of gene expression and pathogenesis of numerous diseases. In order to understand RNA function it is important to investigate its structure using such techniques as X-ray crystallography or NMR. However, these methods require homogeneous samples not only in terms of sequence but also structure [1]. To overcome these difficulties specific modifications can be incorporated into RNA, e.g. replacement of apical loop with the GNRA tetraloop or chemical modifications (ICL – interstrand crosslink or disulfide bonds) [2-5].

In these study we will present synthesis of aromatic linkers, introduction of linkers to the RNA sequence, biochemical and physicochemical validation and pre-eliminary results of crystallographic data.

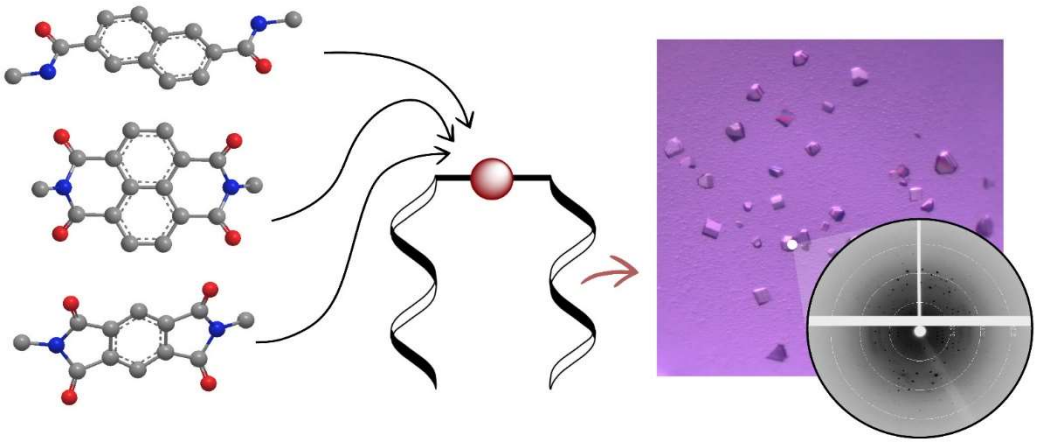


Fig. 1. Pathway of crystallographic studies of modified RNA oligonucleotides.

Funding: *National Science Centre, Poland; GRANT NO. UMO-2017/26/E/NZ1/00950*

Literature

[1] A. Kiliszek, L. Blaszczyk, R. Kierzek, W. Rypniewski, *Nucleic Acids Research,* **45**(10) (2017) e92.
[2] S. M. Lengenagger, V. L. Malinovskii, D. Wenger, S. Werder, R. Haner, *Nucleosides, Nucleotides, and Nucleic Acids*, **26** (2007) 901–903.
[3] S. M. Langenegger, R. Haner, *Tetrehedron Letters,* **45** (2004) 9273–9276.
[4] G. Bianke, R. Haner, *Nucleosides, Nucleotides, and Nucleic Acids*, **26** (2007) 949–952.
[5] S. M. Langenegger, R. Haner, *Helvetica Chimica Acta*, **85** (2002) 3414–3421.

A-7

PRELIMINARY CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF L-ASPARAGINASES WITH INCREASED ENZYMATIC ACTIVITY

Izabela Pieróg[1,2], Maciej Janicki[3], Andrzej Zieleziński[4], Joanna Śliwiak[5], Agnieszka Ludwików[3], Wojciech Karłowski[4], Mariusz Jaskólski[5,6] and Joanna Loch[1]

[1] Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland
[2] Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Jagiellonian University, Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Poland
[3] Institute of Molecular Biology, Faculty of Biology, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 6, 61-614 Poznań, Poland
[4] Deparment of Computational Biology, Faculty of Biology, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 6, 61-614 Poznań, Poland
[5] Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań, Poland
[6] Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań, Poland

Acute lymphoblastic leukemia (ALL) is one of the most common cancers occurring among children between the ages of 2 and 10. L-asparaginases EcAII (from *E. coli*) or ErAII (from *D. Dadantii/E.chrysantemi)* have been used in ALL therapy for almost 40 years. Unfortunately, these enzymes induce many side effects including neurotoxicity related to the glutaminase coactivity [1,2]. Therefore, new L-asparaginases with less immunotoxicity and enhanced kinetic parameters are highly required.

Using bioinformatics analysis, the amino acid sequences of L-asparaginases belonging to Class 1 (type II) were aligned and a PSSM (position-specific score matrix) was created for EcAII. The PSSM contained information on the frequency of amino acid at each position in the EcAII sequence. Based on these data, mutation sites were selected in EcAII. Seven new EcAII variants were designed, produced in *E. coli*, purified, and subjected to biophysical, kinetic, and structural studies.

EcAII mutants were crystallized using vapor diffusion method in hanging drop setup (Fig. 1). Crystals of three new variants EcAII were obtained.

Fig. 1. Crystals of new EcAII variants: (A) and (B) mutants with substitution in the FGE (flexible gating element); (C) and (D) variants with substitution in the active site.

A-7

Crystals had average dimensions 0.3 x 0.15 mm. Currently crystals are waiting for X-ray diffraction analysis. EcAII WT (wild type) was also crystallized at similar conditions. Thermal stability of new EcAII variants was determined by nanoDSF, while kinetic measurements was made by ITC. Results of kinetic studies confirmed that it was possible to obtain EcAII variants with enhanced substrate affinity and reduced glutaminase coactivity. Results of nanoDSF measurements revealed that all new EcAII variants had T_m similar to WT protein.

References

[1] J. Loch, M. Jaskolski, *IUCrJ*, **8** (2021) 514–531.
[2] R. Egler, S. Ahuja,Y. Matloub, *J Pharmacol Pharmacother*, **7** (2016) 62–71

A-8

NEW COBALT(II) COMPLEXES WITH THE 5-NITROOROTATE LIGAND AND IMIDAZOLE OR N-METHYLIMIDAZOLE CO-LIGANDS: X-RAY STRUCTURES, INFRARED AND RAMAN SPECTRA AND ANTIMICROBIAL STUDIES

Tamara J. Bednarchuk[1], Katarzyna Helios[2], Anna Kędziora[3]

[1]*Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland*
[2]*Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, ul. Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław, Poland*
[3]*University of Wrocław, Department of Microbiology, Institute of Genetics and Microbiology, ul. Przybyszewskiego 63-77, 51-148 Wrocław, Poland*

5-Nitroorotic acid (5-NO_2H_3Or) is a synthetic derivative of naturally occurring orotic acid (6-carboxyuracil, vitamin B_{13}). In coordination chemistry, orotic acid is an interesting multidentate ligand, since coordination to metal ions may occur *via* two deprotonated pyrimidine nitrogen atoms, two carbonyl oxygen atoms, and two carboxylate oxygen atoms.

Recently [1], we investigated two novel isomorphous Co(II) and Zn(II) complexes of the 5-nitroorotate ligand: $[Co(5\text{-}NO_2HOr)(H_2O)_4]$ and $[Zn(5\text{-}NO_2HOr)(H_2O)_4]$.

Currently [2], we have decided to extend our research on the Co(II)-nitroorotate complexes by making a mixed compounds containing the imidazole (ImH) or N-methylimidazole (N-MeIm) co-ligands.

Here, we present the two novel Co(II)-5-nitroorotate complexes: (**1**) diaqua(5-nitroorotato)bis(imidazole)cobalt(II), $[Co(5\text{-}NO_2HOr)(H_2O)_2(ImH)_2]$ (Fig. 1a) and
(**2**) diaqua(5-nitroorotato)bis(N-methylimidazole)cobalt(II), $[Co(5\text{-}NO_2HOr)(H_2O)_2(N\text{-}MeIm)_2]$ (Fig. 1b).

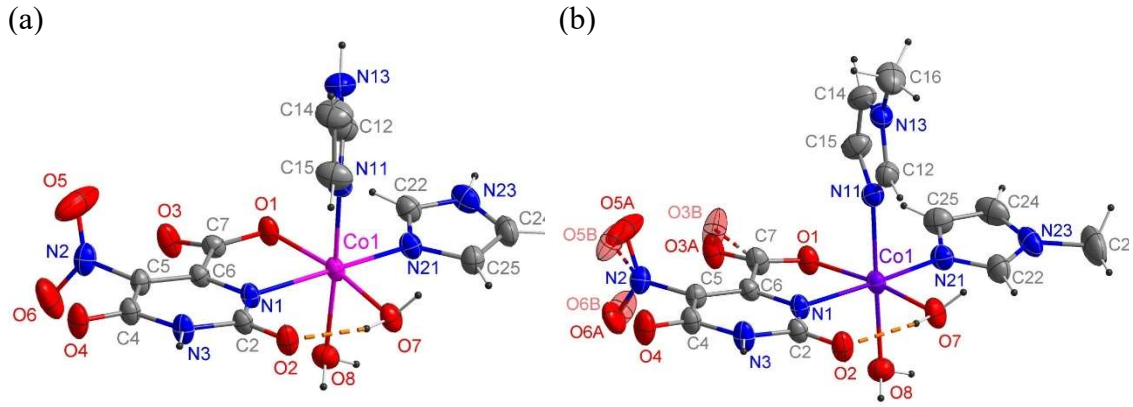


Fig. 1. The molecular structures of (a) compound (**1**) and (b) compound (**2**), showing the atom-numbering schemes.

A-8

Single crystal X-ray diffraction analysis has revealed that the two compounds crystallize in the monoclinic system, centrosymmetric $P2_1/c$ space group. In the asymmetric unit, the Co^{2+} ion is surrounded by two imidazole or N-methylimidazole molecules in a *cis*-conformation. The deprotonated carboxylate oxygen (O1) and the deprotonated nitrogen (N1) atoms from the adjacent uracilate ring form the five-membered chelate ring. Two coordinated water molecules complete the distorted octahedral environment (Fig. 1). The O–H···O and N–H···O hydrogen bonds are the dominating intermolecular interactions in the crystals of (**1**) and (**2**). Additionally, the C–H···π, N–O···π and π···π interactions play an important role for the structural stability of the complexes. Moreover, in both the complexes the O7–H7A···O2 and N3–H3···O4 intramolecular hydrogen bonds are observed.

The complexes (**1**) and (**2**) have been thoroughly characterized by FT-IR and Raman spectroscopy. The obtained detailed band assignment will be very helpful for the interpretation of the vibrational spectra of other metal complexes with the 5-nitroorotate ligand, as well as imidazole or N-methylimidazole ligands.

Moreover, the new compounds have been tested for antimicrobial activities under aerobic and anaerobic conditions. The *in vitro* studies have revealed that the complexes (**1**) and (**2**) exhibit significant efficacy against the pathogenic bacteria (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*) with simultaneous positive effect on human microbiome *Lactobacillus rhamnosus*. Furthermore, both the new complexes show high antifungal activity against *Candida albicans*.

Literature

[1] K. Helios, T. J. Bednarchuk, R. Wysokiński, M. Duczmal, A. Wojciechowska, A. Łukowiak, A. Kędziora, M. Małaszczuk, D. Michalska, *Polyhedron*, (2022) 115830.
[2] K. Helios, A. Kędziora, T. J. Bednarchuk, *article in preparation*.

A-9

GOLD(III) COMPLEXES WITH CHLORIDES AND CYANOPYRIDINES, FACILITATED HYDROLYSIS OF NITRILE LIGAND TO AMIDE – STRUCTURAL ANALYSIS OF REACTION PRODUCTS

Maciej Ejnik*, Anna Ciborska, Anna Dołęga

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

**e-mail: s185339@student.pg.edu.pl*

Building upon our prior investigations into gold(III) catalyzed nitrile hydrolysis[1] and considering the existing literature detailing the formation of mono-hydrolyzed products through heterogeneous catalysis[2], our objective was to broaden previously obtained results by exploring the tendency of the studied systems for mono-hydrolysis. We observed that upon prolonged exposure to heat, in the presence of water and tetrachloroauric acid, one of the nitrile groups of 2,4-dicyanopyridine undergoes hydrolysis to form an amide group, leading to the formation of a bidentate gold(III) complex (compound **1**), akin to the behavior observed with 2-cyanopyridine (Fig. 1).

Here we report the results of structural analysis of novel complex of mono-hydrolized 2,4-dicyanopyridine with gold(III), along with comparison of its structure with the one of previously synthesized picolinamide with gold(III) complex (compound **2**).

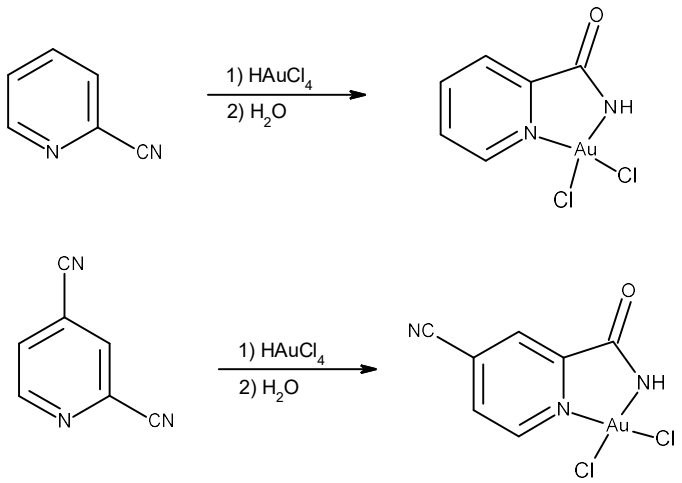


Fig. 1. Explored hydrolysis reactions resulting in formation of compound **2** and compound **1** respectively.

Clearly the vicinity of nitrile functionality to gold center (coordinated to the pyridinic nitrogen atom) is crucial for nitrile hydrolysis. This underscores the involvement of gold(III) in said reaction, as the nitrile in position 4 of the pyridine ring remained intact.

Both compounds exhibit the formation of dimeric structures in their crystal packing (Fig. 2.). Discussed complexes feature the typical planar coordination environment expected for an Au(III) center which displays certain in plane distortions

caused by the bite angle of the chelating picolinamide ligand (in case of compound **2**). Compound **1** was the only solvate among analyzed reaction products. The asymmetric unit of compound **1** features two hydrogen bonded molecules of said complex and two molecules of acetonitrile (solvent in hydrolysis reaction), as for compound **2** it consists of one complex molecule. In both of discussed compounds, though the low precision of bond in **1** (low quality of crystals because of the surface tarnishing due to the loss of solvent) the trends in bond length are easily identified, Au-Cl_{trans} (*trans* to the pyridinic ligand) is a relatively short bond and Au–N_{amide} is very short, below 2 Å in both molecules in the independent part.

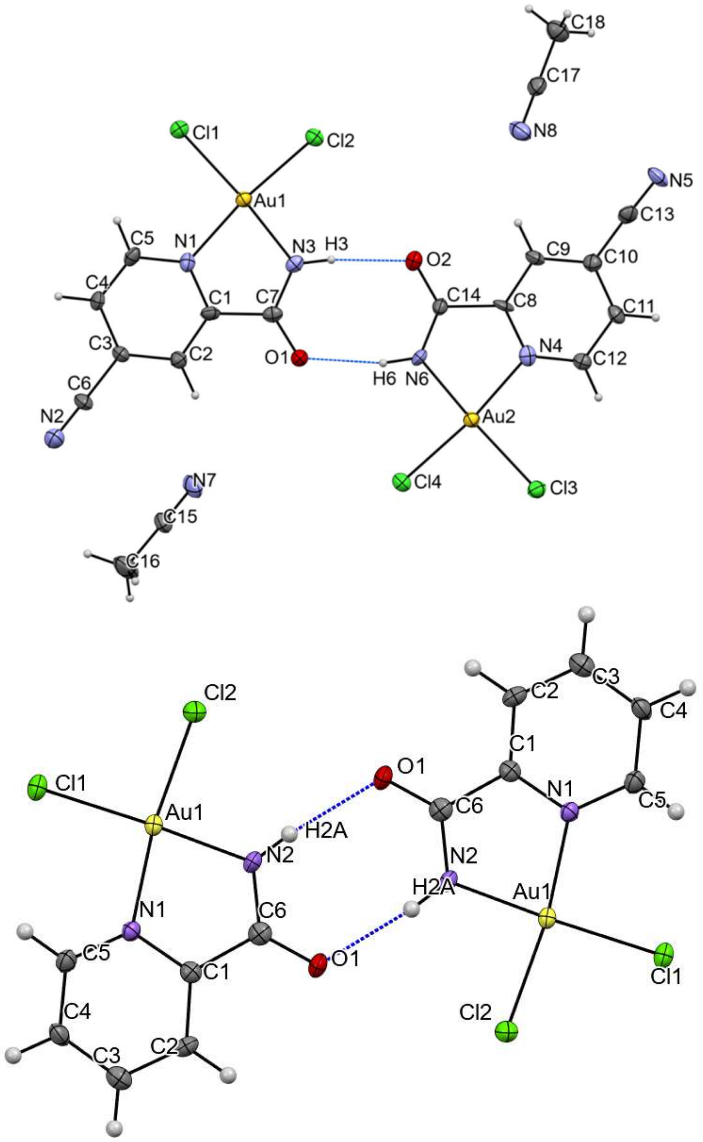


Fig. 2. Dimeric structures of compound **1** and compound **2** respectively (hydrogen bonds exposed with blue dotted line, thermal ellipsoids at 50%)

Literature

[1] M. Ejnik, K. Gutmańska, P. Bruździak, A. Ciborska, A. Brillowska – Dąbrowska, A. Dołęga *Catalytic hydrolysis of gold(III) with 2-cyanopyridine complex, structural analysis of reaction products and ther anti-microbial activity assesment*, 64 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 05.07-07.07.2023, Streszczenia Str, 112-113, A-51.

[2] Y-M. Liu, L. He, M-M. Wang, Y. Cao, H-Y. He, K-N. Fan *ChemSusChem*, **5**(8) (2012) 1932–1936.

A-10

NANOSECOND-LIVED EXCIMER OBSERVATION IN A RHODIUM(I) CRYSTALLINE COMPLEX VIA TIME-RESOLVED LAUE DIFFRACTION

P. Łaski[1], L. Bosman[2], J. Drapała[1,3], R. Kamiński[1], D. Szarejko[1], P. Borowski[1], A. Roodt[2], A. Brink[2], K. N. Jarzembska[1]

[1] Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland
[2] Chemistry Department, University of the Free State, Nelson Mandela Drive, Bloemfontein, South Africa
[3] Department of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland

Detailed investigations of light and matter interactions are indispensable to understand mechanisms of many crucial (bio)chemical processes, the nature of excited-states and structural dynamics. Such knowledge can also be successfully applied to designing novel effective functional materials for applications in optoelectronics, solar-energy conversion systems, storage devices, various sensors etc. Since many of such materials are solid-state materials, crystals constitute convenient model systems as they can be relatively easily studied using crystallographic methods. In order to trace short-lived transient species advanced approaches have to be applied, such as laser-pump/X-ray-probe methods combined with serial crystallography, or Laue technique. To achieve the required fine time resolution, such experiments are realized at synchrotron beamlines or X-ray free-electron laser (XFEL) sources, where ultra-short X-ray pulses can be generated [1,2].

From a chemical perspective, coordination compounds containing transition metal centres with d^8–d^{10} electronic configurations are among the most interesting functional systems as far as spectroscopic properties are concerned. Such metal centres are prone to form intra- and/or intramolecular short metal-metal contacts, which usually influence the nature of the lowest laying emissive states. In this contribution a potential precatalyst of Monsanto reaction – a rhodium(I) coordination compound – was synthesized and its structure confirmed by single-crystal X-ray diffraction. The compound's molecules arrange into dimers in the crystal structure, held by metallophilic interactions and hydrogen-bond-type contacts (Fig. 1). Spectroscopic properties of both solid-state and solution samples were determined using UV-Vis absorption spectroscopy and time-resolved solid-state emission spectroscopy. It appeared that the examined system is fluorescent once excited with the near-UV light. Emission maximum is located around 560 nm, whereas the emission lifetime ranges from 1 to 2 ns at room temperature and at 100 K, respectively. A series of time-resolved Laue diffraction photocrystallographic experiments were conducted at the 14-ID-B BioCARS beamline at APS. The collected data were processed with our home-written LaueProc software, which was specifically adapted to handle TR Laue data acquired for small molecules. The resulting photodifference map is presented in Fig. 1. The refined excited-state model showed the excimer formation upon irradiation (Rh···Rh distance shortening from 3.379(4) to 3.19(1) Å at 100 K) and was convincingly attributed do the lowest-lying excited singlet state, S_1.

The experimental findings were supported by quantum-mechanical computations and modelling, including TDDFT and QM/MM calculations for the S_0, S_1 and T_1 states.

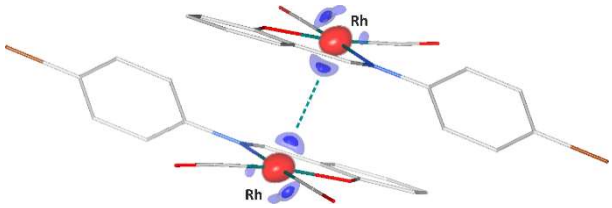


Figure 1. Photodifference map ('$F_{ON} - F_{OFF}$') calculated for the studied system showing atomic shifts in the S_1 excited state, superimposed onto the S_0 ground state geometry. Solid isosurfaces, ±0.50 e·Å^{-3}; semi-transparent, ±0.41 e·Å^{-3}; blue – positive; red – negative.

Literature

[1] Deresz, K. A., Łaski, P., Kamiński, R., Jarzembska, K. N. *Crystals*, **11** (2021) 1345.
[2] Jarzembska, K. N., Kamiński, R. (2023), *Time Resolved Structural Studies in Molecular Materials*. In *Comprehensive Inorganic Chemistry III(Third Edition)*, Reedijk, J., Poeppelmeier, K. R., Eds. Elsevier: Oxford.

SONATA BIS grant (No. 2020/38/E/ST4/00400) from the National Science Centre in Poland, the funding support from the South African National Research Foundation (grant No. 137759) and the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing, Wrocław, Poland (grant No. 285) for providing computational facilities are acknowledged. The research used resources of the Advanced Photon Source, a U.S. Department of Energy Office of Science User Facility, Argonne National Laboratory. Use of BioCARS was also supported by the National Institute of General Medical Sciences of the National Institutes of Health (grant No. R24GM111072). Time-resolved setup at Sector 14 was funded in part through collaboration with Philip Anfinrud (NIH/NIDDK).

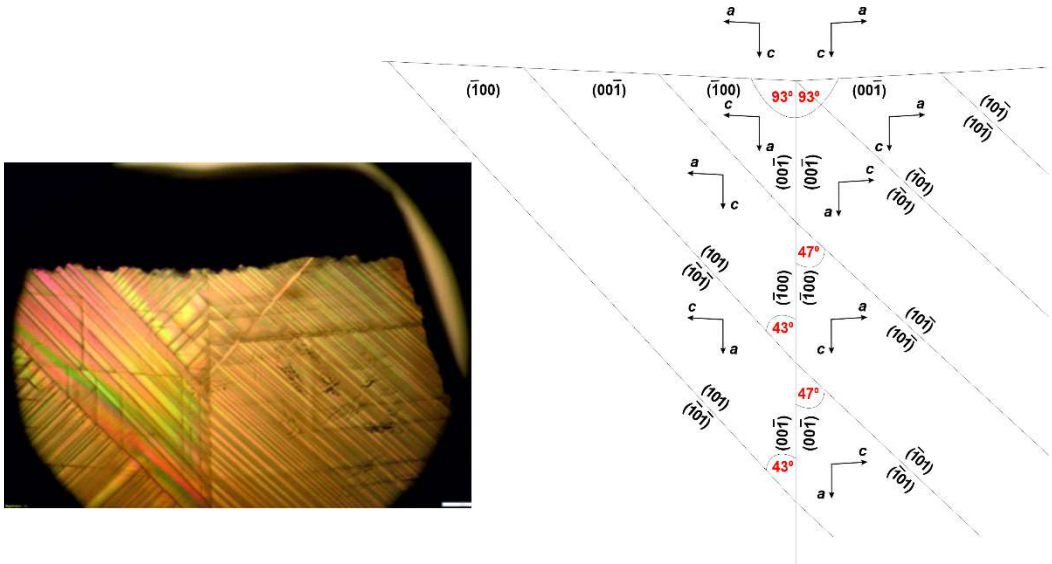
A-11

ZBLIŹNIACZENIE I FERROELASTYCZNY TYP DOMEN W KRYSZTALE $[NH_3(CH_2)_2NH_3]_2[ZnBr_4]Br_2$

Monika K. Krawczyk[1], Zbigniew Czapla[2], Vasyl Kinzhybalo[3]

[1] *Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Wrocławski, plac Maksa Borna 9, 50-204 Wrocław*
[2] *Katedra Fizyki, Politechnika Opolska, ul. Ozimska 75, 45-370 Opole*
[3] *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, PAN, ul. Okólna 2, 50–422 Wrocław*

Kontynuując badania nad przejściem fazowym w krysztale $[NH_3(CH_2)_2NH_3]_2[ZnBr_4]Br_2$ [1], przeprowadzono obserwacje mikroskopowe w świetle spolaryzowanym w cyklu ogrzewania i chłodzenia, wykazując pojawienie się dodatkowej struktury domenowej typu ferroelastycznego. Badany kryształ (układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/m$) ulega odwracalnemu przejściu fazowemu pierwszego rodzaju, blisko temperatury rozkładu, co wykazały badania termiczne DSC i DTG. W wyniku krystalizacji badanej soli powstają niekiedy kryształy zbliźniaczone z pojedynczą płaszczyzną zbliźniaczenia (100) oraz kryształy, w których występuje więcej niż jedna taka płaszczyzna. Obserwacje pod mikroskopem polaryzacyjnym prowadzone podczas ogrzewania wykazały, że w temperaturze przejścia fazowego płaszczyzna zbliźniaczenia (100) nie zanika, ale dodatkowo pojawia się nowa struktura domenowa typu ferroelastycznego ze ścianami domenowymi (101), $(\bar{1}01)$ i (001). Obserwowane przejście fazowe jest nietypowe, ponieważ nowopowstała struktura domenowa zostaje zachowana po ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Pomimo pojawienia się nowych domen, symetria fazy w temperaturze pokojowej po ochłodzeniu pozostaje niezmieniona, co potwierdza odwracalność tej przemiany fazowej.



Rys. 1. Struktura domenowa w krysztale $[NH_3(CH_2)_2NH_3]_2[ZnBr_4]Br_2$ w temperaturze 538 K.

Literatura

[1] M. K. Krawczyk, Z. Czapla, V. Kinzhybalo, 63 Konwersatorium Krystalograficzne, P-51 (2022).

A-12

THERMALLY-INDUCED SPIN CROSSOVER IN THE TWO-DIMENSIONAL NETWORK $[Fe(bbtr)_3](BF_4)_{2(1-x)}(ClO_4)_{2x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) MIXED CRYSTALS

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

[1] *Institute of Physics, Faculty of Science and Technology, University of Silesia in Katowice, 75 Pułku Piechoty 1,41-500 Chorzów*
[2] *Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot – Curie 14, 50-383 Wrocław*

Time-resolved X-ray diffraction measurements for $[Fe(bbtr)_3](BF_4)_2$ do not reveal phase transition and SCO even after 2 weeks of keeping the crystal at 80 K. On the other hand, such a transition occurs very quickly after light irradiation at 15 K and it leads to the formation of the superstructure, as it was shown by P. Chakraborty *et al.* [1] and by our studies [2]. Extremely slow thermally-induced spin crossover in the two-dimensional network $[Fe(bbtr)_3](BF_4)_2$ by SQIUD measurement prompted us to additionally perform time-resolved measurements at 80 K for $[Fe(bbtr)_3](BF_4)_{2(1-x)}(ClO_4)_{2x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$) mixed crystals. A molar ratios of perchlorate to tetrafluoroborate anions in the prepared samples were established according to single crystal X-ray diffraction studies [2].

Temperature-dependent measurements of the magnetic susceptibility of the complexes were carried out with a Quantum Design SQUID magnetometer (MPMS-XL-5) under a 1 T applied magnetic field. Structural studies were performed with a four-circle SuperNova X-ray diffractometer with microfocus X-ray tube, optimized multi-layer optics for Mo Kα or Cu Kα radiation and an Atlas CCD detector. The data were collected in the temperature range of 80–200 K. Low temperatures were achieved with a stream of cold nitrogen gas (Oxford Cryosystem cooling device).

Results of X-ray and magnetic studies performed for a series of such solid solutions revealed that an increase of perchlorate anions content causes continuously increasing spin crossover temperature. An analysis of the change of lattice parameters in relation to x (perchlorate molar ratio) for the mixed crystals (200 K, P-3 phase) indicates that elevation of perchlorate contribution involves an increase of cell volume. It correlates with slightly larger volume of perchlorate anion in relation to tetrafluoroborate.

Acknowledgement
The work was supported by the Polish National Sciences Centre Grant No. DEC2011/01/B/ST5/06311.

References
[1] P. Chakraborty, S. Pillet, E.-E. Bendeif, C. Enachescu, R. Bronisz, A. Hauser, *Chem. Eur. J.*, **19** (2013) 11418.
[2] M. Książek, M. Weselski, M. Kaźmierczak, A. Półrolniczak, A. Katrusiak, D. Paliwoda, J. Kusz, R. Bronisz, *Chem. Eur. J.*, **30** (2024) e202302887.

A-13

OD DYSKRETNEGO UKŁADU PIĘCIORDZENIOWEGO Fe(II) DO TRÓJWYMIAROWEJ SIECI KLASTERÓW Z PRZEJŚCIEM SPINOWYM

Marek Weselski[1], Daria Myslitska[1], Maria Książek[2], Miłosz Siczek[1], Marcin Kaźmierczak[1], Vladyslav Maliuzhenko[1], Aleksandra Tołoczko[1], Joachim Kusz[2], Robert Bronisz[1]

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

Obecnie znanych jest ponad 300 układów dwu- i więcej rdzeniowych, które wykazują przejście spinowe [1]. W literaturze znane są również ogromne, wielordzeniowe układy koordynacyjne otrzymane na bazie wielokleszczowych ligandów będących pochodnymi imidazolu, tworzące jednordzeniowe związki koordynacyjne, jak również klastery ikosaedryczne otrzymane dla zdeprotonowanych cząsteczek imidazolowych [2]. Jednakże klastery pięciordzeniowe, zawierające pięć jonów centralnych, które wykazują przejścia spinowe, nie zostały jak dotąd opisane.

Przeprowadzone przez nas badania ligandów, otrzymanych na bazie 1,2,3-triazolu, wykazały, że mają one tendencję do tworzenia związków koordynacyjnych zarówno zawierających sześć pierścieni triazolowych w pierwszej sferze koordynacji [3,4], jak również do tworzenia układów, w których jony centralne Fe(II) są koordynowane nie tylko przez azole, ale także przez cząsteczki nitryli [5].

Uzyskany przez nas na bazie nitrylu klaster $[Fe_5(tr)_6(CH_3CN)_{12}]^{4+}$ wykazuje gwałtowne przejście spinowe. Co ciekawe, w tym przypadku, wszystkie pięć jonów Fe(II) zmienia swój stan spinowy. Cztery zewnętrzne jony Fe(II) koordynowane są przez trzy aniony 1,2,3-triazolu oraz trzy cząsteczki acetonitrylu, co pozwala na łatwe zastępowanie ich innymi cząsteczkami. Tym samym można uzyskać nowe związki koordynacyjne o określonych właściwościach strukturalnych oraz magnetycznych, np. podstawienie pierścieni pirazolowych lub triazolowych prowadzi, odpowiednio, do stabilizacji struktury w niskim stanie spinowym lub do przesunięcia przejścia spinowego do niższych temperatur [6].

Literatura

[1] R. W. Hogue, S. Singh, S. Brooker, *Chem. Soc. Rev.*, **47** (2018) 7303.
[2] T. Shiga, M. Tachibana, H. Sagayama, R. Kumai, G. N. Newton, H. Oshio, M. Niheia, *Chem. Commun.*, **57** (2021) 10162.
[3] R. Bronisz, *Inorg. Chem.*, 44 (2005) 4463; J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek, *Chem. Eur. J.*, **17** (2011) 6807.
[4] M. Książek, M. Weselski, J. Kusz, R. Bronisz, *Dalton Trans.*, **51** (2022) 958.
[5] M. Weselski, M. Książek, P. Mess, J. Kusz, R. Bronisz, *Chem. Commun.*, **55** (2019) 7033; M. Weselski, M. Książek, D. Rokosz, A. Dreczko, J. Kusz, R. Bronisz, *Chem. Commun.*, **54** (2018) 3895; A. Białońska, R. Bronisz, L. Baranowski, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2013) 720.
[6] M. Weselski, D. Myslitska, M. Książek, M. Siczek, M. Kaźmierczak, V. Maliuzhenko, A. Tołoczko, J. Kusz, R. Bronisz, w przygotowaniu.

A-14

BADANIA STRUKTURALNE SOLI SREBRA(I) Z 1-(4-BROMOFENYLO)-N-(4H-1,2,4-TRIAZOL-4-YL)METANIMINĄ

Agata Białońska, Martyna Barut

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

Zasady Schiffa oparte na 1,2,4-triazolo-4-aminie wykazują tendencję do tworzenia dwurdzeniowych jednostek kationowych z jonami srebra(I) [1]. W takich dwurdzeniowych jednostkach, kationy srebra(I) połączone są dwoma mostkami N1,N2 pierścienia triazolowego. Trygonalną sferę koordynacyjną uzupełnia atom azotu N1(lub N2) monodentnie skoordynowanej cząsteczki pochodnej 1,2,4-triazolo-4-aminy lub cząsteczka rozpuszczalnika. Stosując w syntezie związków koordynacyjnych srebra(I) zasadę Schiffa zawierającą szkielet (*E*)-1-fenylo-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)metaniminowy, podstawniki w fragmencie fenylowym odgrywają znaczącą rolę na upakowanie dwurdzeniowych jednostek w krysztale. Gdy w pozycji 4 fragmentu fenylowego znajduje się atom bromu, wtedy dwurdzeniowe jednostki wykazują tendencję do tworzenia kryształów, dla których charakterystyczne są jednowymiarowe kanały zawierające cząsteczki rozpuszczalnika. Kryształy o podobnej budowie zostały otrzymane w reakcji soli miedzi(I) z 1-(4-X-fenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)metaniminą (gdzie X = chlor lub brom) [2, 3]. Usunięcie cząsteczek gościa powoduje reorientację dwurdzeniowych jednostek i reorganizację oddziaływań między nimi.

Na plakacie zostaną przedstawione wyniki badań wpływu anionu na tworzenie dwurdzeniowych jednostek srebra(I) z 1-(4-bromofenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)metan-1-iminą oraz na ich organizację w krysztale. Zastosowanie do syntezy heksafluorofosforanu srebra(I) prowadzi do utworzenia dwurdzeniowych jednostek srebra(I), w których dwa jony srebra(I) połączone są dwoma mostkami N1,N2 – podobnie jak w wyżej wymienionych układach, ale w odróżnieniu od nich, anion lub cząsteczka rozpuszczalnika wykazuje tendencję do koordynacji do jonów srebra(I), co wpływa na upakowanie dwurdzeniowych jednostek kationowych w krysztale.

Literatura

[1] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B*, **72** (2016) 171.
[2] A. Białońska, K. Drabent, B. Filipowicz, M. Siczek, *CrystEngComm.*, **15** (2013) 9859.
[3] E. Ganczar, A. Białońska, *Acta Cryst. B*, **79** (2023) 392.

A-15

WPŁYW ANIONU AZYDKOWEGO NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE ZWIĄZKÓW Cu(II) Z POCHODNĄ LIGANDA TERPIRYDYNY

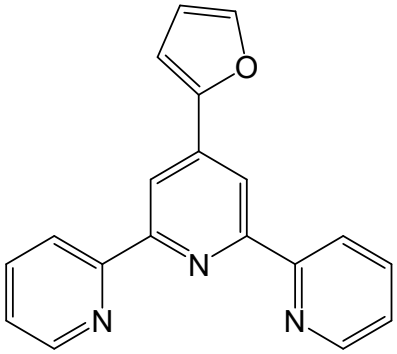
Weronika Bogdał[1,2], **Anna Jurowska**[1], **Maciej Hodorowicz**[1], **Janusz Szklarzewicz**[1]

[1] *Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*
[2] *Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, ul. Prof. St. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków*

Ligand terpirydyny jest płaskim, trójkleszczowym ligandem, który łatwo oddziałuje z jonami metali tworząc kompleksy o różnych właściwościach chemicznych i biologicznych. Płaska geometria jego cząsteczki i możliwość tworzenia oddziaływań π-π jest przyczyną powstawania rozlicznych struktur krystalicznych o intrygujących właściwościach. Zastosowanie w syntezie pochodnych opisywanego liganda prowadzi do zmiany wielu właściwości, w szczególności biologicznych i katalitycznych wyjściowych związków. [1, 2] Tak modyfikowane kompleksy znajdują liczne zastosowania w wielu dziedzinach przemysłu, jako magnesy molekularne, w obrazowaniu komórkowym czy leczeniu nowotworów. [3, 4]

W wyniku naszych badań otrzymano kompleksy miedzi(II) z pochodną liganda terpirydyny zawierającą pierścień furanowy, którą pokazano na Rysunku 1. Opracowano wysokowydajną ścieżkę syntezy, a także wykazano wpływ ilości anionu azydkowego na typ struktury i właściwości fizykochemiczne uzyskanych związków.

Wszystkie związki otrzymano w postaci czystej, jako dobrej jakości monokryształy, co umożliwiło przeprowadzenie badań rentgenostrukturalnych i tym samym jednoznaczne określenie ich struktur. Właściwości fizykochemiczne określono z pomocą pomiarów magnetycznych oraz metod woltamperometrycznych i spektroskopowych.



Rys. 1. Pochodna liganda terpirydyny.

Literatura

[1] G. J. Chen, Z. G. Wang, Y. Y. Kou, J. L. Tian, S. P. Yan, *J. Inorg. Biochem*, **122** (2013) 49.
[2] Z. Naseri, A. N. Kharat, A. Banavand, A. Bakhoda and S. Foroutannejad, *Polyhedron*, **33** (2012) 396–403.
[3] J. E. Beves, E. C. Constable, S. Decurtins, E. L. Dunphy, C. E. Housecroft, T. D. Keene, M. Neuburger, S. Schaffner and J. A. Zampese, *CrystEngComm*, **11** (2009) 2406–2416.
[4] G. Lowe, A. S. Droz, T. Vilaivan, G. W. Weaver, J. J. Park, J. M. Pratt, L. Tweedale and L. R. Kelland, *J. Med. Chem.*, **42** (1999) 3167–3174.

A-16

KRYSZTAŁY ODDYCHAJĄCE SOLI SREBRA(I) Z (E)-1-(2,4-DICHLOROFENYLO)-N-(4H-1,2,4-TRIAZOL-4-YLO)METANIMINĄ

Agata Białońska, Sylwia Cholewa

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

Ze względu na szeroki zakres zastosowań i ogromną różnorodność strukturalną materiały typu gospodarz-gość znajdują się w sercu zainteresowania świata nauki [1]. Wśród nich znajdują się takie, w których cząsteczki/jony gospodarza tworzą strukturę supramolekularną charakteryzującą się obecnością wolnych przestrzeni (w postaci kanałów lub warstw) zajętych przez cząsteczki/jony gościa. Biorąc pod uwagę, jak uwalnianie gościa może wpłynąć na strukturę i oddziaływania gospodarza, układy tego typu można podzielić na kilka grup – sztywne (pierwsza generacja), zdolne do reorientacji (druga generacja) i zdolne do reorganizacji (trzecia generacja). W pierwszej grupie, wystarczająco silne oddziaływania utrzymują strukturę gospodarza w niezmienionej postaci po uwolnieniu gościa, a struktura charakteryzuje się obecnością porów zajmowanych wcześniej przez cząsteczki gościa [2]. W drugiej grupie oddziaływania w obrębie struktury gospodarza zostają zachowane, jednakże struktura ta ujawnia pewną elastyczność i po uwolnieniu gościa ulega reorientacji prowadzącej do minimalizacji pustej przestrzeni zgodnie z zasadami gęstego upakowania [3]. W grupie trzeciej uwolnienie gościa powoduje reorientację w obrębie struktury gospodarza, czemu towarzyszy reorganizacja oddziaływań (zerwanie jednych i powstawanie innych) [4].

W reakcji trifluorometanosulfonianu srebra(I) z (*E*)-1-(2,4-dichlorofenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-ylo)metaniminą powstają kryształy, w których kationy srebra(I) tworzą dwurdzeniowe jednostki o kształcie litery X. Upakowaniu tych dwurdzeniowych jednostek towarzyszą jednowymiarowe kanały zajęte przez cząsteczki acetonitrylu. Badania strukturalne i sorpcyjne wykazały, że kryształy te można zaklasyfikować do układów typu gospodarz-gość trzeciej generacji. Desolwatacja prowadzi do reorientacji dwurdzeniowych jednostek i reorganizacji oddziaływań między nimi.

Literatura

[1] J. L. Steed, J. W. Atwood, *Supramolecular Chemistry*; (2022) 3-cia ed. John Wiley & Son.
[2] M. Mastalerz, I. M. Oppel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51** (2012) 5252.
[3] G. K. Kole, J. J. Vittal, *Chem. Rev.*, **42** (2013) 1755.
[4] S. Krause, N. Hosono, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59** (2020) 15325.

A-17

COPPER(II) COMPLEX WITH INDOMETHACIN

Patrycja Schab, Karolina Kafarska, Michał Gacki, Wojciech M. Wolf

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

Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are one of the most frequently used drugs for the treatment of pain, fever and various types of inflammation [1].

Indomethacin belongs to nonselective NSAIDs which exhibit side effects of inducing gastrointestinal ulceration and hemorrhages [2].

Therefore, drugs investigations are directed towards its modifications. In fact, coordination chemistry is one method to effectively modify pharmaceuticals. The studies proven that coordination compounds may show higher activity, reduced toxicities, better biological activity and new pharmaceutical properties compared with free NSAIDs [3,4].

Complex crystallizes in the triclinic space group P-1, with unit cell parameters: a= 11.7941(5) Å, b= 12.0669(6) Å, c= 16.0164(7) Å, α= 68.505(4)°, β= 83.818(4)°, γ= 62.035(5)°, V= 1867.53(17) $Å^3$, Z=1. The central atoms are surrounded by apical ethanol molecules and four indomethacin ligands placed at equatorial positions. Indomethacin links to copper atoms through carboxylate groups by syn-syn bridging (μ2-η1:η1) mode. The latter generates a copper carboxylate „paddle-wheel" cage.

Moreover, FTIR spectroscopic studies proved the presence of a coordination bond between the metal and the ligand. In addition, the coordination mode was determined. The DPPH radical method was used to investigate the antioxidant properties of the synthesized compound and the free ligand.

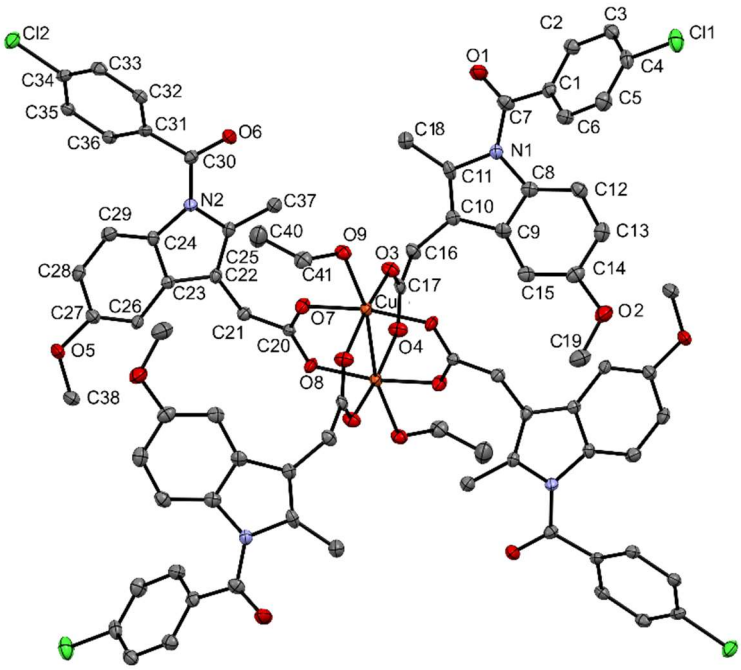


Fig. 1. The molecular structure of Cu(II) complex with indomethacin.

A-17

Literature

[1] E. M. Ahmed, N. A. Khalil, E. Ramadan, T. Tharwat, M. A. Ali, Z. Mahmoud, *Bioorg Chem,* **144** (2024).

[2] Q. Zhou, T. W. Hambley, B. J. Kennedy, P. A. Lay, P. Turner, B. Warwick, J. R. Biffin, H. L. Regtop, *Inorg Chem,* **39** (2000) 3742–3748.

[3] C. K. Modi, D. H. Jani, *Appl Organomet Chem*, **25** (2011) 429–436.

[4] L. Q. Chai, L. Zhou, H. Bin Zhang, K. H. Mao, H. S. Zhang, *New Journal of Chemistry,* **43** (2019) 12417–12430.

A-18

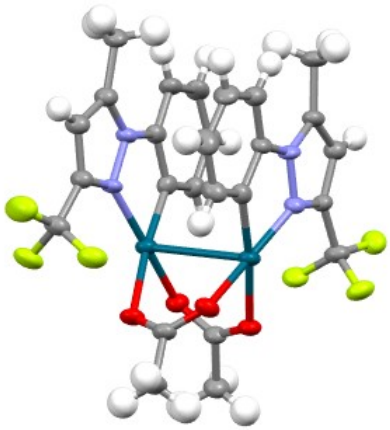
SYNTEZA ZWIĄZKÓW PALLADACYKLICZNYCH Z LIGANDAMI *N*-ARYLOPIRAZOLONOWYMI I *N*-ARYLOPIRAZOLOWYMI

Adrianna Gumienna, Nurbey Gulia, Jarosław Fornalski, Sławomir Szafert

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego,
Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

W ostatniej dekadzie, katalizowana związkami metali przejściowych funkcjonalizacja wiązania węgiel-wodór, stała się ważną metodą syntetyczną na drodze do cząsteczek lekopodobnych oraz produktów naturalnych.[1] Związki heterocykliczne zawierające azot stanowią ugrupowania, które efektywnie wykorzystuje się jako grupy kierujące dla katalizowanych palladem reakcji aktywacji wiązania C-H.[2,3] Podczas funkcjonalizacji C-H, dochodzi do przejściowego etapu, jakim jest prekoordynacja metalu aktywnego katalitycznie, czego efektem jest lepsza selektywność reakcji. Wynika to z faktu, iż funkcjonalizacja C-H zakłada wytworzenie nowego wiązania poprzez aktywację C-H w konkretnym miejscu w oparciu o położenie grupy kierującej zdolnej do koordynacji. W efekcie dochodzi do aktywacji pożądanego wiązania C-H poprzez wytworzenie przejściowego produktu zawierającego wiązanie węgiel-metal.

W trakcie prowadzonych badań, wykorzystując *N*-arylopirazole i *N*-arylopirazolony w reakcji z octanem palladu(II) otrzymano serię 16 związków palladacyklicznych. Dla 3 z nich otrzymano próbki krystaliczne i zmierzono struktury krystaliczne. **Rysunek 1** przedstawia wybrany z serii związek palladacykliczny. Otrzymane struktury związków palladu(II) charakteryzują się układem dimerycznym mostkowanym ligandami octanowymi. Płaskie ligandy aromatyczne stabilizują cząsteczkę poprzez oddziaływanie typu „staking”.



Rys. 1. Przykładowa struktura molekularna.

Literatura

[1] T.W. Lyons, M. S. Sanford, *Chem. Rev.*, **110** (2010) 1147–1169.
[2] N. Gulia, O. Daugulis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (2017) 3630.
[3] N. Gulia, A. Gumienna, J. Fornalski, M. Ambroziak, S. Szafert, *Chem. Eur. J.*, **28** (2022) e202202449

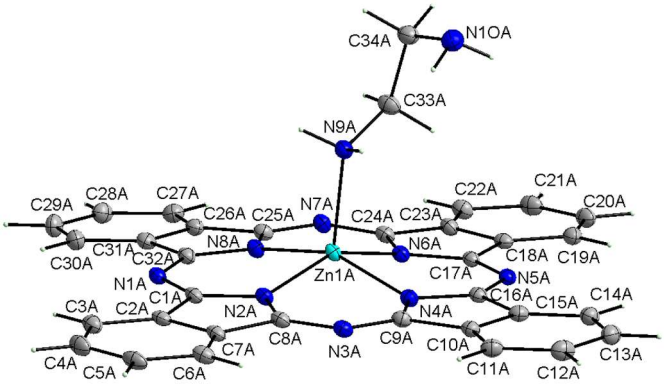
A-19

CONTROL OF SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY OF ZINC PHTHALOCYANINE BY THE ETHYLENEDIAMINE

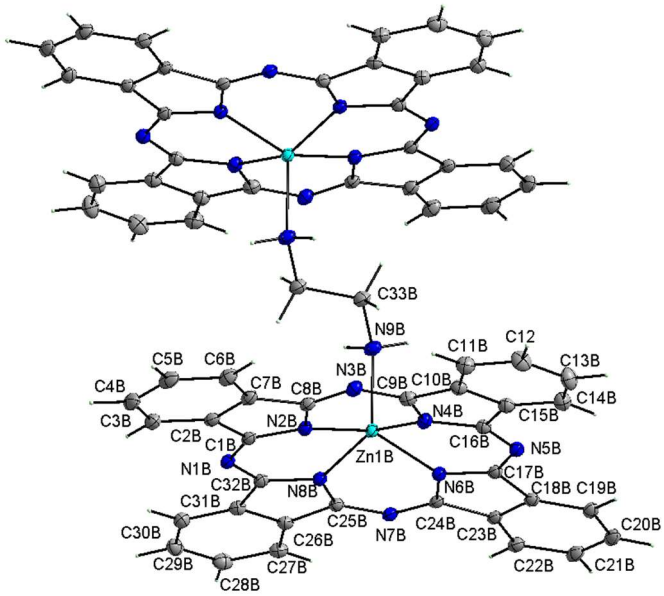
Jan Janczak

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-442 Wrocław,

The two axially ligated H-shaped and T-shaped zinc phthalocyanine derivatives, ZnPc(EDA)ZnPc and ZnPc(EDA), were obtained directly by thermal reaction of ZnPc in ethylenediamine (EDA) solution. Both complexes, ZnPc(EDA)ZnPc and ZnPc(EDA), co-crystallize with the EDA and water molecules yielding good-quality single crystals [ZnPc(EDA)ZnPc][ZnPc(EDA)]$_2$·2EDA·6H_2O – **1** (Figure 1).



(a)

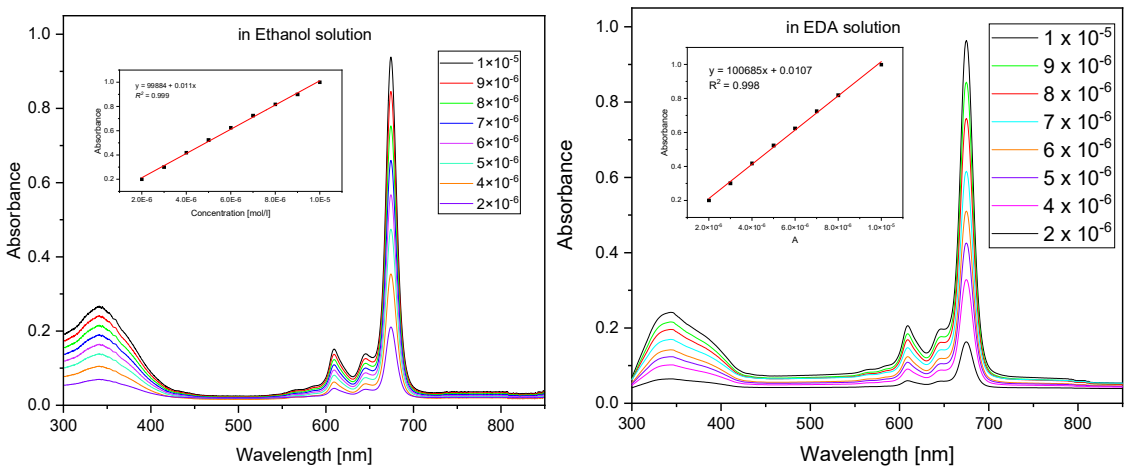


(b)

Fig. 1. Molecular structure of (a) T- and (b) H-shaped ZnPc(EDA) and $(ZnPc)_2$(EDA) complexes.

A-19

The interaction of Zn center of ZnPc with the axial substituent containing lone electron pair on NH_2 groups with zinc phthalocyanine in both zinc phthalocyanine derivatives, ZnPc(EDA)ZnPc and ZnPc(EDA), leads to a deviation of Zn from the centre of cavity by 0.442(3) and 0.514(3) Å in the T- and H-shaped molecules as well as causes, as expected, the deformation of the planar molecule ZnPc into a saucer-shape conformation. Thus, in both types of molecules the central Zn atom of ZnPc complexes with EDA molecule exhibits 4 + 1 coordination formed by the four isoindole nitrogen atoms of the Pc macrocycle at the equatorial position and the nitrogen atom of the amino group of the EDA molecule at the axial position. Supramolecular arrangement of the T-shaped and H-shaped ZnPc-derivatives in crystal is characterized by a reduction of π···π interactions and an improvement in inter-system crossing in relation to parent ZnPc, and is controlled by the N–H···O, N–H···N and O–H···O hydrogen bonds formed between the T- and H-shaped molecules and lattice EDA and water molecules, which results in increase its solubility and improved photophysical and photochemical properties. The aggregation behaviour of T- and H-shaped ZnPc derivatives building crystals **1** in solutions was investigated by UV-Vis spectroscopy by varying their concentration within the limits of the Beer-Lambert's law (Figure 2). In order to support and verify the experimental results, the DFT and time-dependent (TD) DFT calculations were also performed and will be presented.



(a) (b)

Fig. 2. UV-Vis absorption spectrum of **1** in ethanol (a) and in EDA (b) solutions at various concentrations (from 2×10^{-5} to 1×10^{-6} mol/l).

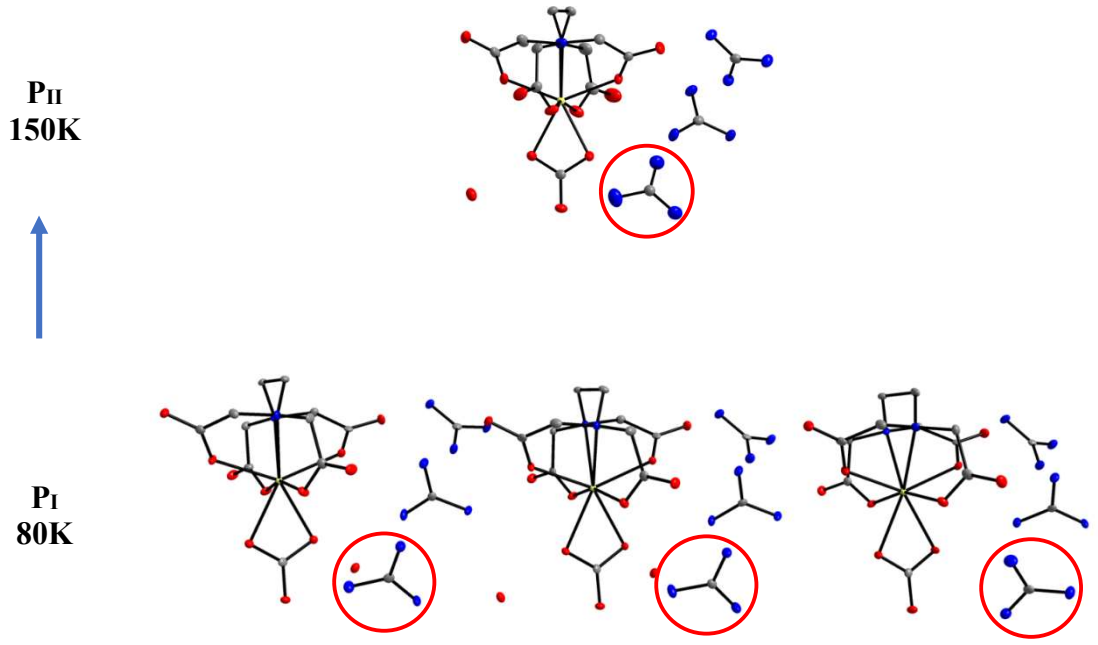
A-20

STRUKTURA KRYSTALICZNA I WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE UV-VIS-NIR ZWIĄZKÓW DYSPROZU(III) Z EDTA/CDTA I WĘGLANAMI

Marcin Ziobro, Rafał Janicki

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

Związki o wzorze $[C(NH_2)_3]_3[Dy(L)CO_3]\cdot H_2O$ gdzie L = EDTA, CDTA, otrzymano w wyniku reakcji wodorotlenku Dy(III) z odpowiednim poliaminopolikwasem w obecności 10-krotnego nadmiaru $[C(NH_2)_3]_2CO_3$. Wyznaczono struktury krystaliczne i wykazano, że kryształ $[C(NH_2)_3]_3[Dy(EDTA)CO_3]\cdot H_2O$ jest izostrukturalny z $[C(NH_2)_3]_3[Er(EDTA)CO_3]\cdot H_2O$, ale w temperaturze ~110 K występuje przejście fazowe. Przejście to związane jest z częściowym porządkowaniem kationu guanidyniowego, jak to przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Porównanie komórek elementarnych w fazie P_I (80K) i P_{II} (150K).

Zaobserwowane przejście fazowe zostało również stwierdzone w widmach absorpcyjnych UV-vis-NIR przejść f-f u jonu Dy(III). Widma zarejestrowano w szerokim zakresie temperatur 300K – 4K.

Literatura

[1] R. Janicki, A. Mondry, *Inorg. Chem. Front.*, **6** (2019) 153–163.

A-21

BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE KOMPLEKSÓW $[RU(H)(CO)(TMPHEN)(PPH_3)_2]PF_6$ ORAZ $[RU(H)(CO)(DTBBPY)(PPH_3)_2]PF_6$

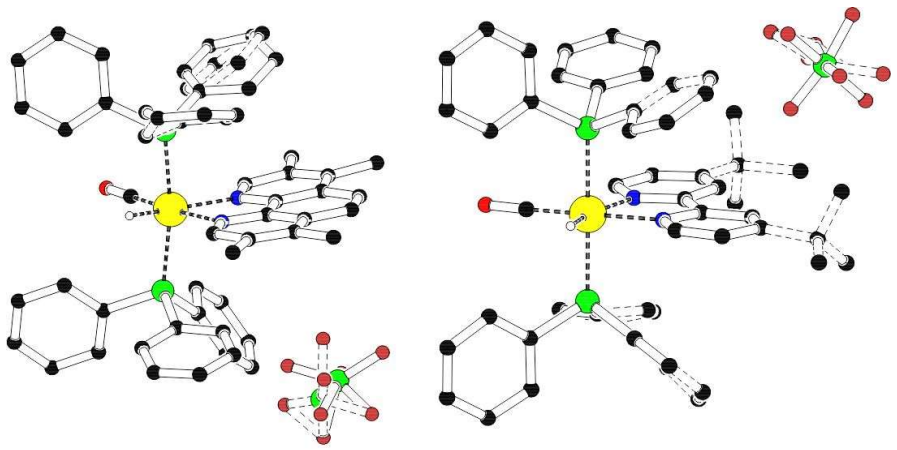
Waldemar Wysocki, Anna Kamecka, Zbigniew Karczmarzyk

Instytut Nauk Chemicznych,Uniwersytet w Siedlcach,
ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

Kationowe kompleksy Ru(II) stanowią grupę związków wykazujących interesujące właściwości fotofizyczne, fotochemiczne, a także fotobiologiczne, które są kluczowe dla potencjalnych zastosowań. Kompleksy rutenu(II) są wykorzystywane w wielu dziedzinach przemysłu, nauki i w medycynie, m.in. jako warstwy fotoaktywne w ogniwach słonecznych (DSCC), katalizatory oraz fotouczulacze w terapii i diagnostyce fotodynamicznej (PDT, PDD) [1–3]. Badania zależności pomiędzy strukturą a właściwościami emisyjnymi tych kompleksów są interesujące zarówno z teoretycznego punktu widzenia, jak i ze względu na ich potencjalne zastosowania.

Związki koordynacyjne typu $[Ru(H)(CO)(N^N)(PPh_3)_2](PF_6)$ (PPh_3 – trifenylofosfina oraz N^N – dtbbpy oraz tmphen) otrzymano z wykorzystaniem prekursora $[Ru(H)_2(CO)(PPh_3)_3]$ [3,4]. Kationowe kompleksy $[Ru(H)(CO)(dtbbpy)(PPh_3)_2]^+$ oraz $[Ru(H)(CO)(tmphen)(PPh_3)_2]^+$ zostały wyizolowane w postaci soli poprzez dodanie do mieszaniny reakcyjnej nadmiaru KPF_6. Otrzymane związki koordynacyjne zostały scharakteryzowane za pomocą metod spektroskopowych: ^1H NMR, ^{31}P NMR, FT-IR i UV-VIS [5].

W prezentowanym komunikacie przedstawiamy syntezę, struktury krystaliczne i właściwości emisyjne dwóch związków koordynacyjnych rutenu(II): heksafluorofosforanu karbonylo-(hydrydo)-(3,4,7,8-tetrametylo-1,10-fenantrolino)-bis(trifenylofosfino)-rutenu(II) (**1**) oraz heksafluorofosforanu karbonylo-(hydrydo)-(4,4'-di-tert-butylo-2,2'-bipirydyno)-bis(trifenylofosfino)-rutenu(II) (**2**).



(1) **(2)**

Oba związki koordynacyjne wykazują silne właściwości luminescencyjne w temperaturze 77 K, ale inna jest natura stanów wzbudzonych odpowiedzialnych za

emisję tych kompleksów. Kompleks $[Ru(H)(CO)(dtbbpy)(PPh_3)_2]^+$ wykazuje fosforescencję wynikającą z przejścia $S_0 \leftarrow {}^{3*}MLCT$ (szerokie pasmo przy λ_{em} = 519 nm, τ_{em} = 130 μs), natomiast fosforescencja kompleksu $[Ru(H)(CO)(tmphen)(PPh_3)_2]^+$ jest rezultatem przejścia $S_0 \leftarrow {}^{3*}LC$ (pasmo o strukturze wibronowej przy λ_{em} = 480, 514, 550 nm, τ_{em} = 2300 μs). W temperaturze 298 K kompleks $[Ru(H)(CO)(tmphen)(PPh_3)_2]^+$ nie wykazuje właściwości emisyjnych, natomiast kompleks $[Ru(H)(CO)(dtbbpy)(PPh_3)_2]^+$ wykazuje emisję związaną z obecnością wzbudzonego stanu ${}^{3*}MLCT$ (ϕ_{em} ~ 0.09 %, τ_{em} ~ 0.097 μs) [5].

Literatura

[1] A. Soupart, F. Alary, J.L. Heully, P.I.P. Elliott, I.M. Dixon, *Coord. Chem. Rev.*, **408** (2020) 213184.
[2] N. Tomar, A. Agrawal, V.S. Dhaka, P.K. Surolia, *Sol. Energy*, **207** (2020) 59–76.
[3] C. Sonkar, S. Sarkar, S. Mukhopadhyay, *RSC Med Chem.*, **13** (2022) 22–38.
[4] F. Yu, W-K. Chu, C. Shen, Y. Luo, J. Xiang, S-Q. Chen, C-C. Ko, T-C. Lau, *Eur. J. Inorg. Chem*, (2016) 3892.
[5] A. Kamecka, W. Muszyńska, A. Kapturkiewicz, *J. Lumin.*, **192** (2017) 842.

A-22

IMPACT OF MODULATIONS ON Π STACKING AND AUROPHILIC INTERACTIONS IN NEW POLIMORPH OF PYREN-1-OYLACETYLIDE GOLD(I) COMPLEX

Anna Makal, Joanna Krzeszczakowska

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

Gold(I) complexes featuring aurophilic interactions attract considerable attention because of their tunable photo physical properties [1] and polymorphism. A relatively large Pyren-1-oylacetylide gold(I) complex (pyrEt) [2] has a particular propensity to form various molecular arrangements in the solid state, which in turn display distinct pressure-dependent fluorescence and piezochromism.

We present a study of a new pyrEt polymorph β, which is commensurately modulated at 1 atm and 120K. A series of high-pressure single crystal XRD experiments collected at the synchrotron (conditions from 1 atm to 3 GPa) indicates notable variation of the modulation vector with pressure towards an incommensurate case.

In our study, high quality, single crystal XRD data collected in-house allowed us to describe the crystal structure in detail, focusing on the modulation of aurophilic and π stacking interactions. Furthermore, we propose a general model of incommensurately modulated structure of PyrEt-β, appropriate for the future refinements against high-pressure data sets.

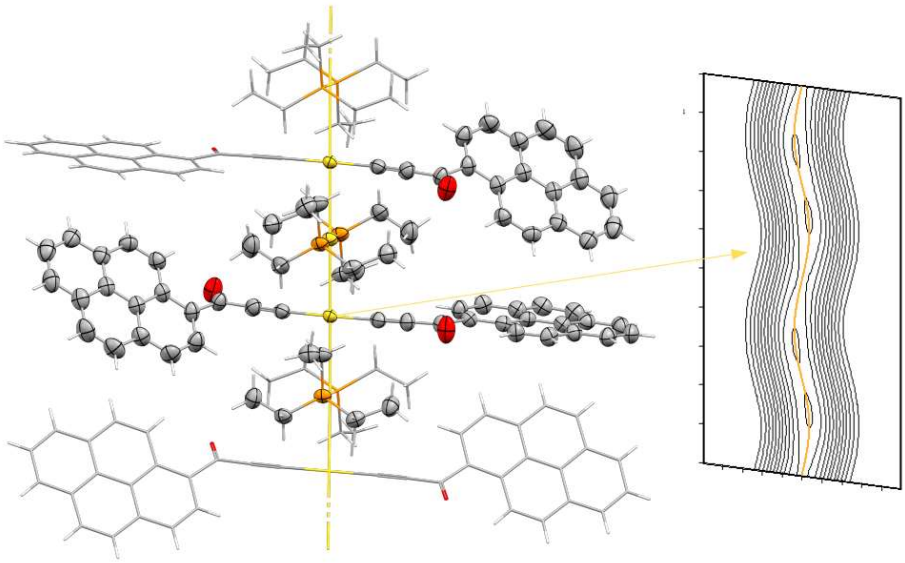


Fig 1. Commensurately modulated structure of PyrEt β.

We acknowledge ESRF for provision of synchrotron radiation facilities under proposal number CH-6630 and we would like to thank Tomasz Poręba for assistance and support in using beamline ID15B. The successive assistance of Aleksandra Zwolenik,

A-22

Róża Jastrzębska and Bartłomiej Trojanowski in high-pressure single crystal data collection is greatly appreciated.

We acknowledge financial support from National Science Foundation grant OPUS 2021/41/B/ST4/02760

Literature:

[1] N. Mirzadeh *et al.*, *Chem. Rev.*, **120** (2020) 7551−7591.
[2] M. Głodek *et al.*, *Dalton Trans.*, **47** (2018) 6702−6712.

A-23

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS OF CHIRAL COBALT(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH HYDRAZONE LIGAND

Zahra Alipour[1], Rahman Bikas[1], Neda Heydari[2], Tadeusz Lis[2]

[1] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, 34148-96818, Qazvin, Iran*
[2] *Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, Wroclaw 50-383, Poland*

The research on chirality and controlling pure stereochemistry in the synthesis of chiral molecules is of great importance in chemistry, pharmacy, and material sciences [1]. The design and synthesis of chiral complexes is an important research field in the development of catalysts for asymmetric synthesis. The reaction of metal salt precursors with chiral ligands is the most popular method for the synthesis of chiral complexes [2]. Here, we report the synthesis, characterization and crystal structure of two new chiral Co(II) coordination compounds with ONN-donor hydrazone ligand. These chiral coordination compounds were synthesized by the reaction of $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ with chiral Schiff base ligand that has been obtained by the reaction of 2-acetlypyridine with chiral R- and S-mandelic hydrazide in methanol. The single crystals of both R- and S-enantiomers were obtained in acetonitirle by thermal gradient method. The air stable crystals were characterized by spectroscopic methods and their structures were determined by single crystal X-ray analysis. X-ray analysis indicated that these compounds have same structure and compositions and only their chirality is different. The general formula of these compounds is $[Co(H_2L)_2][CoCl_4] \cdot (CH_3CN)(H_2O)$, where H_2L is the hydrazone ligand. These compounds have been crystallized in *P1* space group of triclinic system. It should be noted that the hydrazone ligand is coordinated as a tridentate neutral ligand to the metal core and the water and acetonirile molecules are stabilized in the crystal by hydrogen bond interactions. Due to the presence of several intermolecular interactions in the structure of these compounds, Hirshfeld surface analysis was done to study the details of the intermolecular interactions in these compounds (see Fig. 1). These studies confirmed the presence of N−H···O, O−H···Cl, C−H···N, C−H···Cl and C−H···O interactions in the structure of these compounds. Also, there are weak π···π interactions in these structures.

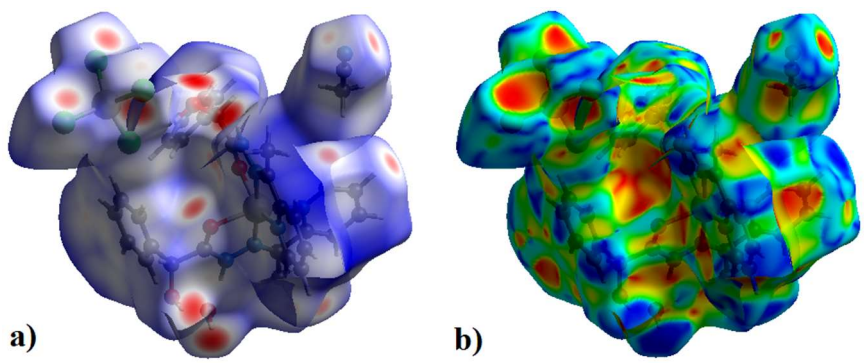


Fig. 1. Hirshfeld surface of chiral Co(III) coordination compounds; a) d_{norm} and b) shape index.

A-23

References

[1] K. W. Mwamwitwa, R. M. Kaibere, A. M. Fimbo, W. Sabitii, N. E. Ntinginya, B. T. Mmbaga, D. H. Shewiyo, A. D. Smith, E. A. Kaale, *Sci. Rep.*, **14** (2024) 10603.

[2] Y. Huang, T. Hayashi, *Chem. Rev.*, **122** (2022) 14346–14404.

A-24

BADANIA STRUKTURALNE ZWIĄZKU O AKRONIMIE 5OS5 W FAZIE KRYSTALICZNEJ I NEMATYCZNEJ

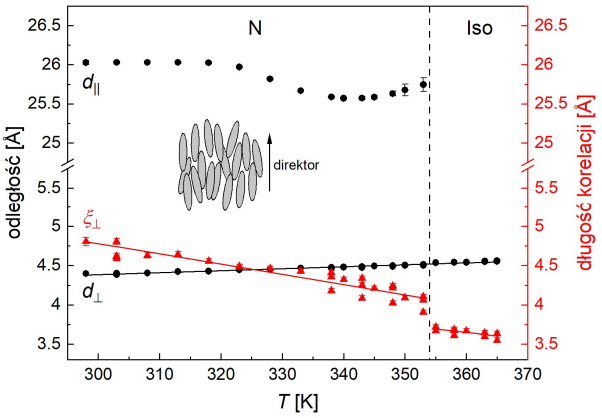
Aleksandra Deptuch[1], Ewa Juszyńska-Gałązka[1,2], Bartosz Sęk[3], Sebastian Lalik[4], Mirosława D. Ossowska-Chruściel[5], Janusz Chruściel[5], Monika Marzec[4]

[1] Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków
[2] Research Center for Thermal and Entropic Science, Graduate School of Science, Osaka University, 560-0043 Osaka
[3] Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, ul. Reymonta 19, 30-059 Kraków
[4] Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków
[5] Wydział Nauk Ścisłych i Przyrodniczych, Uniwersytet w Siedlcach, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

Tioester $C_5H_{11}OPhCOSPhC_5H_{11}$ o akronimie 5OS5 tworzy w szerokim zakresie temperatur ciekłokrystaliczną fazę nematyczną [1,2], charakteryzującą się dalekozasięgowym uporządkowaniem orientacyjnym. Średni kierunek uporządkowania długich osi cząsteczek oznaczany jest wersorem nazywanym direktorem. Porządek pozycyjny w fazie nematycznej jest wyłącznie bliskozasięgowy, opisany przez średnią odległość między cząsteczkami d i długość korelacji ξ. Ze względu na anizotropię fazy nematycznej, wartości w kierunku równoległym do direktora $d_{\parallel}$, $\xi_{\parallel}$ są znacznie większe niż $d_{\perp}$, $\xi_{\perp}$ w kierunku prostopadłym do niego [3].

Niniejsze badania miały na celu scharakteryzowanie uporządkowania pozycyjnego bliskiego zasięgu w fazie nematycznej i polimorfizmu w fazie stałej oraz określenie kinetyki krystalizacji związku 5OS5. Wykorzystane metody badawcze to dyfrakcja rentgenowska (XRD) na próbce proszkowej, różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC), mikroskopia polaryzacyjna (POM) i obliczenia oparte na teorii funkcjonału gęstości elektronowej (DFT).

Dyfraktogramy zebrane w fazie nematycznej wskazują, że długość korelacji $\xi_{\perp}$ jest porównywalna z szerokością molekuł $d_{\perp}$ (Rys. 1), co oznacza korelacje wyłącznie między najbliższymi sąsiadami. Odległość $d_{\parallel}$ jest większa od przewidywanej, co wskazuje na łączenie się molekuł w dimery, prawdopodobnie poprzez słabe wiązania wodorowe typu C-H…O, których istnienie wykazano w fazie krystalicznej [4] i które są potwierdzone przez obliczenia DFT. Ze względu na efekty aparaturowe, nie można wyznaczyć długości korelacji $\xi_{\parallel}$. Dopasowanie Rietvelda dla próbki po krystalizacji z fazy nematycznej wskazuje, że powstała faza, oznaczona jako Cr1, jest identyczna z jednoskośną fazą krystaliczną o grupie przestrzennej $P2_1/c$, wyznaczoną dla monokryształu otrzymanego z roztworu w etanolu [4]. Na podstawie dyfraktogramów zebranych w różnych temperaturach można wyznaczyć współczynniki rozszerzalności temperaturowej dla tej fazy. Dla mniejszych objętościowo próbek używanych w pomiarach POM i DSC obserwuje się w pewnych przypadkach przejście do innej, słabiej uporządkowanej fazy krystalicznej Cr2, która podczas ogrzewania ulega przejściu do Cr1 na drodze zimnej krystalizacji. Część wyników przedstawiona jest w publikacji [2].



Rys. 1. Średnie odległości *d* między molekułami 5OS5 i długość korelacji ξ porządku bliskiego zasięgu w fazie nematycznej i cieczy izotropowej.

Podziękowania: Dziękujemy dr. hab. Wojciechowi Zającowi (IFJ PAN) za pomoc w obliczeniach DFT, wykonanych na klastrze Ares z Akademickiego Centrum Komputerowego Cyfronet AGH w ramach infrastruktury PL-Grid. Kalorymetr PerkinElmer DSC 8000 został zakupiony ze środków European Regional Development Fund Operational Program Infrastructure and Environment (POIG.02.01.00-12-023/08).

Literatura

[1] M.D. Ossowska-Chruściel, *Otrzymywanie i badania ciekłokrystalicznych tioestrów*, Wydawnictwo Akademii Podlaskiej, Siedlce (2008).
[2] A. Deptuch, B. Sęk, S. Lalik, W. Zając, M.D. Ossowska-Chruściel, J. Chruściel, M. Marzec, *Crystals* **14** (2024) 367.
[3] D. Demus, J. Goodby, G.W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill (ed.), *Handbook of Liquid Crystals*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim (1998).
[4] J. Chruściel, B. Pniewska, M.D. Ossowska-Chruściel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **258** (1995) 325.

A-25

CAN CRYSTALS WITH WEAK INTERMOLECULAR FORCES HAVE HIGH MELTING POINTS?

Elżbieta Łastawiecka[1], Joanna Matysiak[2], Marek Stankevič [1], Anna E. Kozioł[1], Konrad Dyk[1], Daniel M. Kamiński[1]*

[1] Department of Organic Chemistry and Crystal Chemistry, Institute of Chemical Sciences, Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University, Gliniana 33, 20-614 Lublin, Poland
[2] Department of Chemistry, University of Life Sciences, Akademicka 15, 20-950 Lublin, Poland
**e-mail: daniel.kaminski@umcs.pl*

Investigated alicyclic diphosphine dioxides are small organic molecules with high melting temperatures (~400 ºC) that are characterized only by Coulombic and van der Waals interactions. An understanding of their fundamental properties, such as melting points, is essential to incorporating these compounds into relevant technologies. To better understand the reasons for their high melting points, we synthesize, crystallize, and analyze new analogues of these compounds. Additionally, lattice energy calculations for the presented compounds and an additional 10 compounds from the Cambridge Crystallography Database were performed. After that, four models for predicting melting temperature are proposed based on the Structure-Property Relationship (QSPR) calculations. We found that lattice energy does not correlate with temperature. The van der Waals forces are equally important as Coulombic forces for lattice crystal stabilization in all investigated cases. From the models, we found that molecular volume as well as lattice energy are two of the most important descriptors in melting temperature prediction. The limited data set does not allow for the use of more complex models.

A-26

STRUCTURAL DIVERSITY OF SQUARIC ACID COMPLEXES WITH SELECTED APIs

Elżbieta Bartoszak-Adamska[1]*, Mateusz Gołdyn[1,2], Zofia Dega-Szafran[1], Wirginia Cholewińska[1], Anna Komasa[1]

[1] Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
[2] Center for Advanced Technology, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 10, 61-614, Poznań
**e-mail: ela@amu.edu.pl*

The search for new forms of known and already used active pharmaceutical ingredients (APIs) has become a significant trend in the pharmaceutical industry in recent years. By creating new crystal forms, the final properties (e.g. solubility, permeability, toxicity, thermal and chemical stability) can be modulated without changing the pharmacological nature of the API. Theophylline (Tph), gabapentin (Gbp) and trimethoprim (Tmp) selected for these studies as APIs can form typical solid forms, i.e. salts, hydrates, solvates, and cocrystals. Squaric acid (H_2SQ) was used as the acid coformer, notable for its ability to act as a supramolecular synthon capable of forming various networks through hydrogen bonding. In the crystal structure of the obtained salts, hydrogen squarate anions (HSQ^-) are assembled into head-to-tail chains (Gbp·HSQ) or cyclic dimers (Tmp·HSQ), while in Tph·HSQ trihydrate, HSQ^- anions do not interact directly with each other *via* hydrogen bonds (Fig.1).

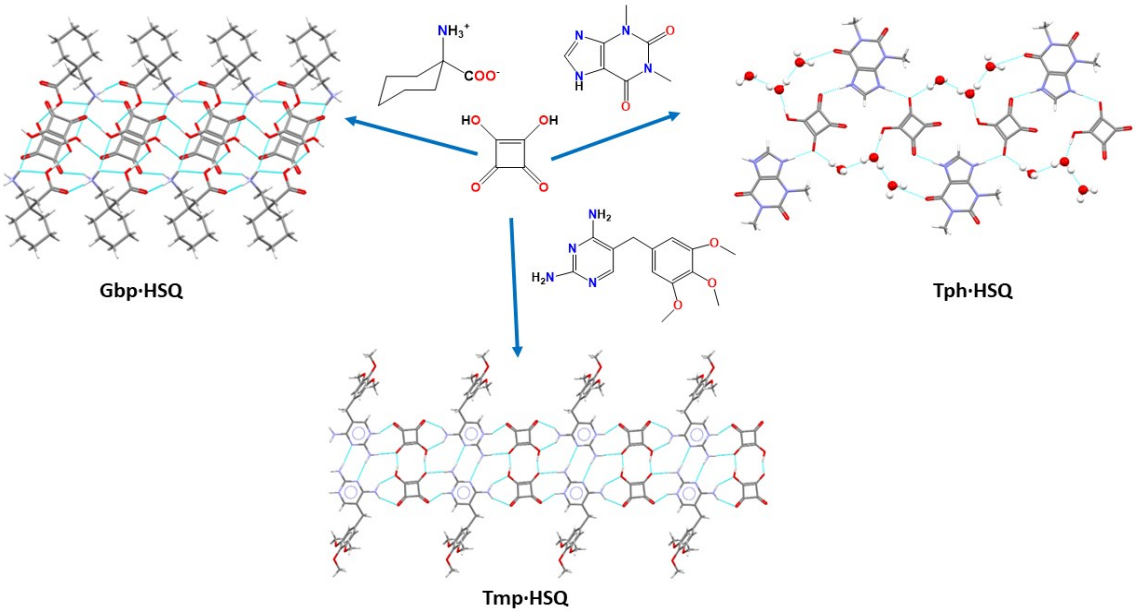


Fig. 1. Complexes of squaric acid with gabapentin (Gbp), trimethoprim (Tmp) and theophylline (Tph).

Acknowledgements
The research was supported by Adam Mickiewicz University funds from the Initiative of Excellence – Research University (IDUB) program research grant "Study@research" no. 096/34/UAM/0042.

A-27

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW MOLECULAR SALTS OF MICONAZOLE WITH PYRAZINECARBOXYLIC ACID DERIVATIVES

Anna Ben[1,2,3], Elżbieta Bartoszak-Adamska[3], Lilianna Chęcińska[1]

[1] University of Lodz, Faculty of Chemistry, st. Pomorska 163/165, 90-236 Lodz
[2] University of Lodz Doctoral School of Exact and Natural Sciences, st. Jana Matejki 21/23, 90-237 Lodz
[3] Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, st. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

In recent decades, pharmaceutical cocrystals that include an active pharmaceutical ingredient (API) have attracted the interest of chemists and pharmacists because of their unique properties. Due to the fact that about 40% of drugs on the pharmaceutical market have low solubility in water, modifications are being sought so that the resulting drugs have the most favourable properties. The formation of cocrystals, molecular salts and cocrystals of salts can offer better properties compared to the parent drug, such as solubility, biodegradability and stability [1].

The main object of this project is miconazole (Fig. 1), which is an imidazole-based antifungal drug that shows a broad spectrum of activity against various fungi, yeasts and selected Gram-positive bacteria [2]. As part of our research, two molecular salts of miconazole have been obtained, where pyrazinecarboxylic acid derivatives are used as co-crystallizing (coformer) substances. The new multicomponent forms have been examined using X-ray single-crystal diffraction, and solubility studies have been performed.

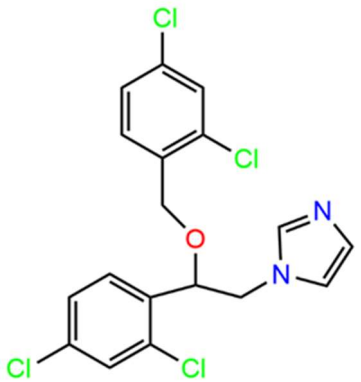


Fig. 1. Structural formula of miconazole.

References
[1] A. Karagianni, M. Malamatari, K. Kachrimanis, *Pharmaceutics*, **10** (2018) 18.
[2] P. R. Sawyer, R. N. Brogden, R. M. Pinder, T. M. Speight, G. A. Avery, *Drugs*, **9** (1975) 406–423.

Acknowledgement: research stay at the Adam Mickiewicz University realized by the MOST program.

A-28

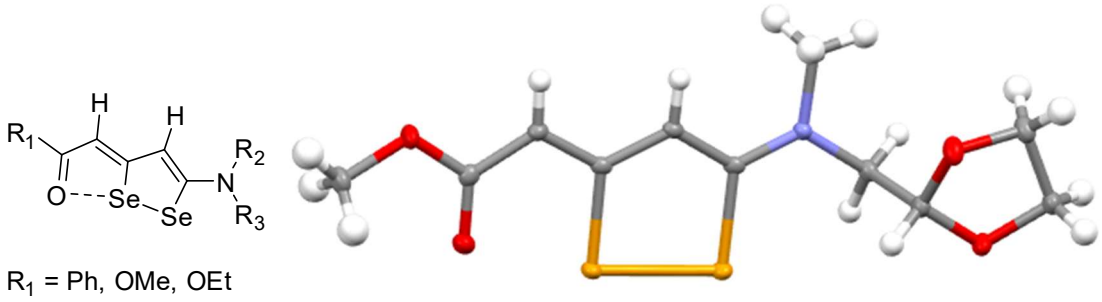
SYNTEZA DISELENOWYCH ZWIĄKÓW HETEROCYKLICZNYCH Z 1-BROMOBUTADIYNÓW

Jakub Bielczyński, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego,
Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Związki selenoorganiczne stanowią ciekawą grupę związków m. in. ze względu na swoje potencjalne właściwości biologiczne [1]. Pomimo tego, że selenoorganiczne molekuły nie są jeszcze szeroko stosowane w lecznictwie to ich skuteczność została już potwierdzona w przypadku kilku jednostek chorobowych [2]. Interesująca grupa tych związków, zawierająca w swojej strukturze pięcioczłonowy pierścień z dwoma sąsiadującymi atomami selenu, została niedawno zsyntezowana podczas prób uzyskania pochodnych selenofenu [3].

W trakcie badań udało się uzyskać większą rodzinę związków przedstawionych na Rysunku 1 różniących się między sobą podstawnikiem aminowym oraz grupą wyciągającą elektrony. Dla kilku z nich udało się zmierzyć struktury krystaliczne co pozwoliło na wgląd w strukturę pierścienia heterocyklicznego oraz interesujące oddziaływanie Se – O różniące się w zależności od użytej grupy wyciągającej elektrony.



Rys. 1. Ogólna struktura uzyskiwanych związków oraz przykładowa struktura molekularna.

Literatura

[1] M. Ninomiya, D. R. Garud, M. Koketsu, *Coord. Chem. Rev.*, **255** (2011) 2968–2990.
[2] V. K. Jain, K. I. Priyadarsini, *Organoselenium compounds in biology and medicine: synthesis, biological and therapeutic treatments,* 2017, *RSC*.
[3] P. Męcik, B. Pigulski, S. Szafert, *Org. Lett.*, **23** (2021) 1066–1070.

A-29

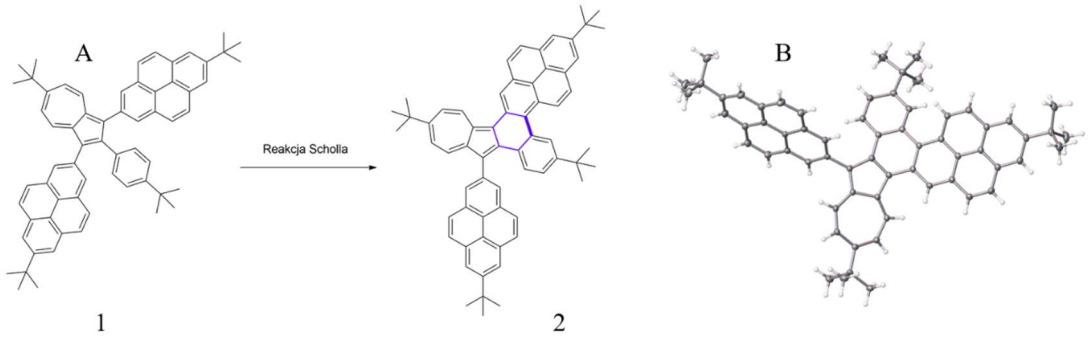
REAKCJA SCHOLLA W SYNTEZIE POLICYKLICZNYCH UKŁADÓW AROMATYCZNYCH ZAWIERAJĄCYCH AZULEN

Justyna Biesaga, Sławomir Szafert, Bartłomiej Pigulski

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

Azulen jest niebenzenoidowym związkiem aromatycznym, izomerem naftalenu. Jego struktura przekłada się na unikalne właściwości fizykochemiczne, takie jak duży moment dipolowy, wąska przerwa energetyczna między poziomami HOMO i LUMO oraz nietypowa fluorescencja wbrew regule Kashy [1]. Ze względu na te cechy, różnorodne układy π-elektronowe zawierające motyw strukturalny azulenu są wykorzystywane do projektowania nowych zaawansowanych materiałów, które mogą znaleźć zastosowanie np. w budowie organicznych tranzystorów polowych i ogniw słonecznych [2].

Jednakże, jak dotąd ilość dostępnych metod otrzymywania takich struktur jest ograniczona. Aby wypełnić tę lukę, podjęliśmy badania nad syntezą policyklicznych układów aromatycznych zawierających azulen z wykorzystaniem reakcji Scholla [3]. W zależności od zastosowanych podstawników obserwowaliśmy różny przebieg procesu utleniania i poniższy przykład (Rys. 1.) reprezentuje jedną z dróg do sprzężonych produktów. W określeniu struktury produktu utleniania jak również do analizy jego aromatyczności niezbędna była rentgenografia strukturalna.



Rys. 1. A – ogólny schemat syntezy, B – struktura molekularna produktu 2.

Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego (Grant UMO-2022/47/D/ST4/03312) finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki.

Literatura

[1] A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Lett.*, **50**(1) (2021) 195–212.
[2] H. Xin, X. Gao, *ChemPlusChem*, **82**(7) (2017) 945–956.
[3] J. Biesaga, B. Pigulski, wyniki nieopublikowane.

A-30

FLUORESCENCE TUNING IN OHIMS: SUMMARIZING THE EFFECTS OF STRUCTURE AND 8-HYDROXYQUINOLINE DERIVATIVES ON SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Marta Bogdan, Tomasz Sierański, Marcin Świątkowski, Agata Trzęsowska- Kruszyńska

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

Organic-inorganic hybrid materials (OIHMs) based on 8-hydroxyquinoline (8hq) and its derivatives, 5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline ($8hqCl_2$) and 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline ($8hqBr_2$), combined with chlorides and bromides of p- and d-block metals, exhibit intriguing fluorescence properties. This study focuses on the comparative analysis of their fluorescence behavior in relation to structural differences arising from the use of various ligands.

The fluorescence intensity in these OIHMs is significantly influenced by the presence of halogen substituents on the quinoline ring. Based on our previous findings with $8hqCl_2$ compounds, where the introduction of bromine in the halogenometallate anion led to enhanced fluorescence in the presence of anion-π interactions [1,2] we hypothesized that a similar effect might be observed in $8hqBr_2$ compounds. However, contrary to our expectations, the compounds with the $8hqBr_2$ ligand showed substantially quenched fluorescence compared to those with 8hq and $8hqCl_2$. This highlights the complex interplay between bromine positioning and anion-π interactions in modulating fluorescence outcomes.

In compounds based on the $8hqBr_2$ ligand, the observed fluorescence quenching can be attributed to several factors. The presence of bromine substituents on the $8hqBr_2$ ligand appears to disrupt the π-π* transitions, particularly the ligand-to-ligand charge transfer (LLCT) transitions, which are crucial for fluorescence in compounds with 8hq and $8hqCl_2$ ligands. The engagement of electron density on the bromine atoms in these LLCT transitions may play a significant role in their disruption. Furthermore, the coexistence of $8hqBr_2$ ligands with open-shell metal ions contributes to the quenching effect, consistent with previous observations linking open-shell ions to reduced fluorescence in 8hq and $8hqCl_2$ compounds [3].

Interestingly, the 'bromine effect' observed in $8hqCl_2$ compounds, where the introduction of bromine in the halogenometallate anion led to enhanced fluorescence in the presence of anion-π interactions, is not replicated in the $8hqBr_2$ series [1,2]. Despite the consistent presence of bromine as a substituent on the ligand and potentially in the halogenometallate anion, the anticipated fluorescence enhancement is not observed, even with anion-π interactions present. This underscores the nuanced influence of bromine positioning on fluorescence outcomes.

The presence of water molecules in the crystal lattice further contributes to fluorescence quenching, as they can efficiently fill the free spaces created by the irregular shape of the substituted ligands. Most $8hqBr_2$-based compounds form hydrates, which can facilitate this quenching effect [4].

In conclusion, this study provides valuable insights into the fluorescence behavior of OIHMs based on 8hq and its derivatives, highlighting the intricate interplay of

structural factors, supramolecular interactions, and quenching mechanisms. These findings contribute to the understanding of fluorescence modulation in coordination compounds and pave the way for the development of novel photophysical applications.

References

[1] M. Bogdan, T. Sierański, M. Świątkowski, A. Trzęsowska-Kruszyńska, *CrystEngComm*, **25** (2023) 1993.
[2] M. Bogdan, T. Sierański, M. Świątkowski, A. Trzęsowska-Kruszyńska, *Crystal Growth & Design*, **24** (2024) 93.
[3] J. R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd ed., Springer, New York, 2006
[4] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 1515.

A-31

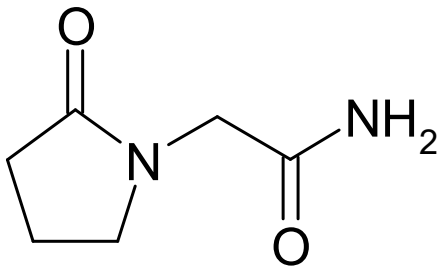
SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE NOWYCH KO-KRYSZTAŁÓW PIRACETAMU

Ida Bruchmann*, Liliana Mazur

Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin
**e-mail: idad.br@gmail.com*

Ko-kryształy są koncepcją chemii supramolekularnej, która zyskała szerokie zainteresowanie w wielu obszarach chemii, biologii, farmacji. Ko-krystalizacja pozwala na wykorzystanie synergii między różnymi związkami chemicznymi, co często prowadzi do powstania materiałów o lepszych właściwościach, niż ich pojedynczych komponentów. Największe znaczenie ko-krystalizacji odnotowuje się w kontekście badań nad nowymi lekami [1]. Podejście oparte na syntezie faz wieloskładnikowych daje duże możliwości modyfikacji parametrów fizyko-chemicznych aktywnych składników farmaceutycznych (APIs) bez zmiany ich właściwości terapeutycznych [2]. Co więcej, poszerza spektrum możliwych form stałych związku i może dawać dostęp do nowych form polimorficznych rozseparowanych składników. Prowadzone od niemal dwóch dekad badania nad ko-kryształami farmaceutycznymi dowodzą jednak szeregu ograniczeń w ich zastosowaniu aplikacyjnym. Część z nich ma charakter semantyczny. Źródłem trudności może być też jeszcze większa, niż ma to miejsce w przypadku faz jednoskładnikowych, częstość występowania odmian polimorficznych i solwatów [1,2].

Piracetam (2-okso-1-pirolidyno-acetamid) (Schemat 1) jest lekiem nootropowym z grupy racetamów, stosowanym w leczeniu zaburzeń poznawczych i demencji, zawrotów głowy, mioklonii korowych, dysleksji czy anemii sierpowatej [3]. Związek posiada ten sam fragment 2-okso-pirolidonu, co kwas piroglutaminowy i jest cykliczną pochodną neuroprzekaźnika – kwasu γ-aminomasłowego (GABA). Dotychczas potwierdzono występowanie 5 odmian polimorficzne czystego piracetamu, z czego dwie są stabilne w temperaturze pokojowej, oraz istnienie 2 hydratów [4]. Znanych jest również kilkanaście ko-kryształów, wśród których dominują kompleksy z hydroksykwasami [5].



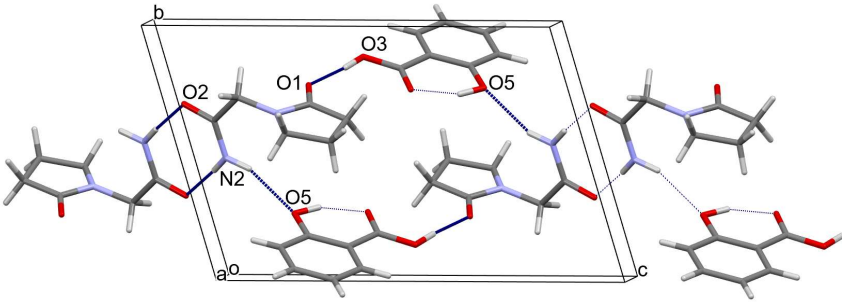
Schemat 1. Struktura piracetamu.

Celem prezentowanej pracy było opracowanie skutecznej metody syntezy ko-kryształów piracetamu (**PC**) z kwasami: mezakonowym (**MSC**), 2-hydroksybenzoesowym (salicylowym) (**SAL**) i 3,5-dihydroksybenzoesowym (**3,5-DHB**) oraz wyznaczenie struktury krystalicznej nowych faz metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej mono-kryształów. Oprócz standardowej procedury ko-krystalizacji z roztworu przeprowadzono próby syntezy mechanochemicznej z użyciem wibracyjnego młyna kulowego.

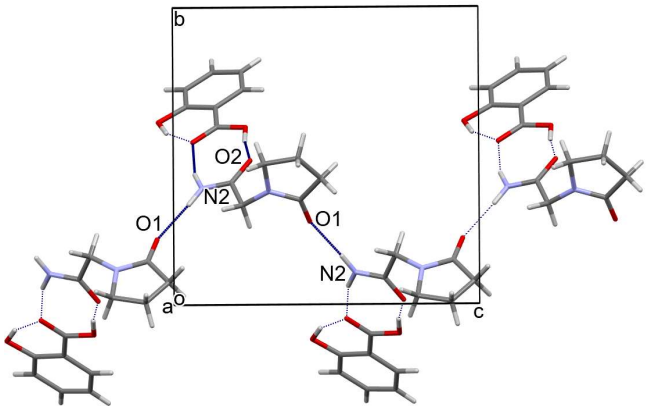
Do identyfikacji próbek po syntezie wykorzystano spektroskopię podczerwieni (ATR-FTIR) i dyfraktometrię proszkową.

Zastosowanie kilku technik ko-krystalizacji i dalsza rekrystalizacja próbek pozwoliły na wyizolowanie i scharakteryzowanie odmian polimorficznych kompleksów: **PC-SAL** (1:1) (Rys. 1), **PC-MESAC** (1:1) oraz pojedynczej formy kompleksu **PC-3,5-DHB** (1:1) i jego solwatu z 1,4-dioksanem **PC-3,5-DHB-Diox** (1:1:0.5).

a) **PC-SAL** (*P*-1)



b) **PC-SAL** ($P2_1/c$)



Rys. 1. Schematy wiązań wodorowych i powstałe z ich udziałem motywy asocjacyjne w rzucie wykonanym wzdłuż osi *a* w kryształach kompleksów **PC-SAL**: a) forma trójskośna, b) forma jednoskośna.

Otrzymane wyniki potwierdziły skuteczność zastosowanej metody syntezy mechanochemicznej w przypadku wszystkich komponentów. Jednak badania wykazały, że synteza mechanochemiczna może prowadzić do otrzymania innej fazy krystalicznej wobec klasycznej syntezy roztworowej. Rekrystalizacja próbki po mieleniu prowadzi na ogół do uzyskania kryształów zgodnych fazowo z próbkami po syntezie roztworowej.

W niniejszym komunikacie przedstawione zostaną: wyniki syntezy mechanochemicznej i roztworowej ko-kryształów oraz analiza danych strukturalnych nowych faz, ze szczególnym uwzględnieniem schematów głównych oddziaływań międzycząsteczkowych i architektury powstałych z ich udziałem sieci supramolekularnych.

Literatura

[1] G. Bolla, B. Sarma, A. K. Nangia, *Chem. Rev.*, **122** (2022) 11514–11603.
[2] S. N. Wong, Y. C. S. Chen, B. Xuan, C. C. Sun, S. F. Chow, *CrystEngComm,* **23** (2021) 7005–7038.
[3] B. Winblat, *CNS Drug Rev.*, **11** (2005) 169–182.
[4] F. P. Fabbiani, D. R. Allan, W. I. F. David, A. J. Davidson, A. R. Lennie, S. Parsons, C. R. Pulham, J. E. Warren, *Cryst. Growth Des.*, **7** (2007) 1115–1124.
[5] M. Viertehaus, R. Hilfiker, F. Blatter, *Cryst. Growth Des.*, **9** (2009) 2220–2228.

A-32

PSEUDOPOLYMORPHIC FORMS OF 7-(4-CHLOROPHENYL)-1-HYDROXY-5-METHYLPYRIDO[3,4-*d*]PYRIDAZIN-4(3*H*)-ONE

Iwona Bryndal[1], Anna Pyra[2], Lilianna Becan[1], Marcin Mączyński[1], Anna Wójcicka[1]

[1] *Department of Organic Chemistry and Pharmaceutical Technology, Faculty of Pharmacy, Wroclaw Medical University, 211A Borowska, 50-556 Wrocław*
[2] *Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław*

Compounds containing pyrido[3,4-d]pyridazines scaffold exhibit the various biological properties and show the ability to exist in tautomeric forms [1, 2]. In our previous studies [3], we synthesized new 5-methyl-7-phenylpyrido[3,4-*d*]pyridazine derivatives exhibiting potential cytotoxic activity. Additionally, X-ray single-crystal analysis showed that the molecule of 1-hydroxy-5-methyl-7-phenyl-pyrido[3,4-*d*]pyridazin-4(3*H*)-one exists as its amide–imidic acid tautomer in the solid state [3].

As a continuation of our research, new derivatives with a 4-chlorophenyl substituent were prepared. Cyclization of 6-(4-chlorophenyl)-2-methylpyridine-3,4-dicarboxylic acid (I) with acetic anhydride led to 6-(4-chlorophenyl)-4-methylfuro[3,4-*c*]pyridine-1,3-dione (II) forming. Treatment of the obtained compound (II) with hydrazine monohydrate resulted in the rearrangement to the 7-(4-chlorophenyl)-1-hydroxy-5-methylpyrido[3,4-*d*]pyridazin-4(3*H*)-one (III). The compound (III) contains, aside from their hydrogen-bond donor groups (–OH and –NH, respectively), the Cl atom which can either interact as a hydrogen/halogen-bond acceptor or as a halogen-bond donor. In order to study the molecular geometry of the compound (III), its tautomeric preferences, as well as its hydrogen-bonding interactions, crystallization attempts were carried out under various conditions.

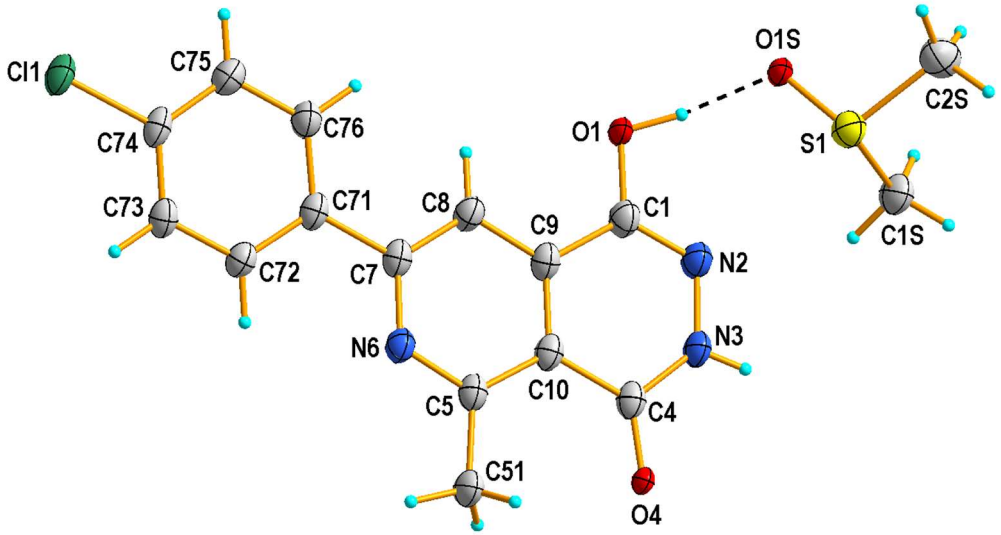


Fig. 1. View of the asymmetric unit of the (**IIIa**), showing the atom-numbering scheme and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level.

A-32

During crystallization experiments, two pseudopolymorphic forms of the compound (III) were obtained, denoted as pseudopolymorphs (**IIIa**) and (**IIIb**). When compound (III) is crystallized from a solvent mixture of methanol and dimethyl sulfoxide (DMSO), the pseudopolymorph (**IIIa**) is obtained. (**IIIa**) crystallizes as a DMSO solvate in the triclinic *P*-1 space group. The asymmetric unit of (**IIIa**) is composed of one symmetry-independent molecule (III) and one DMSO molecule (Fig. 1). The pseudopolymorph (**IIIb**) formed during crystallization attempts from dimethyl sulfoxide alone at room temperature. (**IIIb**) crystallizes in the monoclinic *C*2/*c* space group, with one symmetry-independent molecule (III) and one and a half DMSO molecule.

References

[1] M. A. Ibrahim, A. H. Elmenoufy, M. Elagawany, M. M. Ghoneim & A. Moawad, *J. Biosci. Med.*, **3** (2015) 59.

[2] A. Wójcicka & A. Nowicka, *Mini-Rev. Org. Chem.*, **16** (2019) 3.

[3] A. Wójcicka, L. Becan, N. Rembiałkowska, A. Pyra, I. Bryndal, *Acta Cryst. C,* **78** (2022) 559.

A-33

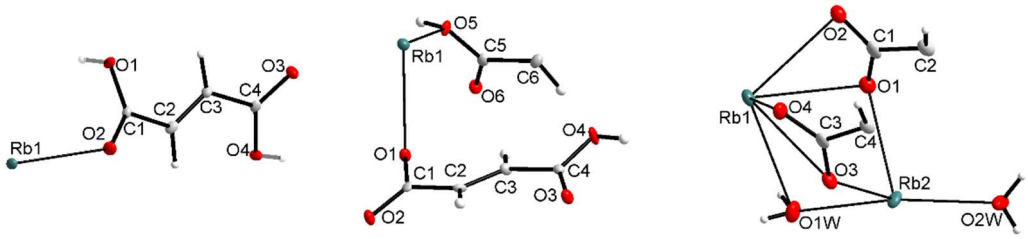
STRUKTURY KRYSTALICZNE RUBIDOWYCH SOLI KWASU FUMAROWEGO

Karolina Bukała, **Vasyl Kinzhybalo**

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

W literaturze są doniesienia o trzech solach rubidowych kwasu fumarowego (trans-HOOCCH=CHCOOH, H_2fum): t.j. wodorofumaran rubidu, RbHfum [1], kokryształ jonowy wodorofumaranu rubidu z kwasem fumarowym, 2RbHfum·H_2fum [2], i monohydrat fumaranu rubidu, Rb_2fum·H_2O [3]. Tylko struktura krystaliczna RbHfum jest znana, a dla pozostałych dwóch związków podano tylko parametry sieciowe, dlatego podjęto się systematycznych badań strukturalnych.

Otrzymano trzy sole: wodorofumaran rubidu, RbHfum, kokryształ jonowy wodorofumaranu rubidu z kwasem fumarowym, 2RbHfum·H_2fum, i dihydrat fumaranu rubidu, Rb_2fum·$2H_2O$, oraz przeprowadzono badania strukturalne (Rys. 1). Wszystkie związki krystalizują w układzie trójskośnym (typ grup przestrzennych $P\bar{1}$). Parametry sieciowe dihydratu są zgodne z tymi podanymi dla monohydratu co oznacza, że wcześniej określony wzór był błędny.



Rys. 1. Części asymetryczne kryształów RbHfum, 2RbHfum·H_2fum i Rb_2fum·$2H_2O$. Atomy wodoru przyłączone do O1 i O4 w RbHfum o SOF = 0.5 i tworzone przez nie wiązania przedstawiono jako transparentne. Elipsoidy przemieszczenia pokazano z 50% prawdopodobieństwem.

Liczby koordynacyjne kationów rubidu wynoszą 6-9, z pominięciem 8. Poliedry w RbHfum i Rb_2fum·$2H_2O$ tworzą warstwy, a w 2RbHfum·H_2fum łańcuchy. We wszystkich trzech solach występuje trójwymiarowa sieć koordynacyjna. Monoaniony i cząsteczki kwasu koordynują kationy rubidowe monodentnie, a dianiony także bidentnie. Liczby koordynacyjne fumaranów wynoszą 4-8, z pominięciem 5.

Wiązania wodorowe typu O–H···O łączą aniony wodorofumaranowe w łańcuchy, które dodatkowo w kokryształe są połączone w warstwy poprzez wiązania wodorowe typu O–H···O i C–H···O występujące pomiędzy anionami a cząsteczkami kwasu. Cząsteczki wody, skoordynowane do kationów, łączą dianiony w łańcuchy poprzez wiązania wodorowe typu O–H···O.

Literatura

[1] M. P. Gupta, P. K. Roy, *Z. Kristallogr.*, **129** (1969) 203.
[2] M. P. Gupta, *Acta Cryst.*, **9** (1956) 263.
[3] M. P. Gupta, G. P. Dube, *Ind. J. Phys.*, **32** (1958) 133.

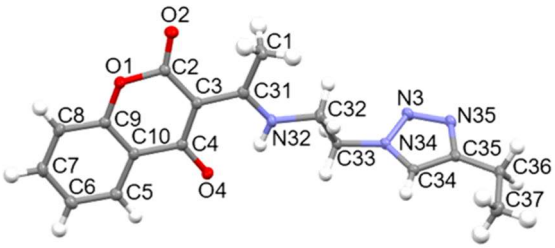
A-34

SYNTEZA I ANALIZA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ NOWYCH ANALOGÓW CHROMONÓW

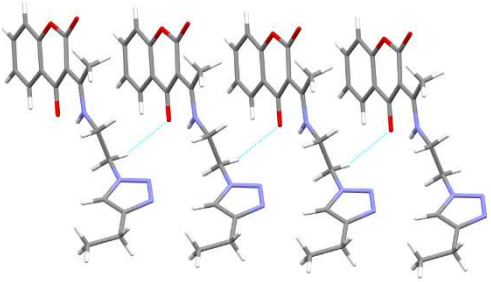
Patryk Czapnik[1,2], Angelika Adamus-Grabicka[3], Elżbieta Budzisz[4], Magdalena Małecka[1]

[1] Uniwersytet Łódzki, Wydział Chemii, Katedra Chemii Fizycznej, ul. Pomorska 163/165, 90 – 236 Łódź
[2] Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych Uniwersytetu Łódzkiego, ul. Matejki 21/23, 90-237 Łódź
[3] Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Chemii Medycznej, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź
[4] Uniwersytet Medyczny w Łodzi, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Kosmetologii, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź

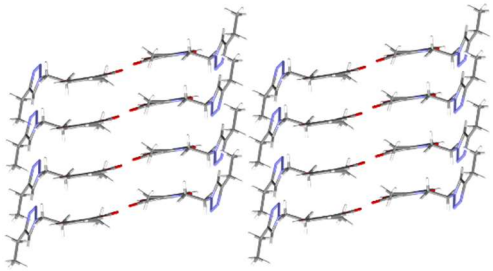
Celem badań była synteza i określenie struktury krystalicznej substratów i produktów reakcji otrzymywania analogów chromonów skondensowanych z triazolami [1]. Przykładowa struktura krystaliczna została przedstawiona na Rys. 1a. Wykonana została analiza oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych.



a)



b)



c)

Rys. 1. a) Struktura krystaliczna wraz z numeracją atomów jednego z otrzymanych związków; b) Motyw łańcucha zaobserwowany w jednej ze struktur; c) Schemat upakowania cząsteczek jednego z zsyntezowanych związków.

Wszystkie struktury krystaliczne stabilizowane są przez wiązania wodorowe, gdzie przewodnim motywem strukturalnym są łańcuchy (Rys. 1b). Zbadano typy upakowania przestrzennego (przykładowy schemat upakowania przedstawiono na Rys. 1c).

Literatura

[1] G. M. Coppola, R. W. Dodsworth, *Synthesis*, **7** (1981) 523–524.

A-35

UNDERSTANDING INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN CO-CRYSTALS OF 5-FLUOROURACIL WITH CAFFEIC ACID AND ISONIAZID

Szymon Grabowski[1,2], **Julianna Wojdyła-Parat**[2], **Marlena Gryl**[2]

[1] *Jagiellonian University, Doctoral School of Exact and Natural Sciences, Prof. St. Łojasiewicza 11, 30-348, Cracow, Poland*
[2] *Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Gronostajowa 2, 30-387 Cracow, Poland*

5-fluorouracil (5FU) is a drug showing anticancer activity, widely used for palliative treatments. However, it also induces side effects, primarily due to its cytotoxic effects on healthy cells. [1] This is why we are actively working on cocrystallizing 5FU with components that can mitigate the adverse effects of the treatment.

We obtained two new co-crystals of 5FU with other bioactive molecules: (II) – with isoniazid, and (III) – ternary co-crystal with isoniazid and caffeic acid. The crystal structures of (I) and (II) were compared with each other, as well as with the co-crystal composed of 5FU and caffeic acid (I), previously reported by Yu et al. [2]. The analysis of these three materials is particularly intriguing from a crystal engineering perspective, as it helps to understand why 5FU can cocrystallize with both isoniazid and caffeic acid individually, as well as together in a ternary co-crystal. Intermolecular interactions were scrutinized using Hirshfeld surfaces and NCI index to elucidate similarities and differences in the contacts created by 5FU.

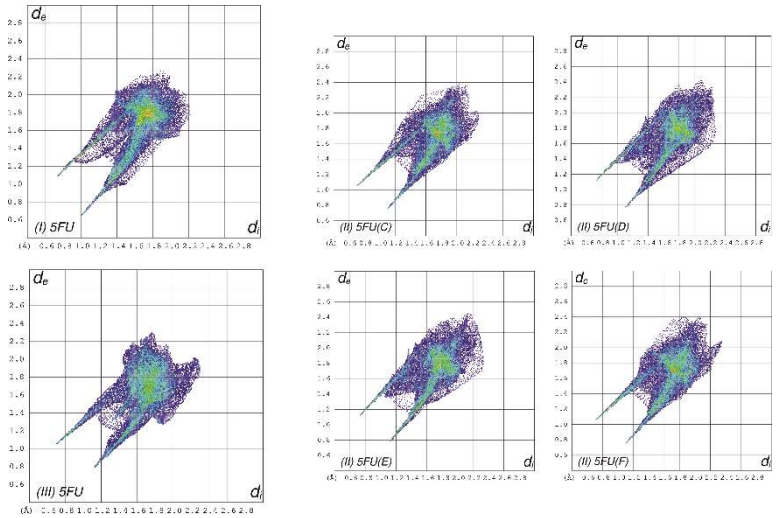


Fig. 1. Fingerprint plots for 5-fluorouracil from (I), (II), and (III).

Fingerprint plots for 5FU from (I), (II), and (III) are shown in Figure 1. There are four diagrams for (II) because 4 molecules of fluorouracil can be found in the asymmetric unit. The visible differences between plots occur. The highest contribution to Hirshfeld surfaces comes from O···H contacts in all cases, which are mostly hydrogen bonds. These interactions are created with distinct molecules, i.e. with caffeic acid and water (I); with

isoniazid and other 5FU molecules (II); caffeic acid and isoniazid (III). Hydrogen bonds differ also in strength. This process demonstrates the flexibility of 5-fluorouracil in forming intermolecular interactions, enabling it to cocrystallize with the same components in various configurations. [3]

Literature

[1] F. Jubeen, I. Jabeen, U. Aftab, S. Noor, M. Hareem, M. Sultan, M. Kazi, *Pharmaceutics*, **15** (2023) 1929.
[2] Y-M. Yu, L-Y. Wang, F-Z. Bu, L-L. Wang, Y-T. Li, C. Wang, Z-Y Wu, *CrystEngComm*, **22** (2020) 7992.
[3] S. Grabowski, J. Wojdyła-Parat, M. Tyszka-Czochara, M. Gryl, in preparation for publication.

A-36

NOWE WIELOSKŁADNIKOWE KRYSZTAŁY FARMACEUTYCZNE ENROFLOKSACYNY

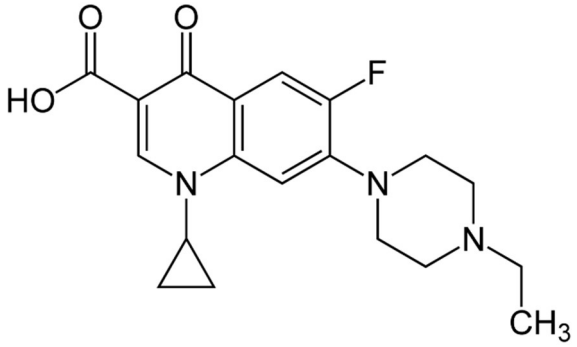
Valeryia Hushcha, Anna Ben, Lilianna Chęcińska

Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

Enrofloksacyna (EFX) (Rys. 1) jest syntetycznym fluorochinolonem trzeciej generacji o szerokim spektrum działania przeciwbakteryjnego; stosowanym w leczeniu infekcji dróg oddechowych oraz leczeniu chorób zakaźnych dróg moczowych i skóry u zwierząt [1, 2].

Rozpuszczalność EFX w wodzie według danych literaturowych wynosi zaledwie 0,23 g/l [3], co skraca nie tylko okres półtrwania leku, ale również średni czas przebywania w organizmie.

Celem moich badań jest otrzymanie nowych wieloskładnikowych form krystalicznych enrofloksacyny z zastosowaniem inżynierii krystalicznej [4]. Główna hipoteza badawcza zakłada, że nowe formy będą się charakteryzowały lepszą rozpuszczalnością oraz porównywalną lub nawet wzmocnioną aktywnością biologiczną w stosunku do leku macierzystego, co powinno przełożyć się na lepszą biodostępność a także zmniejszenie stosowanych w praktyce dawek leków.



Rys. 1. Wzór strukturalny enrofloksacyny (EFX).

Literatura

[1] J. F. Prescott, K. M. Yielding, *Canadian J. Vet. Research*. **54** (1990) 195–197.

[2] H. Xu, T. Wang, Q. Zhao, Q. Zeng, H. Wang, Y. Xu, X. Zhang, F. Wang, L. Ding, *Chromatographia*, **74** (2011) 267–274.

[3] L. L. Pei, W. Z. Yang, J. Y. Fu, M. X. Lui, T. T. Zhang, D. B. Li, R. Y. Huang, L. Zhang, G. N. Peng, G. Shu, Z. X. Yuan, J. C. Lin, W. Zhang, Z. J. Zhong, L. Zhao, H. L. Fu, *Drug Des. Dev. Ther.* **14** (2020) 715–730.

[4] S. N. Wong, Y. C. S. Chen, B. Xuan, C. C. Sun, S. F. Chow, *CrystEngComm*., **23** (2021) 7005–7038.

A-37

IMPROVING SOLUBILITY AND SEPARATION EFFICIENCY OF ANTIDEPRESSANT DRUGS THROUGH CUCURBITURIL COMPLEXATION

Natasza Jakubik, Ewelina Zaorska, Maura Malinska

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

Tricyclic antidepressants (TCAs) like Imipramine and Amitriptyline are pivotal in treating depression by inhibiting the reuptake of serotonin and noradrenaline. However, their therapeutic potential is limited by poor aqueous solubility, which has spurred research into various strategies to enhance their bioavailability and effectiveness. Approaches such as buccal film formulations[1], micronization techniques[2], and the development of oil-miscible ionic liquids have been explored[3]. This research investigates an innovative method using cucurbit[n]urils (CBs) to form complexes with Imipramine and Amitriptyline, aiming to significantly improve their solubility in water.

Cucurbiturils are renowned for their ability to self-assemble and bind with a wide array of compounds[4], including pharmaceuticals, making them excellent candidates for drug solubility and delivery enhancement. Thanks to their carbonyl groups on the outside and hydrophobic cavity they can form complexes with positive charged organic compounds such as TCAs. CB6 encapsulates alkyl chains while CB8 can also bind an aromatic ring in its cavity. Water present in cavities is high-energy, thus host-guest complexes with CBs can form in water solutions with high binding affinity[5]. It can limit cocrystals' contamination with organic solvents which is very crucial in pharmaceutical use. What is worth mentioning as well is that in vitro, in vivo and ex vivo studies suggest no toxicity of CBs' complexes within therapeutic dosage. CBs can be applied not only as drug delivery systems yet also in materials design and sensors[5].

Initially, we crystallized Imipramine and Amitriptyline hydrochlorides and elucidated their structures using X-ray diffraction, which served as a foundation for further solvation energy calculations. Unexpectedly, Imipramine formed cocrystals exclusively with CB8, whereas Amitriptyline formed cocrystals solely with CB6. For Imipramine, two distinct cocrystals with CB8 were identified: one with a 1:2 host-guest ratio in the $Pca2_1$ space group, and another with a 1:3 ratio in the $P2_1/c$ space group. In contrast, Amitriptyline cocrystals with CB6 were found in a 1:1 ratio in the C2/c space group and a 2:2 ratio in the R-3 space group. The presence of 5-10% KI or $ZnCl_2$ was essential for successful crystallization of these forms. As an example, the first mentioned structure is presented on a Figure 1.

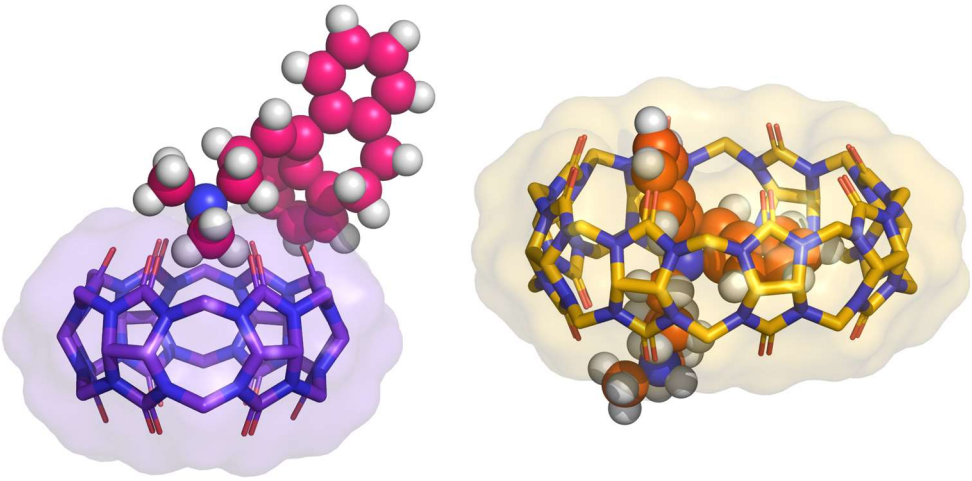


Fig 1. Binding pose of Amitriptyline with CB6 (left) and Imipramine with CB8 (right).

Isothermal titration calorimetry (ITC) revealed high selectivity in binding affinities: Imipramine showed a measurable binding constant with CB6 ($K_d = 10^{-4}$ M), while Amitriptyline exhibited a K_d value of 0.2 x 10^{-4} M with CB8. Binding constants for Imipramine with CB8 and Amitriptyline with CB6 exceeded the measurable range ($K_d > 10^{-2}$ M). Theoretical analyses indicate that this selectivity stems from a 20 kJ/mol higher solvation penalty for Imipramine and its structural inflexibility to coil within the CB8 cavity.

This study underscores the transformative potential of cucurbit[n]urils in enhancing the solubility and separation efficiency of TCAs. By harnessing the selective complexation properties of CBs, we can pave the way for improved bioavailability and therapeutic efficacy of these crucial antidepressants.

References

[1] B. K. Rajani, P. A. Kumar, S. V. Kulkarn, *World Journal of Advanced Research and Reviews*, **16**(2) (2022) 258–270.
[2] X. García, E. Escribano, H. Colom, J. Domènech, J. Queralt, *Current Nanoscience*, **7**(3) (2011) 345–353.
[3] R. M. Moshikur, I. M. Shimul, S. Uddin, R. Wakabayashi, M. Moniruzzaman, M. Goto, *ACS Applied Materials &Amp; Interfaces*, **14**(50) (2022) 55332–55341.
[4] D. Das, K. I. Assaf, W. M. Nau, *Frontiers in Chemistry*, **7** (2019) 619.
[5] Steven J. Barrow, Setu Kasera, Matthew J. Rowland, Jesús del Barrio, Oren A. Scherman, *Chemical Reviews*, **115**(22) (2015) 12320–12406.

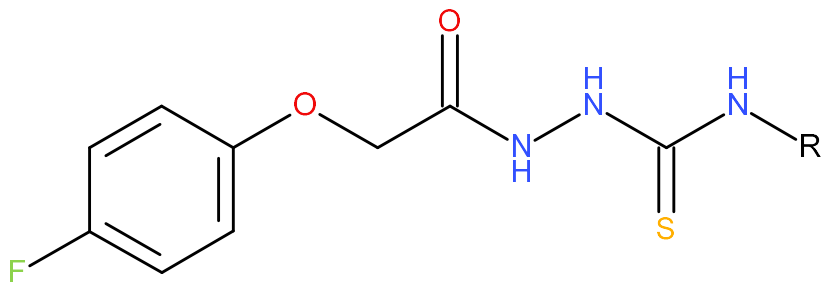
A-38

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF NOVEL PHENOXYACETYLTHIOSEMICARBAZIDES WITH ANTICANCER ACTIVITY

Zbigniew Karczmarzyk[1], Paweł Kozyra[2], Waldemar Wysocki[1], Monika Pitucha[2]

[1] Faculty of Science, University of Siedlce, 3 Maja 54, 08-110 Siedlce
[2] Independent Radiopharmacy Unit, Medical University of Lublin, Chodzki 4a, PL-20093 Lublin, Poland

Thiosemicarbazides exhibit a broad spectrum of biological activity, including, among others, anticancer activity [1,2]. In our previous studies, we obtained a series of phenoxyacetylthiosemicarbazide derivatives as a new potential group of drugs with anti-melanoma activity [3]. Here we report the synthesis and crystal and molecular structure of four new 4-fluorophenoxythiosemicarbazides **1**–**4**, with R = 3-FC_6H_4 (**1**), 2-FC_6H_4 (**2**), 3-BrC_6H_4 (**3**) and 2-BrC_6H_4 (**4**) with potential anticancer activity.



An X-ray analysis for all investigated compounds was performed in order to characterize their geometrical and conformational parameters, identification of the tautomeric form and intra- and intermolecular interactions observed in the crystalline state. Due to high similarity of the molecular and crystal structures of the tested compounds, we attempted to investigate their isostructurality using various methods and link it with anticancer activity. Moreover, the theoretical calculations using DFT method were undertaken to investigate the energetic, electronic and conformational preferences of searched derivatives.

References

[1] P. Kozyra, A. Korga-Plewko, Z. Karczmarzyk, A. Hawrył, W. Wysocki, M. Człapski, M. Iwan, M. Ostrowska-Leśko, E. Fornal, M. Pitucha, *Biomolecules*, **12** (2022) 151.
[2] P. Kozyra, G. Adamczuk, Z. Karczmarzyk, J. Matysiak, B. Podkościelna, E. Humeniuk, W. Wysocki, A. Korga-Plewko, B. Senczyna, M. Pitucha, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **475** (2023) 116634.
[3] P. Kozyra, D. Krasowska, M. Pitucha, *International Journal of Molecular Sciences*, **23** (2022) 6084.

A-39

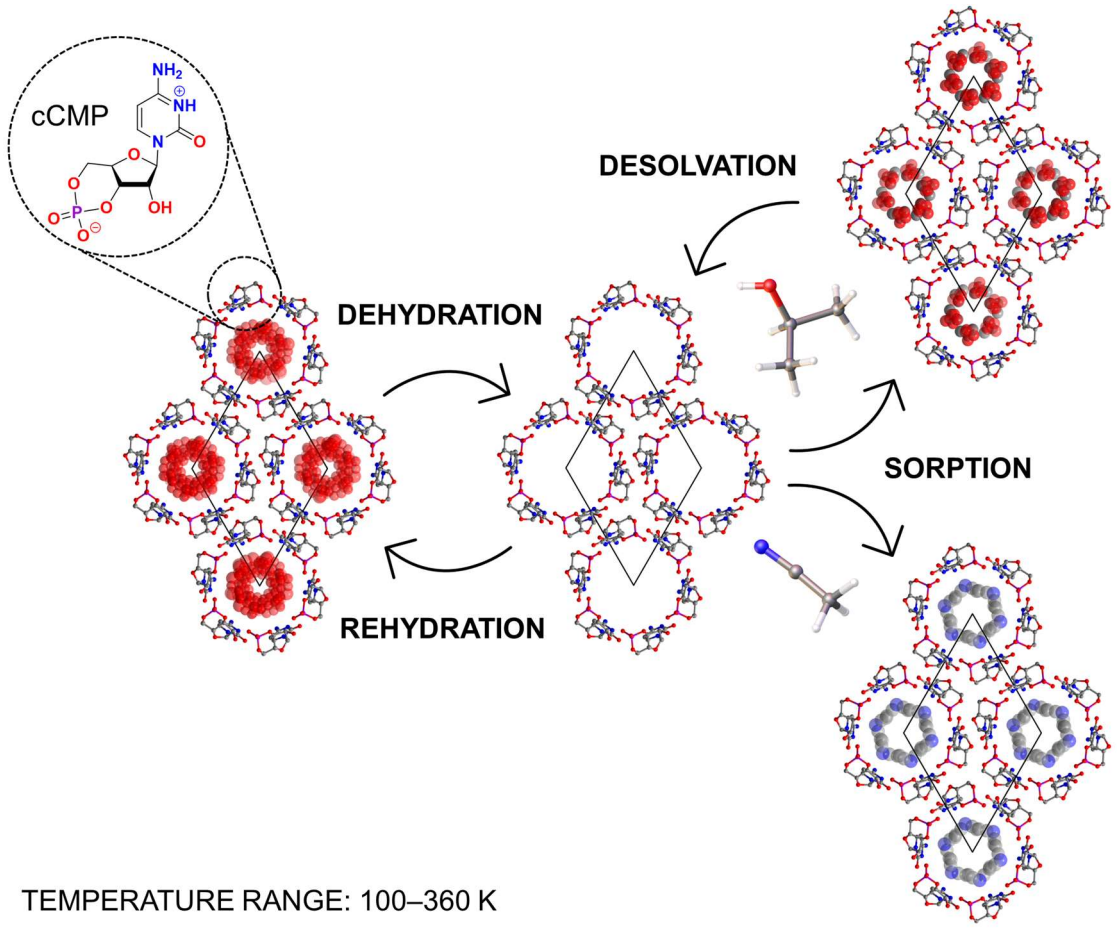
DEHYDRATION, REHYDRATION AND SORPTION OF CYTIDINE 3′:5′-CYCLIC MONOPHOSPHATE CRYSTALS

Oskar Kaszubowski, **Katarzyna Ślepokura**

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

Cytidine 3′:5′-cyclic monophosphate (cCMP) is one of the most important nucleotides in biochemistry. Its main function is participation in signal transduction processes as a secondary messenger [1–3]. Structural studies of such systems allow to indicate the most important intermolecular interactions and supramolecular tendencies, especially in hydrated crystal forms.

Crystallization of cCMP from an aqueous solution leads to the formation of hexagonal cCMP·3H_2O crystals with an architecture of wide channels containing water molecules [4], which is extremely rare for nucleotide crystals and can be treated as an example of Hydrogen-bonded Organic Framework (HOF) material [5]. Heating in dry nitrogen conditions leads to the formation of an anhydrous form with the same architecture, but with empty channels [6], which can be easily refilled with water under average humidity conditions. Rehydration also occurs when dehydrated crystals are exposed to vapours of various organic solvents in the presence of water. However, it has been found that some of these, such as 2-propanol and acetonitrile, readily absorb and refill the channels.



A-39

References

[1] H. Rehmann, A. Wittinghofer, J. L. Bos, *Nat. Rev. Mol. Cell Biol*., **8** (2007) 63–73.

[2] R. Seifert, E. H. Schneider, H. Bähre, *Pharmacol. Ther*., **148** (2015) 154–184.

[3] M. Desch, E. Schinner, F. Kees, F. Hofmann, R. Seifert, J. Schlossmann, *FEBS Lett*., **584** (2010) 3979–3984.

[4] R. Parthasarathy, T. Srikrishnan, *Nucleosides Nucleotides*, **16** (1997) 1967–1981.

[5] R.-B. Lin, Y. He, P. Li, H. Wang, W. Zhou, B. Chen, *Chem. Soc. Rev*., **48** (2019) 1362–1389.

[6] J. E. Šponer, J. Šponer, J. Výravský, R. Matyášek, A. Kovařík, W. Dudziak, K. Ślepokura, *iScience*, **26** (2023) 107600/1–107600/14.

A-40

WPŁYW PODSTAWNIKÓW W POZYCJI C3 NA ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE POCHODNYCH KUMARYNY – SYNTEZA, STRUKTURA I SPEKTROSKOPIA

Katarzyna Szwaczko, Daniel M. Kamiński, Anna E. Kozioł

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

Kumaryny są klasą naturalnie występujących związków fenolowych. Cieszą się one zainteresowaniem w chemii medycznej ze względu na ich różnorodne właściwości farmakologiczne jakimi są działania: przeciwzapalne, przeciwzakrzepowe, przeciwnadciśnieniowe, przeciwdrgawkowe, przeciwutleniające, przeciwdrobno-ustrojowe i neuroprotekcyjne. Oprócz właściwości biologicznych kumaryny znajdują zastosowanie w wielu innych dziedzinach. Ze względu na swoje właściwości fluorescencyjne mają zastosowanie w opracowywaniu barwników fluorescencyjnych i czujników do wykrywania jonów metali, zmian pH, biomolekuł. W przemyśle tekstylnym i papierniczym kumaryny stosuje się jako rozjaśniacze optyczne poprawiające wygląd materiałów poprzez pochłanianie światła UV i emisję światła niebieskiego. Związki kumaryny są często stosowane w perfumach i produktach kosmetycznych ze względu na ich słodki, przyjemny zapach.

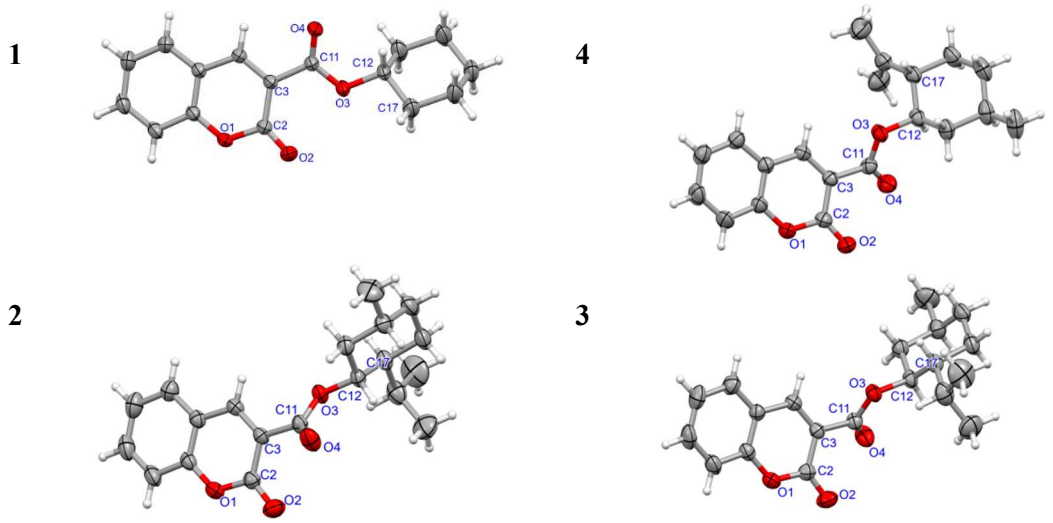
W tej pracy prowadziliśmy syntezę i charakterystykę czterech estrów kwasu kumaryno-3-karboksylowego, każdy zmodyfikowany w pozycji C-3, różnymi grupami cykloalkilowymi: cykloheksylową, mentylową i izopulegylową [1]. Analizę własności tych związków była wykonana różnymi technikami, takimi jak rentgenowska analiza strukturalna, NMR i spektroskopia w podczerwieni (FTIR). Dodatkowo obliczone zostały momenty dipolowe tych cząsteczek.

Konformery w fazie stałej są zróżnicowane, cząsteczki zawierające chiralne grupy *L*- i *D*-mentylowe (**2** i **3**) są względem siebie odbiciami lustrzanymi, czego można się spodziewać. Co więcej, podstawienie grupami mentylowymi i izo-pulegylowymi powoduje, że macierzysta cząsteczka **1** staje się układem chiralnym, z większą częścią hydrofobową. W cząsteczce **1** o najprostszej strukturze podstawowej, orientacja wiązań C=O grup laktonowych i estrowych jest *anty*. Natomiast w pozostałych cząsteczkach z bardziej rozbudowaną częścią cykloalkilową wiązania C=O2 i C=O4 znajdują się w pozycjach *syn* (Rysunek 1).

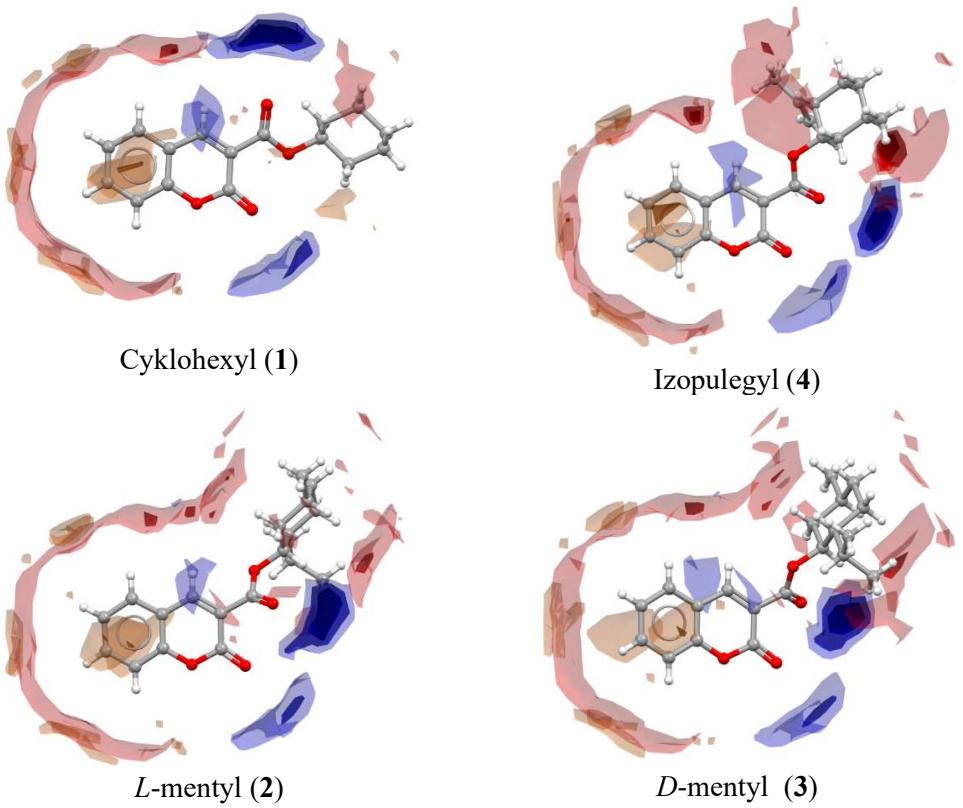
Siły międzycząsteczkowe zależą od składu chemicznego związku, a badana grupa zawiera pierwiastki C, H, O. W konsekwencji w strukturach badanych kryształów pochodnych estrów C-3 alkilowych kumaryny **1–4**, najsilniejsze oddziaływania będą wiązaniami wodorowymi C-H...O. Badania wykazały krytyczny wpływ słabych wiązań wodorowych C-H…O na architekturę ciała stałego tych estrów, podczas gdy interakcje przez staking π-π wydają się być bardzo znikome.

Stosując Full Interaction Map (Rysunek 2), można łatwo dostrzec korelację pomiędzy konformacją grupy estrowej, wynikającą z rotacji wokół wiązania C3-C11, a lokalizacją akceptorów wiązań wodorowych. Cząsteczki z orientacją wiązań *anty* C=O (**1**) mogą oddziaływać w dwóch przeciwnych kierunkach. Jednakże pozostałe cząsteczki mają akceptory zlokalizowane w pozycjach *syn*, po tej samej stronie cząsteczek. Można zatem założyć, że zwiększenie rozmiaru grupy hydrofobowej skutkuje specyficzną lokalizacją oddziaływań C-H…O w ciele stałym, co czyni cząsteczkę bardziej polarną.

Potwierdzają to obliczone momenty dipolowe dla konformacji molekularnych w ciele stałym, które wynoszą odpowiednio: 4,187 D dla **1**, 6,855 D dla **2**, 6,827 D dla **3** i 6,266 D dla **4**. Dla porównania, obliczone wartości momentów dipolowych dla cząsteczek po optymalizacji wynoszą: **1** – 6.45 D, **2** – 3.323 D, **3** – 3.323 D i **4** – 3.444 D, wskazując na inne konformacje.



Rys. 1. Konformacje cząsteczek badanych związków w kryształach.



Rys. 2. Mapy oddziaływań cząsteczek w fazie stałej.

Literatura

[1] K. Szwaczko, D.M. Kamiński, A.E. Kozioł, *Crystals*, **14** (2024) 196. https://doi.org/10.3390/cryst14020196

A-41

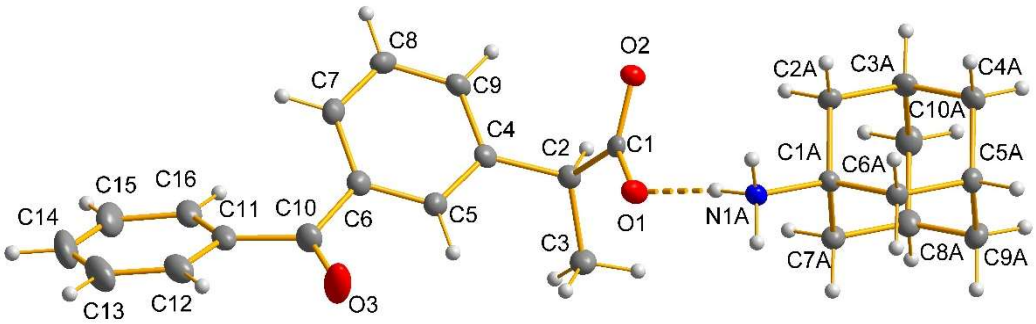
STRUKTURA SOLI S-KETOPROFENU Z AMANTADYNĄ

Marta S. Krawczyk

Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, Wydział Farmaceutyczny, Katedra Podstaw Nauk Chemicznych ul. Borowska 211A, 50-556 Wrocław

Jedną z metod otrzymywania nowych form leków o udoskonalonych właściwościach fizykochemicznych i farmakologicznych jest synteza kokryształów i soli substancji leczniczych. Kontynuując badania nad kompleksami i solami substancji z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ), otrzymano sól S-ketoprofenu z amantadyną (Rysunek 1). Ketoprofen jest znanym lekiem należącym do NLPZ, stosowanym głównie w leczeniu objawowym zapalnych, zwyrodnieniowych i metabolicznych schorzeń reumatycznych oraz w celu łagodzenia ostrych zespołów bólowych [1,2]. Amantadyna wykazuje działanie przeciwwirusowe i znana jest jako lek przeciwko wirusowi grypy A2 [3]. Obecnie jest stosowana w leczeniu zespołów parkinsonowskich i objawów choroby Parkinsona [4,5].

Sól S-ketoprofenu z amantadyną krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$. W badanym krysztale aniony kwasu oddziałują z kationami amantadyny poprzez wiązania wodorowe N–H···O tworząc łańcuchy rozciągające się wzdłuż kierunku [100].



Rys. 1. Struktura soli S-ketoprofenu z amantadyną.

Literatura

[1] B. S. Rafanan Jr., B. F. Valdecañas, B. P. Lim, A. Malairungsakul, W. Tassanawipas, C. Shiyi, L. F. Tse, T. K. Luong, *Pain Manag*., **8**(2) (2018) 115.
[2] F. Atzeni, I. F. Masala, M. Bagnasco, L. Lanata, F. Mantelli, P. Sarzi-Puttini, *Pain. Ther*., **10**(1) (2021) 577.
[3] J. Maj, H. Sowińska, L. Baran, J. Sarnek, *Eur. J. Pharm*., **26** (1974) 9.
[4] R. S. Schwab, A. C. England, D. C. Poskanzer, *JAMA*, **208** (1969) 1168.
[5] G. Hubsher, M. Haider, M. S. Okun, *Neurology*, **78**(14) (2012) 1096.

A-42

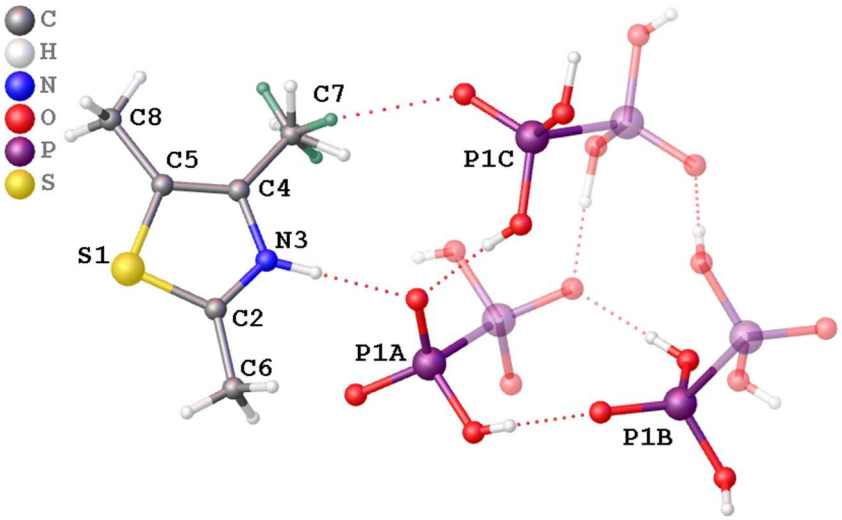
HYPODIFOSFORANY TRIMETYLOTIAZOLIOWE I FORMAMIDYNIOWE – STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI

Paulina Kurowska[1], **Vasyl Kinzhybalo**[2], **Katarzyna Ślepokura**[1]

[1] *Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław*
[2] *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław*

Kokryształ jonowy zdefiniowano jako wieloskładnikowy układ krystaliczny, zawierający w swoim składzie sól oraz współkrystalizujące cząsteczki dowolnej substancji stałej w określonym stosunku stechiometrycznym. Komponenty kokryształu jonowego uczestniczą w wiązaniach wodorowych i oddziaływaniach typu jon-jon i jon-dipol.[1] Kwas hypodifosfowy ($H_4P_2O_6$, PP) ma tendencję do tworzenia kokryształów z solami tetraalkiloamoniowymi.[2] Ostatnio wykazano, że kokryształy hypodifosforanowe otrzymuje się w reakcji kwasu z mono- di- i trimetylowymi pochodnymi tiazolu.[3] Kontynuując ten wątek badań, otrzymano dwa nowe hypodifosforany organiczne: kokryształ 2,4,5-trimetylotiazoliowy i sól formamidyniową.

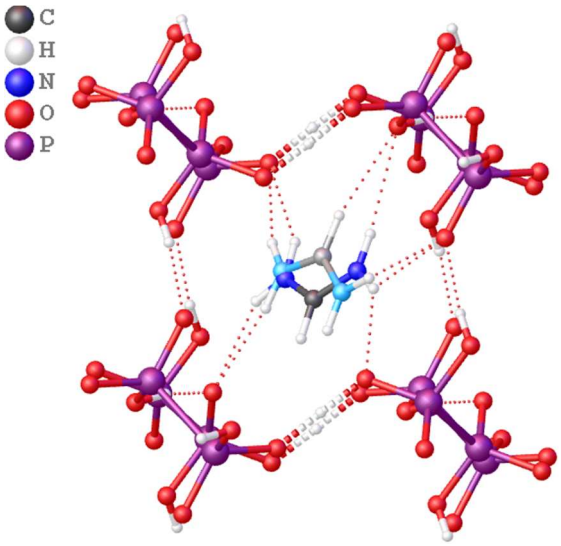
Wykrystalizowano związek $(245mTzH)_2(H_2P_2O_6)\cdot 2H_4P_2O_6$, który jest nowym kokryształem jonowym o stosunku molowym organika:PP 1:1.5. W swojej strukturze zawiera kationy 2,4,5-trimetylotiazoliowe ($245mTzH^+$), dianiony $H_2P_2O_6^{2-}$ i cząsteczki kwasu $H_4P_2O_6$. Na Rysunku 1 przedstawiono część asymetryczną, w której skład wchodzi jedna połowa dianionu (z atomem P1A), dwie połowy cząsteczek kwasu hypodifosforowego (P1B i P1C) i jeden kation 2,4,5-trimetylotiazoliowy (z nieuporządkowaną grupą metylową C7).



Rys. 1. Jednostka strukturalna kokryształu jonowego $(245mTzH)_2(H_2P_2O_6)\cdot 2H_4P_2O_6$. Nieuporządkowane atomy wodoru jednej z grup metylowych (C7) pokazano różnymi kolorami. Symetrycznie zależne fragmenty PP pokazano jako transparentne. Wiązania wodorowe pokazano czerwonymi liniami kropkowanymi.

Współkrystalizując formamidynę (FAmd) z kwasem hypodifosforowym otrzymano sól o składzie $(FAmdH)(H_3P_2O_6)$. Pomiary DSC nie wykazały przemian

fazowych, ale badania strukturalne w zakresie temperatur 80-360 K pokazały, że kation formamidyniowy w krysztale jest nieuporządkowany w prawie całym zakresie temperatur i że nieuporządkowanie to zmienia się stopniowo z temperaturą. Na Rysunku 2 przedstawiono strukturę klatkową z nieuporządkowanym kationem formamidyniowym wewnątrz klatki hypodifosforanowej. Podobne struktury klatkowe obserwowano wcześniej w dwóch odmianach polimorficznych hypodifosforanów monoamonowych.[4]



Rys. 2. Struktura klatkowa związku (FAmdH)($H_3P_2O_6$) w 360 K. Dwie pozycje nieuporządkowanego kationu formamidyniowego pokazano różnymi kolorami. Wiązania wodorowe pokazano czerwonymi liniami przerywanymi, a alternatywne wiązania kowalencyjne O–H pokazano grubymi przerywanymi liniami.

Literatura

[1] O. Shemchuk, B. K. Tsenkova, D. Braga, M. T. Duarte, V. André, F. Grepioni, *Chem. Eur. J.*, **24** (2018) 12564.
[2] M. Emami, K. Ślepokura, M. Trzebiatowska, N. Noshiranzadeh, V. Kinzhybalo, *CrystEngComm*, **20** (2018) 5209.
[3] D. Budzikur-Maciąg, K. Ślepokura, materiały nieopublikowane.
[4] P. Kurowska, D. Budzikur, V. Kinzhybalo, K. Ślepokura, Ammonium hypodiphosphates: synthesis, crystal structures, phase transition and dehydration, poster P-29, 63 Konwersatorium Krystalograficzne, 2022, Wrocław, s. 84.

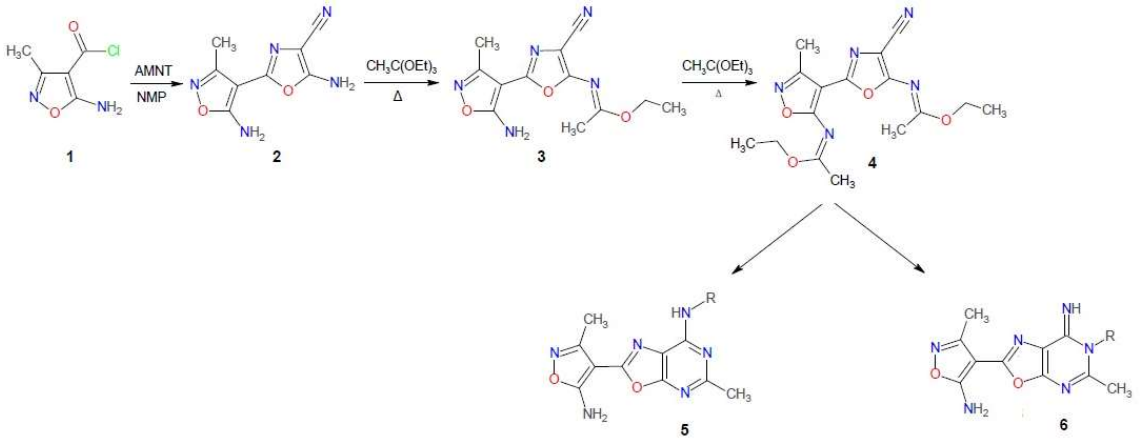
A-43

STRUKTURA KRYSTALICZNA (1*E*)-*N*-(4-CYJANO-2-{5-[(*E*)-(1-ETOKSYETYLIDENO)AMINO]-3-METYLOIZOKSAZOL-4-ILO}OKSAZOL-5-ILO)IMIDOOCTANU ETYLU

Anna Kwiecień[1], Aleksandra Sochacka-Ćwikła[2], Andrzej Regiec[2], Anna Pyra[3], Marcin Mączyński[2]

[1] Katedra i Zakład Podstaw Nauk Chemicznych, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, ul. Borowska 211a, 50-556 Wrocław
[2] Katedra i Zakład Chemii Organicznej i Technologii Leków, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, ul. Borowska 211a, 50-556 Wrocław
[3] Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

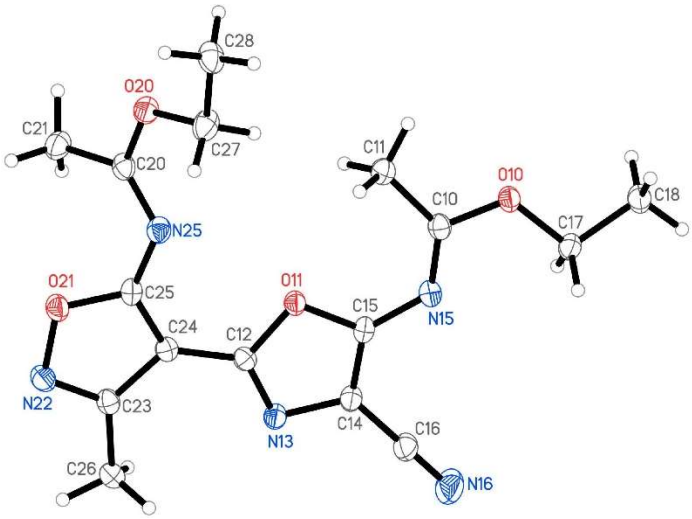
Związki heterocykliczne zawierające w swojej strukturze molekularnej 5-cio członowy pierścień z dwoma heteroatomami, stanowią interesującą tematykę badawczą ze względu na ich potencjalną aktywność biologiczną. Wiele związków z tej grupy wykazuje właściwości immunosupresyjne, immunostymulujące lub przeciwzapalne, i to właśnie pierścień izoksazolu wydaje się być w szczególności odpowiedzialny za tą aktywność immunologiczną [1].



Rys. 1. Schemat syntezy.

Związek tytułowy, (1*E*)-*N*-(4-cyjano-2-{5-[(*E*)-(1-etoksyetylideno)amino]-3-metyloizoksazol-4-ilo}oksazol-5-ilo)imidooctan etylu (**4**), otrzymano na drodze wieloetapowej syntezy dobrze udokumentowanej w literaturze [1]. Związek ten jest ważnym prekursorem w syntezie bardziej złożonych aromatycznych układów heterocyklicznych wykazujących interesujące właściwości biologiczne takich jak 7-aminooksazolo[5,4-*d*]pirymidyny (**5**) [1] oraz 7-iminooksazolo[5,4-*d*]pirymidyny (**6**) [2].

Kryształy odpowiednie do badań strukturalnych otrzymano poprzez powolne odparowanie rozpuszczalnika.



Rys. 2. Struktura krystaliczna (1*E*)-*N*-(4-cyjano-2-{5-[(*E*)-(1-etoksyetylideno)amino]-3-metyloizoksazol-4-ilo}oksazol-5-ilo)imidooctanu etylu **4**; elipsoidy drgań termicznych dla atomów niewodorowych narysowane są z 50% prawdopodobieństwem.

Związek **4** krystalizuje w układzie trójskośnym, w typie grup przestrzennych : $P\bar{1}$, a = 9.4219(3) Å, b = 10.0309(3) Å, c = 10.1374(3) Å, α = 71.259(3)º, β = 78.817(3)º, γ = 71.389(3)º, V = 855.37(5) Å^3, Z = 2, T = 100(2) K, ρ_c = 1.341 g·cm^{-3}, μ = 0.826 mm^{-1}, θ_{min} = 4.613º, θ_{max} = 74.094º, R_{int} = 0.0176, R_1 = 0.0340, wR_2 = 0.0918, GoF = 1.057.

Cząsteczka zbudowana jest z dwóch pierścieni aromatycznych: oksazolowego oraz izoksazolowego, połączonych ze sobą formalnie pojedynczym wiązaniem C12-C24 (Rys.2.). Wartość długości wiązania C12-C24 wynosi 1.4409(16) Å; to skrócenie długości wiązania wskazuje na występowanie sprzężenia pomiędzy dwoma pierścieniami aromatycznymi. Oba pierścienie aromatyczne leżą niemalże w tej samej płaszczyźnie, wartość kąta dwuściennego wynosi 2.43(4)˚. Związek **4** ma w strukturze dwa wiązania podwójne C-N, które są centrum izomerii *Z-E*. Teoretycznie w syntezie mogą powstać mieszanina 4 różnych izomerów. Wcześniejsze badania spektroskopowe dostarczyły informacji o występowaniu tylko jednego z izomerów, ale nie pozwoliły na jego identyfikację [1]. Dopiero otrzymanie związku w stanie krystalicznym pozwoliło na stwierdzenie, że na obu centrach wstępuje izomeria *E*, o czym świadczą wielkości odpowiednich kątów torsyjnych C15-N15-C10-O10 -179.43(10)° oraz C25-N25-C20-O20 171.43(10)° [2].

Struktura krystaliczna otrzymanego związku jest stabilizowana przez sieć wiązań wodorowych typu C–H···N oraz odziaływań typu π···π staking.

Literatura

[1] A. Sochacka-Ćwikła, A. Regiec, M. Zimecki, J. Artym, E. Zaczyńska, M. Kocięba, I. Kochanowska, I. Bryndal, A. Pyra, M. Mączyński, *Molecules*, **25** (2020) 3558.
[2] A. Sochacka-Ćwikła, A. Regiec, Ż. Czyżnikowska, U. Śliwińska-Hill, A. Kwiecień, B.; Wiatrak, A. Rusak, K. Krawczyńska, M. Mrozowska, S. Borska, K. Ratajczak, A. Pyra, M. Mączyński, manuskrypt w przygotowaniu (2024).

A-44

STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS OF THREE NOVEL THIOSULFONATE CRYSTALS

Natalina Makieieva[1], Teobald Kupka[1], Krzysztof Ejsmont[1], Błażej Dziuk[2], Liubov Fizer[3], Nataliia Monka[3], Roksolana Konechna[3], Nataliia Stadnytska[3], Sofiia Vasyliuk[3], Vira Lubenets[3]

[1] *Department of Chemistry and Pharmacy, University of Opole, 48, Oleska Street, 45-052 Opole, Poland*
[2] *Faculty of Chemistry, Wroclaw University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroclaw, Poland*
[3] *Department of Technology of Biologically Active Substances, Pharmacy & Biotechnology, Lviv Polytechnic National University, S. Bandery Str. 12, 79000 Lviv, Ukraine*

S-containing compounds play an essential role in medicine for many centuries due to their antimicrobial properties. However, there are relatively few available crystallographic data for this class, so structural characterization of new derivatives is still actual [1,2]. The current study demonstrate the crystal structure of three new thiosulfonates: S-ethyl 4-aminobenzene-1-sulfonothioate (Fig. 1A), S-ethyl 4-acetamidobenzene-1-sulfonothioate (Fig. 1B), and S-methyl 4-acetamidobenzene-1-sulfonothioate (Fig. 1C) obtained by low temperature X-ray diffraction method (100 K). *In silico* prediction of their molecular structure and vibrational IR, Raman, as well as NMR parameters is also performed. The details of $-SO_2-S-$ structural motif are analysed theoretically using H_2O_2, S_2H_2 and $S_2(CH_3)_2$, as model molecules. All calculations were performed using DFT-B3LYP combined with large and flexible aug-cc-pVTZ basis set. In case of C-S-S-C dihedral angle, the crystal forces are responsible for larger difference with respect to isolated molecules, predicted in the gas phase. Electronic properties of the novel compounds are also analysed. In this case, geometric and magnetic aromaticity indexes and substituent push-pull effect are predicted at B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory [2,3]. The obtained results provide a deeper insight into new thiosulpfonates molecular structure and IR/Raman and NMR spectroscopic properties. Additionally, *in vitro* tests of novel S-containing compounds are planned.

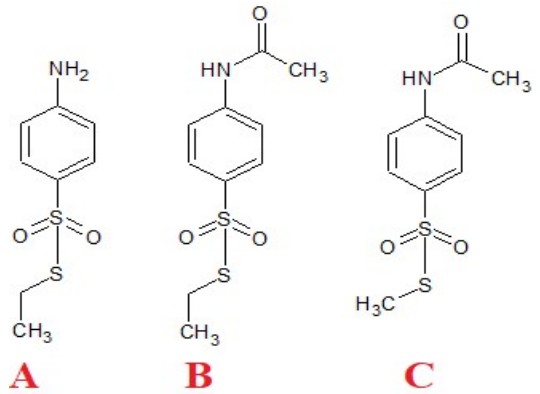


Fig. 1. Structures of three novel thiosulfonates: S-ethyl 4-aminobenzene-1-sulfonothioate (A), S-ethyl 4-acetamidobenzene-1-sulfonothioate (B), and S-methyl 4-acetamidobenzene-1-sulfonothioate (C) [2].

Acknowledgements
Created using resources provided by Wroclaw Centre for Networking and Supercomputing (http://wcss.pl). T. K., N. M. and K. E. would like to thank for partial support from the University of Opole.

Literature

[1] L. Blume, T. E. Long, E. Turos, *Int. J. Mol. Sci.*, **24** (2023) 8659.
[2] T. Kupka, B. Dziuk, K. Ejsmont, N. Makieieva, L. Fizer, N. Monka, R. Konechna, N. Stadnytska, S. Vasyliuk, V. Lubenets, *J. Mol. Struc.*, **1313** (2024) 138642.
[3] P. A. Wieczorkiewicz, M. Shahamirian, T. Kupka, N. Makieieva, T. M. Krygowski, H. Szatylowicz, *Chem. - Eur. J.*, **30** (2024) e202303207.

A-45

DECODING AMINO ACID@CUCURBIT[7]URIL THROUGH X-RAY DIFFRACTION: BALANCING HYDROPHOBICITY AND ION-DIPOLE INTERACTIONS

Ewelina Zaorska, Maura Malinska

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

CB7, cucurbit[7]uril, a model hydrophobic pocket, offers insight into the interplay between non-covalent interactions (NCI) and solvation, influencing the change in free energy (ΔG) of binding. Notably, CB7 exhibits a preference for binding molecules with positively charged amine groups, often accompanied by the release of water molecules from its binding pocket.[1] Given water release's pivotal role, binding affinity likely depends on volume. We explore whether ion-dipole interactions at the negatively charged portal of CB7 remain constant across amino-containing ligands and how solvation affects these weak interactions. Our study involves measuring binding affinities (ITC), crystallizing CB7 complexes with amino acids (XRD), and examining ion-dipole interactions (fSAPT), and solvation changes (COSMO-RS). While certain amino acids, like Phenylalanine (Phe), exhibit strong affinities due to minimal solvation penalties in water, crystallization studies of Phe, Tyrosine (Tyr), Tryptophan (Trp), Leucine (Leu), Methionine (Met), L-DOPA, and Histidine (His)[2] reveal the complex nature of ligand-CB7 interactions. CB7's shielding effect alters ligand pKa values, leading to diverse protonation states and the presence of water molecules within the CB7 cavity, impacting the positioning of amino groups and, consequently, the strength of ion-dipole interactions. While ion-dipole interactions play a role, interactions involving the hydrophobic portions of amino acids are also significant. On average, ion-dipole interactions for zwitterionic amino acids contribute approximately -266 kJ/mol, while for positively charged amino acids, it reaches around -314 kJ/mol. However, the most substantial variability is observed in the interaction energies of the side chains with CB7. Predicting ΔG remains an ambitious goal with profound implications for ligand design. However, our study highlights the challenges and the progress required to achieve this goal, even for the relatively small, rigid cavity of CB7.

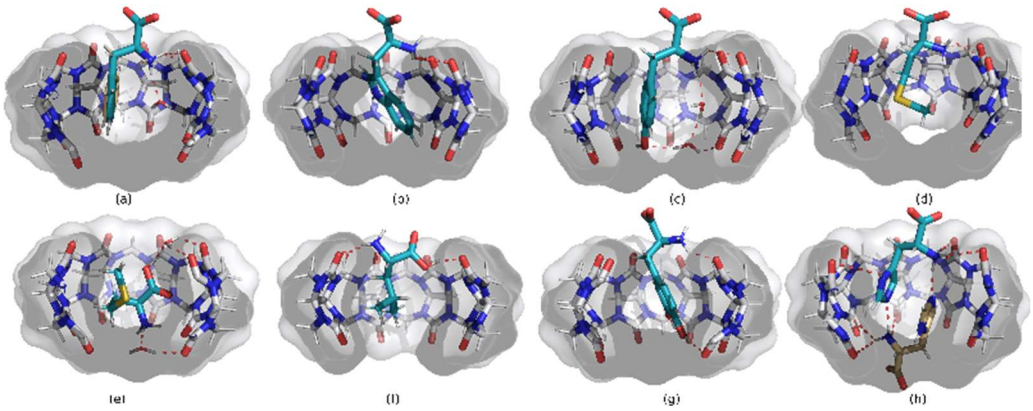


Fig. 1. CB7 with Phe (a), Trp (b), Tyr (c), Met (d), Met (+1) (e), Leu (+1) (f), L-DOPA (g), and 2 His (h) in the asymmetric part of the unit cell of the crystal structures. CB7 molecules are depicted partially to better show the ligand position.

A-45

References

[1] Biedermann, F.; Uzunova, V. D.; Scherman, O. A.; Nau, W. M.; De Simone, A. (2012). J. Am. Chem. Soc., 134, 15318.
[2] Zaorska E., Malinska M. (2023). Chem. Eur. J., e202302250.

A-46

WPŁYW WARUNKÓW EKSTREMALNYCH NA KOKRYSZTAŁ 1,2-BIS(4-PIRYDYLO)ETANU I KWASU BURSZTYNOWEGO

Kornelia Szymańska, **Ewa Patyk-Kaźmierczak**

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

Kokryształy aktywnych składników farmaceutycznych cieszą się dużym zainteresowaniem przemysłu farmaceutycznego, ponieważ mogą charakteryzować się lepszą wchłanialnością i rozpuszczalnością w porównaniu do kryształów jednoskładnikowych. [1] Jednak zanim taka forma krystaliczna, zostanie wprowadzona na rynek należy zbadać jej stabilność i warunki w jakich zachodzą ewentualne przemiany fazowe, by uniknąć niepożądanych zmian strukturalnych podczas produkcji, transportu, czy też przechowywania leków. Czynnikami, które mogą wpływać na strukturę kryształów, poprzez wywoływanie przemian fazowych oraz reakcji chemicznych w ciele stałym, są ciśnienie oraz niska i wysoka temperatura. [2] Możliwe jest również by kryształy wykazywały anomalie w swojej ściśliwości, i rozszerzalności termicznej, co może mieć wpływ na ich stabilność. [3] Celem niniejszej pracy było zbadanie wpływu warunków ekstremalnych na modelowy kokryształ (ETYSUC) oparty na koformerach tworzących parę kwas-zasada Brønsteda, zawierający cząsteczki 1,2-bis(4-pirydylo)etanu (ETY) i kwasu bursztynowego (SUC).

W badaniach zastosowano komorę wysokociśnieniową typu Merrilla-Bassetta [4] oraz komorę one20 DAC (od Almax EasyLab). Kryształ ETYSUC umieszczono w komorze wraz z rubinem (służącym do pomiaru ciśnienia), włóknami celulozy oraz cieczą przenoszącą ciśnienie (Daphne 7575). Pomiary dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzono w ciśnieniu do 3,73 GPa (komora Merrilla-Bassetta) i w ciśnieniu do 2,62 GPa (komora one20 DAC), przy użyciu dyfraktometru 4-kołowego wyposażonego w lampę molibdenową i detektor CCD EOS. Pomiary temperaturowe przeprowadzono w zakresie temperatur od 100 K do 420 K przy pomocy dyfraktometru 4-kołowego z przystawką temperaturową wykorzystującą nadmuch azotu.

Badania wykazały, iż ETYSUC powyżej 2,90 GPa ulega przemianie fazowej, a ponadto wykazuje ujemną ściśliwość liniową w zakresie 0,1 MPa- 3,73 GPa i ujemną rozszerzalność termiczną. Zaobserwowane zmiany w długości wiązań węgiel-tlen w grupach karboksylowych cząsteczki SUC gdy kryształ ETYSUC poddany został kompresji, sugerują, że w krysztale może zachodzić przeniesienie protonu między cząsteczkami SUC i ETY, co oznaczałoby, że kokryształ uległ przekształceniu w sól.

Badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach grantu SONATA nr 2020/39/D/ST4/00260.

Literatura

[1] R. Thakuria, A. Delori, W. Jones, P. Maya, Lipert, L. Roy, Naír, Rodríguez-Hornedo, *International Journal of Pharmaceutics*, **453** (1) (2013) 101–125.
[2] A. Olejniczak, K. Dziubek, D. Paliwoda, W. Zieliński, M. Podsiadło, A. Katrusiak, *Wiadomości chemiczne*, **68** (2014) 5–6.
[3] Andrew B. Cairns, J. Catafesta, P. Hermet, J. Rouquette, C. Levelut, D. Maurin, A. van der Lee, V. Dmitriev, J. Bantignies, Andrew L. Goodwin, and J. Haines,. *Phys. Chem.*, **124**(12) (2020) 6896–6906.
[4] L. Merrill, W. A. Bassett, *Rev. Sci. Instrum.*, **45** (1974) 290 – 294.

A-47

PRESSURE–INDUCED PHASE TRANSFORMATION IN ARYLACETYLIDE–GOLD(I) COMPLEX CAUGHT IN–THE–ACT

Róża Jastrzębska[1], Tomasz Poręba[2], Federico Cova[3], Daniel Tchoń[1,4], Anna Makal[1]

[1] Biological and Chemical Research Centre, Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland
[2] Laboratory for Quantum Magnetism, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland
[3] ALBA Synchrotron BL31-FaXToR, Cerdanyola del Vallès, Cataluña, España
[4] Molecular Biophysics and Integrated Bioimaging Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, 1 Cyclotron Rd., Berkeley, CA 94720, USA

Crystals of linear gold(I) complexes are widely studied due to possibility of aurophilic interactions occurrence in their structure, which determine their physico-chemical (e.g. luminescent) properties. These properties can be affected by external stimuli, for example temperature and pressure [1-3]. Additionally, if material undergoes single-crystal-to-single-crystal (SCSC) phase transition, a sudden switch in properties can be observed [4]. Latest generation synchrotron facilities enable obtaining structures and their transformations easily and fast.

In this study, single-crystal x-ray diffraction experiment at ambient conditions and two high-pressure single-crystal x- ray diffraction synchrotron experiment series were performed for crystals of pyrEt-α (homoleptic pyren-1-oilacetylide-gold(I)-triethylphosphine complex). It's structure at 100 K contains 4-Au-atoms-long gold rods arranged in almost (but not fully) infinitive aurophilic chains in the [010] direction [3]. During poster session triclinic-to-monoclinic phase transition will be presented, that occurs at about 0.6 GPa. This phase transformation has been observed at one pressure point on two different crystals (0.6 GPa) and then on one crystal with a 20-minute gap between two measurements (0.8 GPa). On this basis, the impact of the diffraction experiment procedure on observed pressure point of phase transition will be discussed. The importance of crystal orientation will be also highlighted.

Acknowledgements:
The authors thank Damian Plażuk from the University of Łódź for providing pyrEt substrate. European Synchrotron Radiation Facility is acknowledged for provision of beam time on ID15B beamline and Michael Hanfland, for his assistance.
Funding:
This study was financially supported by the National Science Centre Poland (NCN) based on decision DEC-2021/41/B/ST4/02760. The access to ESRF was financed by the Polish Ministry of Science and Higher Education – decision no. 2021/WK/11.

References

[1] N. Mirzadeh et al., *Chem. Rev.*, **120** (2020) 7551–7591.
[2] D. Pinkowicz et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015) 8795–8802.
[3] M. Głodek et al., *Chem. Eur. J.*, **25** (2019) 13131–13145.
[4] M. Castro et al., *Acta Cryst. C*, **73** (2017) 731–742.

A-48

PRESSURE-INDUCED PROTON TRANSFER IN MALONIC ACID AND 4,4'-BIPYRIDINE COCRYSTAL

Ewa Patyk-Kaźmierczak[1], Fernando Izquierdo-Ruiz[2], Alvaro Lobato[2], Michał Kaźmierczak[1], Ida Moszczyńska[1], Anna Olejniczak[1], J. Manuel Recio[3]

[1] Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Poznań, Poland
[2] MALTA-Consolider Team and Departamento de Química Física, University Complutense of Madrid, Madrid, Spain
[3] MALTA-Consolider Team and Departamento de Química Física y Analítica, University of Oviedo, Oviedo, Spain

Whether two compounds forming Brønsted-Lowry acid-base pair will crystallize as a salt or a cocrystal can be predicted to some extent by the ΔpK_a rule. This empirical rule states that the formation of a salt can be expected for ΔpK_a ($\Delta pK_a = pK_a$ [protonated base] − pK_a [acid]) values higher than 2 or 3, while formation of cocrystals is preferential for lower values.[1] When almost 6500 structures of ionized and non-ionized acid–base pairs deposited in the Cambridge Structural Database were analyzed [2], more precise limits have been assigned, however it was latter shown that these values strongly depend on the crystal packing and molecular structure [3]. However, it needs to be noted that so far ΔpK_a rule was considered only in the context of ambient-pressure data. Meanwhile, pressure is a stimuli known to induce proton-transfer reactions in solid state,[4] and hence compression of a crystal can lead to cocrystal-to-salt transformations.

Herein we present results of a high-pressure study of a model cocrystal (BIPYMA) based on 4,4′-bipyridine (BIPY) and malonic acid (MA) [5]. Changes in the protonation states of BIPY and MA were tracked on compression of BIPYMA up to ca. 3.3 GPa, using X-ray diffraction and Raman spectroscopy techniques, supported by DFT calculations. Results of the experiments were put in the context of the existing studies on proton transfer in multicomponent crystals to shed more light on how ΔpK_a and pressure required to induce proton-transfer reaction are correlated.

The following funding is acknowledged: National Science Centre, Poland (grant No. UMO-2020/39/D/ST4/00260; Principado de Asturias-FEDER (grant No. AYUD/2021/51036); Agencia Estatal de Investigación (grant No. PID2021-122585NB-C21-2).

Literature

[1] P. H. Stahl, C. G. Wermuth, *Handbook of Pharmaceutical Salts: Properties, Selection and Use.* (2002) Weinheim: VHCA: Wiley-VCH.
[2] A. J. Cruz-Cabeza, *CrystEngComm,* **14** (2012) 6362.
[3] A. J. Cruz-Cabeza, M. Lusi, H. P. Wheatcroft, A. D. Bond, *Faraday Discuss.*, **235** (2022) 446.
[4] E. V. Boldyreva, *Z. Kristallogr*, **229** (2014) 236.
[5] E. Patyk-Kaźmierczak, F. Izquierdo-Ruiz, A. Lobato, M. Kaźmierczak, I. Moszczyńska, A. Olejniczak, J. M. Recio, *IUCrJ*, **11** (2004) 168.

A-49

ORGANIC APPROACH TO NEGATIVE LINEAR COMPRESSIBILITY: COCRYSTAL OF 1,2-BIS(4-PYRIDYL)ETHANE AND FUMARIC ACID

Michał Kaźmierczak, Ewa Patyk-Kaźmierczak

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University in Poznań, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań

Negative linear compressibility (NLC) is a fascinating phenomenon where crystal expands along one principal axis when pressure is increased. This counterintuitive behavior seems to contradict the laws of thermodynamics, but they can be satisfied as long as the overall volume of crystal is in a negative relationship with pressure. This can be achieved by adequate positive linear compressibility (PLC) along the two remaining principal axes [1,2].

Such unusual property is of great interest to various fields of engineering, since some applications of NLC-materials include new types of reactive body amour [3], optical and pressure sensors [4] or force amplifies and micromechanical controllers [5]. The vast diversity of potential applications requires constant expansion of available materials. However, the majority of reported cases of significant NLC concerns framework materials, which as a relatively homogeneous group can display same deficiencies, such as limitations imposed by metal hinges, sensitivity to presence of solvent molecules, synthesis harmful to the environment or expensive ligands [6].

Herein, we presented results of our research on the cocrystal of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane and fumaric acid (ETYFUM) - an organic metal-free NLC material. Its synthesis can be carried with no waste using only methanol (green solvent) and simple, affordable substrates which can be easily recycled.

The ETYFUM crystals were investigated under the pressure up to 3.6 GPa using X-ray diffraction, revealing its NLC behavior is exceptional compared to other metal-free NLC materials [2,6]. What is more important, we believe that our study has shown that ETYFUM may be used as a blueprint to engineer a series of metal-free, organic NLC materials.

This study was funded by National Science Centre, Poland (grant No. UMO-2020/39/D/ST4/00260)

References

[1] Binns J, Kamenev KV, Marriott KER, McIntyre GJ, Moggach SA, Murrie M, and Parsons S, *Chem. Commun.*, **52**(47) (2016) 7486–7489.
[2] Cairns AB and Goodwin AL, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(32) (2015) 20449–20465.
[3] Coudert F-X, *Chem. Mater.*, **27**(6) (2015) 1905–1916.
[4] Baughman RH, Stafström S, Cui C, and Dantas SO, *Science*, **279**(5356) (1998) 1522–1524.
[5] Nicolaou ZG and Motter AE, *Nature Mater.*, **11**(7) (2012) 608–613.
[6] Patyk-Kaźmierczak E and Kaźmierczak M, submitted 2024.

A-50

THE CRYSTAL STRUCTURE OF GYPSUM UNDER HIGH PRESSURE

Julia Alberska, Agnieszka Huć, Marcin Stachowicz, Krzysztof Woźniak

Faculty of Geology, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa

Gypsum ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) is the most common sulphate mineral on Earth, occurring mainly in evaporite deposits. In ambient pressure it crystallizes in the monoclinic *C*2/*c* space group with lattice parameters: *a*=6.2858 Å, *b*=15.2141 Å, *c*=5.6801Å, *β*=114.09°, V=495,89 Å^3. It features a layered structure with water molecules separating the $CaSO_4$ groups. In this work we present the results of single crystal X-ray diffraction (XRD) experiments. The crystal structure was determined for synthetic and natural gypsum crystals at room temperature, in ambient pressure, and in diamond anvil cell under pressure 2 and 4 GPa. The natural crystals originated from Dobrzyń nad Wisłą and Wieściszowice in Poland.

High pressure experiments on minerals aim to recreate the conditions of the planet's interiors. Nazzareni et al, (2010) determined that gypsum undergoes a pressure-induced phase transition at 4GPa. Above this pressure the stable form of $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ exhibits a slightly different symmetry, crystallizing in space group $P2_1/n$. [1, 2]

In this study, we optimize the experimental methodology for future synchrotron XRD experiments aimed at determining electron density redistribution in gypsum under high pressure.

References

[1] S. Nazzareni, P. Comodi, L. Bindi, L. Dubrovinsky, The crystal structure of gypsum-II determined by single-crystal synchrotron X-ray diffraction data. *American Mineralogist*, **95**(4) (2010) 655–658.

[2] Li, Tsung-Lung & Lee, Pei-Lun, Structural evolution of gypsum under high pressure: single-crystal X-ray experiments revisited. *Physics and Chemistry of Minerals*, **45**(6) (2018) 895–906.

A-51

THE ELECTRONIC STRUCTURE DIFFERENCE BETWEEN TSAI AND BERGMAN-TYPE STRUCUTRE IN ZN-MG-SC APPROXIMANT CRYSTAL

Ireneusz Buganski, **Radosław Strzałka, Janusz Wolny**

AGH University of Krakow, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Krakow Poland

To explore the structural preference for Tsai cluster geometry in 1/1 ZnMgSc, we employ Density Functional Theory for the electronic structure analysis. Our selection of the $Zn_{84.79}Mg_{0.86}Sc_{14.35}$ [1] (Figure 1) phase for these calculations is driven by its diamagnetic nature and low atomic chemical disorder. The structure is gradually transformed into Bergman-type by shifting atoms to Bergman-cluster sites in five steps. At each step, we analyze the density of states and Löwdin charges. For quantitative analysis, we utilize the full unit cell with periodic boundary conditions, leveraging the full extent of periodicity in the system.

Calculations revealed that certain sites are strictly electron polarized indicating preferential occupation by Zn or Sc. Few sites, on icosahedral shell can be arbitrarily occupied by Zn/Mg what is reflected in the chemical disorder validated by the structure solution based on the X-ray diffraction. Upon structural transformation, the interaction between neighboring orbitals, especially between p orbitals of Zn leads to the increase of the total energy and destroys the dispersion relation (Figure 1). The p character of orbitals prevails as the density of d states coming from Sc decreases below Fermi energy. Löwdin charges analysis confirms the transfer from s to p states of Zn what suggests Bergman phases are more dependent on p orbitals. Because the density of Sc-3d states decreases, it can be concluded that the absence of the sp-d hybridization in molecular orbitals of the structure after transformation is the main reason of the structure instability. That confirms the role of sp-d hybridization in this phase as confirmed to also be the factor in other Tsai-type structures.

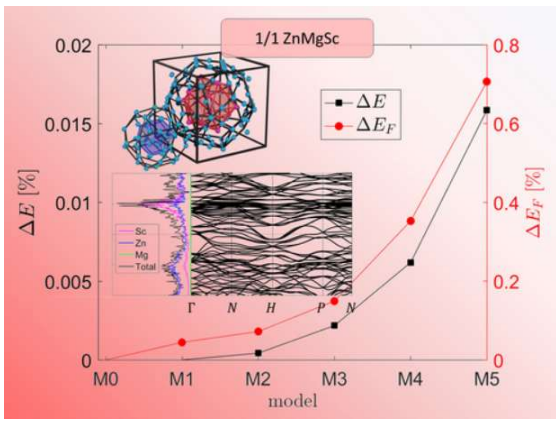


Fig. 1. The electronic structure of ZnMgSc periodic approximant crystal

Literature

[1] I. Buganski, R. Strzalka, J. Wolny, *Isr. J. Chem.*, (2024). https://doi.org/10.1002/ijch.202300139

A-52

ELECTRONIC STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF Ba_2TiMnO_6: A DFT STUDY

Thi Thu Ha Nguyen[1], Mane Sahakyan[2], Vinh Hung Tran[2]

[1] *Doctoral School, University of the National Education Commission, Podchorążych 2, 30-084 Kraków, Poland*
[2] *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland*

Double perovskites with the chemical formula $A_2M'M''O_6$ (A = alkali, alkaline earth or rare-earth metal; M' and M'' = transition metals) have been discovered to exhibit desirable properties. These materials are regarded as promising for magnetocaloric applications, high-performance optoelectronic devices with semi-conductivity properties, and photo(electro)chemical energy storage systems [1-3]. In this study, we present the findings of Density Functional Theory (DFT) calculations for the magnetically ordered double semiconducting perovskite Ba_2TiMnO_6.

To investigate the electronic and optical properties of the material, we employed the Perdew-Burke-Ernzerhof Generalized Gradient Approximation (PBE-GGA), Hubbard correction on-site Coulomb interaction and magnetic exchange of localized 3*d* electrons (PBE-GGA+U). We examined several magnetic configurations, including nonmagnetic, ferromagnetic and antiferromagnetic. In the ordered state, we considered arrangements of Mn^{2+} moments placed in either the (001) or (111) planes. Our findings indicate that the most stable magnetic structure is antiferromagnetic, with collinear Mn spins aligned along the [001] direction and an ordered moment μ_{ord} of approximately 2.56 μ_B and 2.28 μ_B for GGA and GGA+U computations, respectively. A detailed examination of the density of states (DOS) and electronic band structure (EBS) reveals that Ba_2TiMnO_6 is a direct band gap semiconductor with an energy gap E_g of 0.98 eV (GGA) and 1.27 eV (GGA+U) [4]. In addition, a difference between spin-up and spin-down in DOS structures reveals the magnetic order of Mn^{2+} moments. The super-exchange caused by electron hopping between the Mn-3*d* and O-2*p* orbitals is responsible for the formation of magnetic order. Ba_2TiMnO_6 has high optic conductivity of 6.53×10^5 cm^{-1}, high dielectric constants, and a strong UV light absorption coefficient, making it a promising candidate for high-performance perovskite solar cells in optoelectric applications. We observed differences in the optical properties below 15 eV between GGA and GGA+U computations, which can be ascribed to intraband and interband transitions of Mn-3*d* electrons.

Literature

[1] D. Serrate, J. De Teresa, and M. Ibarra, *J. Condens. Matter Phys.*, **19** (2006) 023201.
[2] E. Greul, M. L. Petrus, A. Binek, P. Docampo, and T. Bein, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017) 19972–19981.
[3] W.-J. Yin, B. Weng, J. Ge, Q. Sun, Z. Li, and Y. Yan, *Energy Environ. Sci.,* **12** (2019) 442.
[4] T. T. H. Nguyen, M. Sahakyan, and V. H. Tran, *J. Magn. Magn. Mater.,* **587** (2023) 171274.

A-53

STRUCTURE OF $(Cd,Zn)_3As_2$ CRYSTALS

Wojciech Paszkowicz[1], Marek Wołcyrz[2], Krzysztof Grasza[1], Paweł Skupiński[1], and Grzegorz Grabecki[1]

[1] *Institute of Physica PAS, Aleja Lotnikow 32/46, PL-02-668 Warsaw, Poland*
[2] *Instutute of Low Temerature and Structure Research, ul. Okólna 2, PL-50-422 Wrocław, Poland*

Cadmium–zinc arsenide, $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$, is a mixed alloy system of inverted gap semiconductor, Cd_3As_2 and direct-gap semiconductor, Zn_3As_2. Its basic electronic and optical properties have been determined in [1]. The interest in $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$ has been renewed after discovery of Dirac semimetal character of Cd_3As_2 [2] and expected topological phase transition to the open-gap semiconductor for some x [3]. The mixed $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$ system includes a number of phases of relatively complex structure. The Cd-rich α phase crystallizes in a tetragonal structure ($I4_1/acd$ space group) with 160 atoms in the unit cell. It changes into a $P4_2/nmc$ (α") structure for higher x. In the range between x=0.45 and x=0.80, another tetragonal structure, $I4_1/amd$ (α''') is reported. From x=0.85 to x=0.97, there is again a $P4_2/nmc$ structure, and for x>0.97 the solid solution crystallizes in $I4_1/acd$ space group.

The $(Cd_{1-x}Zn_x)_3As_2$ crystals were grown by horizontal Bridgman method. The X-ray powder diffraction measurements were performed using the powder diffraction. The structures of the crystals was refined by the Rietveld method, single-crystal diffraction measurements were also performed. Phase analysis and structure refinement provided results being in line with earlier data reported for crystal of a markedly different Zn content.

References

[1] W. J. Turner, A. S. Fischer, W. E. Reese, *Phys. Rev.*, **121**(3) (1961) 759.
[2] S. Borisenko, Q. Gibson, D. Evtushinsky, V. Zabolotnyy, B. Büchner, R. J. Cava, *Phys. Rev. Lett.*, **113**(2) (2014) 027603.
[3] S. Nishihaya *et al.*, *Phys. Rev. B*, **97**(24) (2018) 245103.

A-54

MONOGRAFIA ROZMIAROWYCH PRZEMIAN FAZOWYCH

Paweł E. Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul Okólna 2, 50-422 Wrocław

Po wielu latach badań została ukończona monografia opisująca rozmiarowe przemiany fazowe w nanokryształach. Monografia składa się z kilku części.

1. Wyznaczanie wielkości krystalitów
Przedstawiona została analiza porównawcza kilkudziesięciu metod pomiaru (szacowaniu!) wielkości krystalitów. Wynik może być tylko jeden – **nie** jest możliwy (dobry) pomiar wielkości krystalitów w próbce proszkowej. A więc podawane w literaturze dane liczbowe są tylko orientacyjne i jako takie muszą być traktowane.

2. Baza danych o przemianach rozmiarowych
Głównym zadaniem było opracowanie bazy danych o strukturalnych rozmiarowych przemianach fazowych. Podstawowa baza zastała zrobiona dla przemian rozmiarowych, w których drugim parametrem jest temperatura (563 przemiany występujące w 398 kryształach). W osobnej bazie zebrane zostały przemiany pod ciśnieniem (203 przemiany zaobserwowane w 124 nanokryształach). Aby można było opisać i przeanalizować obserwowane przemiany rozmiarowe, należało opracować specjalny diagram fazowy i przeanalizować typy takich diagramów.

3. Diagram wyspowy
Analiza diagramów wykazała istnienie sytuacji nietypowej jaką jest „odwrócona" kolejność występowania faz w niektórych nanokryształach. Udało się tę anomalię wyjaśnić przez zaproponowanie tzw. diagramu wyspowego.

4. Anomalna ściśliwość
Analiza danych literaturowych opisujących tzw. anomalną rozszerzalność objętościową w badaniach ciśnieniowych nanokryształów pozwoliła na zaproponowanie nowego modelu wyjaśniającego takie zachowanie próbek nanokrystalicznych bez konieczności uciekania się do modelu „rdzeń-powłoka". Nowy model bazuje na oczywistym, choć pomijanym w literaturze, fakcie istnienia rozrzutu wielkości krystalitów w próbce.

Fragmenty książki były opublikowane zarówno w języku polskim jak i angielskim.

Dziękuję wrocławskiej Oficynie Wydawniczej ATUT za przygotowanie maszynopisu do druku.

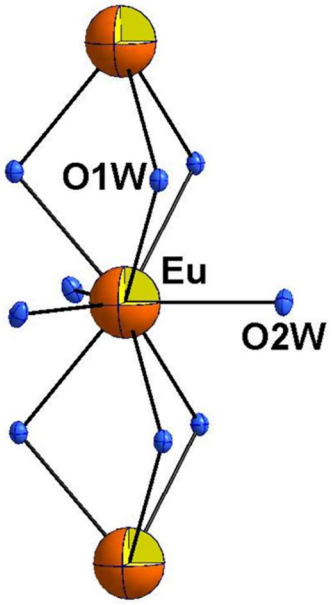
A-55

ANALIZA ROZKŁADU GĘSTOSCI ELEKTRONOWEJ W SZEŚCIOWODNYM CHLORKU EU(II)

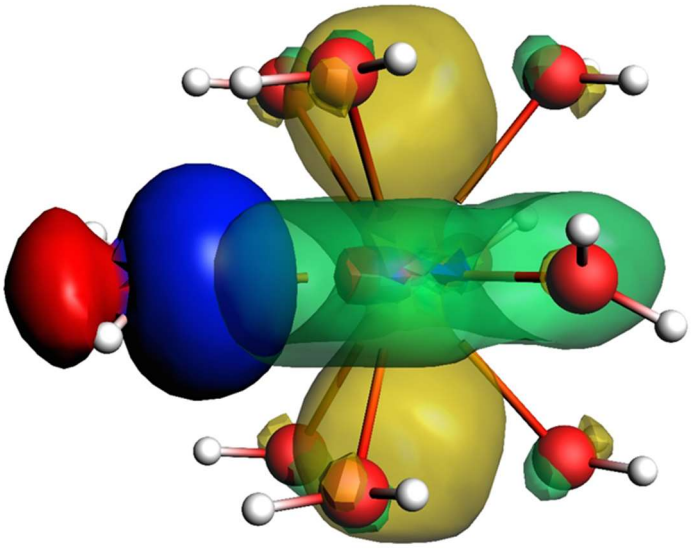
Przemysław Starynowicz*

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

$EuCl_2 \cdot 6H_2O$ $_2 \cdot 6H_2O$ krystalizuje w układzie trygonalnym, w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej P321, *a*, 7.923 (2), *c* 4.089 (1) Å. W strukturze tego związku tworzą się polimeryczne łańcuchowe akwakompleksy europu $[Eu(H_2O)_6]_\infty^{2\infty+}$ (rys. 1).



Rys.1. Fragment polimerycznego kationu.



Rys. 2. Przykładowe nakładanie wolnej pary elektronowej tlenu z orbitalem $5d_z^2$ europu.

Przeprowadzona analiza rozkładu gęstości elektronowej wykazała, że wiązania Eu-O(woda) są bardziej jonowe niż wiązania tworzone przez izoelektronowy jon Gd^{3+}[1]. Drugorzędowe oddziaływania kowalencyjne mogą być, tym niemniej, zidentyfikowane w doświadczalnym rozkładzie ładunku (np. zwiększona eliptyczność wiązania Eu-O2W – 0.15). Obliczenia teoretyczne prowadzą do wniosku, że oddziaływania te mają charakter donacji wolnych par elektronowych tlenu na orbitale 5d i 6s europu.

Literatura

[1] R. Janicki, P. Starynowicz, *Acta Cryst. B*, **76** (2020) 572.

A-56

NOMATEN-NCBJ ALL-PURPOSE DIFFRACTION LABORATORY – CAPABILITIES PRESENTED ON SELECTED EXAMPLES

Ryszard Diduszko, Maciej Zieliński

NOMATEN Centre for Excellence, National Centre for Nuclear Research, A.Sołtana 7, 05-400 Otwock-Świerk

The X-ray laboratory [1] is equipped with a BRUKER type D8 ADVANCE diffractometer [2]. Currently, we have one radiation source - a 2.2kW Cu TWIST tube with the ability to quickly change from linear to point focus. The diffractometer allows operation in the parafocusing Bragg-Brentano (BB) or quasi-parallel beam (PB) geometry after reflection from the Göbel mirror. The LYNXEYE XE-T position sensitive detector provides high energy resolution ($\Delta E < 380$ eV at 8 keV, energy window optimal for the CuKα line or monochromatic CuK$_\beta$ line). This allows for measurements in 0D and 1D modes without the use of monochromators and radiation filters, as well as in 2D mode that mimics an area detector when LYNXEYE is rotated by 90° and combined with a fixed slit.

The laboratory has a long-term license to use the ICDD PDF5+ database with diffraction patterns and crystal structures. The remote access to and automatic control of the diffractometer enables multi-day measurements of subtle diffraction effects.

Measurement and analytical capabilities cover the following topics:

- crystal phases identification and quantification,
- transitions of crystal phases,
- structure determination (lattice characterization, coordination of atoms, crystallites shape & average sizes, order/disorder, non-uniform strain & defects density)
- residual stress,
- deformation under tensile/compressive force,
- texture - preferred orientation of crystallites (pole figures, ODF maps)
- epitaxial relations.

Auxiliary diffractometer equipment includes:

- 9-position sample changer stage.
- Anton Paar HTK1200N high-temperature chamber [3], resistance heating maintaining uniform temperature of the entire sample, possibility of measurements up to 1200°C in vacuum or air, and soon also in the atmosphere of a selected gas with a flow of up to 100ml/min. Thanks to this chamber and many hours of heating at a temperature of 700°C , it was possible to observe the peculiar phase transformations at the surface of 316L stainless steel covered by initially amorphous Al_2O_3 thin layer - this topic is covered in detail at the *Konwersatorium* in the presentation of Maciej Zieliński
- Anton Paar HTK 10 chamber, direct heating on a strip sample carrier up to 2000°C in high vacuum
- Strain gauge attachment (Swift Instruments) [4], for in-situ diffraction measurements of samples with a state of stress (max. 5 kN) and temperature up to 800ºC in air.
- Euler's Circle (CCP – Compact Cradle Plus) – possibility of measuring pole figures, inverse polar figures and determining ODF maps of textured samples, using the existing set of point collimators.

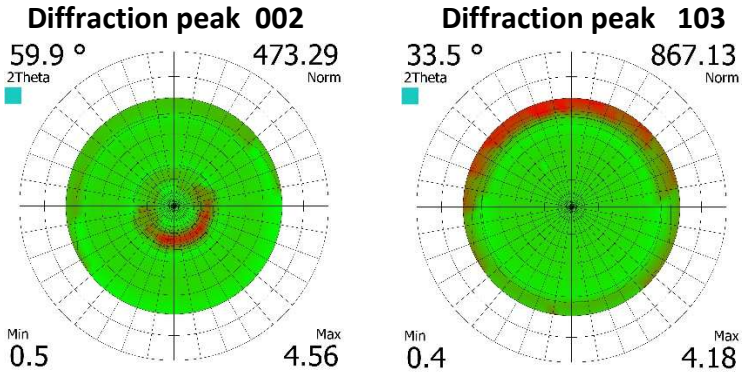


Fig. 1. Examples of pole figures measured for two reflections 002 and 103 in reflection for a thin hexagonal WB2 layer. Visible deviation of the c axis from the normal to the layer surface, and a wide azimuthal distribution of inclined WB2 crystallites. This image of the WB2 crystallite orientation corresponds to the "T zone" of grain growth, depending on the ratio of surface and melting temperatures [5].

- A 5-axis holder made in our laboratory for precise positioning of samples, necessary, for example, when measuring thin layers in GID geometry. The actually achieved precision of positioning flat samples is of the order of 0.01°.
  This holder was used to study the anisotropy of local deformations of the *fcc* lattice of the hot-rolled NiCoFe-ODS alloy, implanted with Ni^{+2} 3MeV ions to a depth of approximately 1.5μm. GID measurements were used at an angle of incidence of ω = 3.5° (optimal angle to penetrate the implanted layer). Using the phenomenological method of Stephens [6], the anisotropy of lattice deformations in various crystallographic directions was demonstrated.

References

[1] https://nomaten.ncbj.gov.pl/offer-industry-0
[2] www.bruker.com/en/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/d8-advance-family/d8-advance.html
[3] https://www.anton-paar.com/pl-pl/produkty/szczegoly/wysokotemperaturowa-komora-piecowa-htk-1200n/
[4] https://swift-instruments.com/products/type-b-flat-stage
[5] P. B. Barna, M. Adamik, *Thin Solid Films* **317** (1998) 27–33.
[6] P. W. Stephens, *J. Appl. Cryst.*, **34** (1999) 281–289.

A-57

WPŁYW ZMIENNYCH WARUNKÓW SPIEKANIA NA TEMPERATURĘ PRZEJŚCIA W STAN SZKLISTY SZKŁA METALICZNEGO NA OSNOWIE CYROKNU

Łukasz Rogal, Zuzanna Kobylarz, Michał Godlewski, Jakub Kasprzycki, Maciej Szczerba, Jan Dutkiewicz

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Amorficzny proszek Cu43Zr43Ag7Al7 (at.%) o temperaturze przejścia szklistego (*Tg*) wynoszącej 458°C został zsyntetyzowany przy ciśnieniu 8 GPa. Analizowano wpływ różnych temperatur spiekania przy wysokim ciśnieniu (460°C, 550°C, 750°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C, 1100°C) na zdolność tworzenia szkła i mikrostrukturę. Dodatkowo, przeprowadzono spiekanie plazmowe iskrowe przy 35 MPa i temperaturach 750°C oraz 900°C, aby zbadać wpływ niskiego ciśnienia na amorfizację. Badania przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziły strukturę amorficzną w próbkach spiekanych przy 8 GPa, zarówno powyżej, jak i poniżej temperatury *Tg,* podczas gdy w próbkach zsyntetyzowanych przy 35 MPa stwierdzono obecność struktury krystalicznej. Ponadto, zauważono obniżenie temperatury przejścia szklistego w próbkach spiekanych powyżej pierwotnej *Tg* (temp. spiekania: 900°C – *Tg* ≈ 491,7°C, temp. spiekania: 750°C – *Tg* ≈ 496°C, temp. spiekania: 550°C – *Tg* ≈ 496,9°C). Z wykorzystaniem wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej stwierdzono, że spiekanie w wysokim ciśnieniu powoduje zmniejszenie odległości między najbliższymi sąsiadującymi atomami, co koreluje ze zmianą uporządkowania krótkiego zasięgu. Dodatkowo, szerokość rozmytego halo w stopie spiekanym w 8 GPa w różnych temperaturach była węższa niż w proszku atomizowanym, choć wykazywała niewielki wzrost wraz z temperaturą spiekania. To zjawisko może być związane ze zmianami temperatur krystalizacji stwierdzonymi w badaniach za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej. Spowodowane to było prawdopodobnie z uporządkowaniem bliskiego zasięgu.

Podziękowanie: Wyniki badań realizowane w ramach projektu NCN, konkurs OPUS, pt. „Optymalizacja właściwości i struktury szkieł metalicznych na bazie Mg i Zr w warunkach ultrawysokiego ciśnienia”, nr umowy: 2022/47/B/ST8/03153

A-58

MODEL REAKCJI REDUKCJI STAŁEGO NOŚNIKA TLENU O STRUKTURZE TYPU SPINELU OPRACOWANY NA PODSTAWIE METODY RENTGENOWSKIEJ DYFRAKTOMETRII PROSZKOWEJ

Rafał Łysowski, Ewelina Ksepko

Politechnika Wrocławska
Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław
Adres do korespondencji: rafal.lysowski@pwr.edu.pl, ewelina.ksepko@pwr.edu.pl

Stałe nośniki tlenu są to materiały służące do dostarczania tlenu do paliwa w technologiach chemicznej pętli tlenkowej. Eliminuje to konieczność bezpośredniego kontaktu paliwa z powietrzem atmosferycznym. Proces ten może być wykorzystany do bezpłomieniowego spalania paliw (Spalanie w Chemicznej Pętli Tlenkowej, ang. Chemical Looping Combustion – CLC), zgazowania paliw (ang Chemical Looping Gasification – CLG) oraz do reformingu metanu (Chemical Looping Reforming – CLR).

Materiały o strukturze typu spinelu, w związku z ich właściwościami takimi jak duża zdolność do transportu tlenu, wysoka reaktywność z paliwem oraz szybka regeneracja w kontakcie z tlenem mogą być obiecującymi stałymi nośnikami tlenu.

W przedstawionych badaniach przeprowadzono analizę strukturalną związków o strukturze spineli ferrytowych zarówno tzw. „świeżych", jak i poddanych działaniu paliwa gazowego. Analiza dyfraktogramów ww. związków pozwoliła na opracowanie chemicznego modelu redukcji stałych nośników tlenu w kontakcie z paliwem.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana w ramach projektu NCN nr 2020/37/B/ST5/01259.

A-59

ANALIZA SYMETRII W „MUZYCE ŻAŁOBNEJ" WITOLDA LUTOSŁAWSKIEGO W KONTEKŚCIE KRYSTALOGRAFICZNYCH OPERACJI SYMETRII

Michał Duda, Wiesław Łasocha

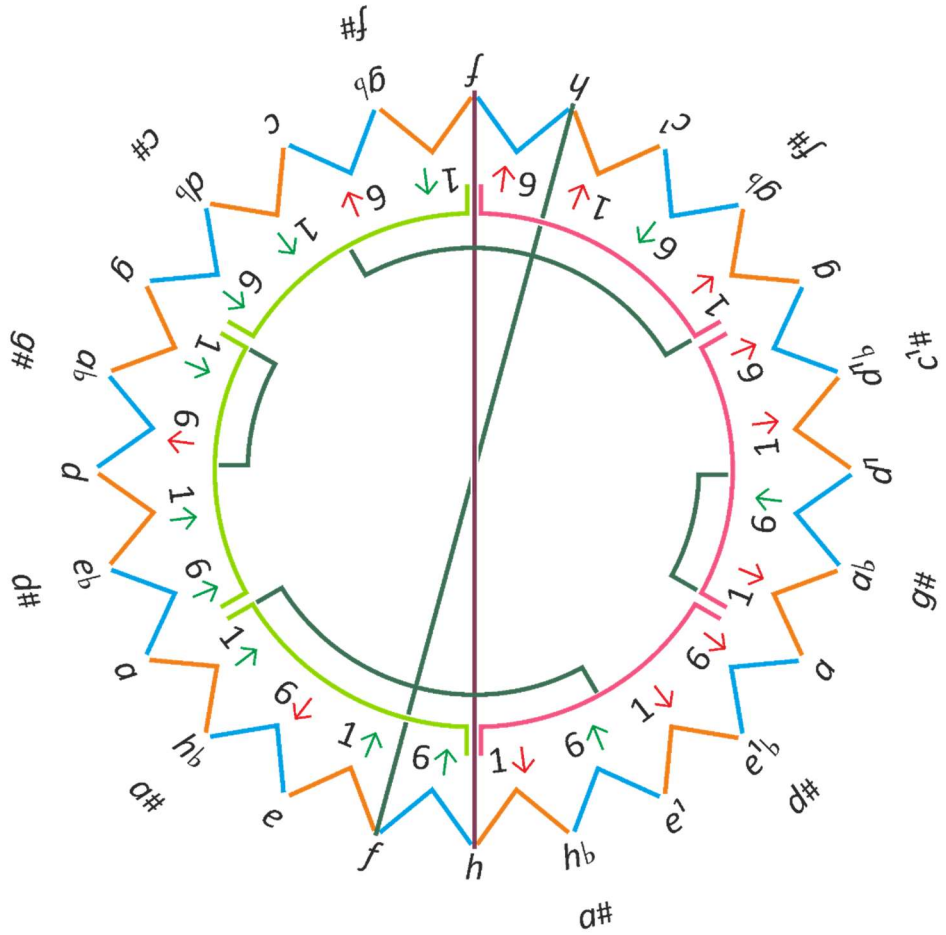
Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

W ramach 60 Konwersatorium Krystalograficznego zaprezentowany został plakat dot. podstawowych operacji symetrii w muzyce Schönberga oraz Lutosławskiego [1]. Ponieważ przedstawione rezultaty spotkały się wówczas z dużym zainteresowaniem ze strony uczestników Konwersatorium, badania te były później kontynuowane.

W sposób ścisły i szczegółowy przeanalizowano następstwo interwałów melodycznych w „*Prologu*" stanowiącym pierwszą część „*Muzyki żałobnej*" Witolda Lutosławskiego. Kompozycja ta powstała z okazji upamiętnienia 10-tej rocznicy śmierci Béli Bartóka („*à la memoire de Béla Bartók*"), jednak ze względu na liczne problemy warsztatowe została ukończona dopiero w roku 1958 [2,3]. W tym utworze Lutosławski po raz pierwszy korzysta z dodekafonicznych środków techniki kompozytorskiej [4].

Cały „*Prolog*" zbudowany jest w oparciu o podwójną, dwudziestoczterodźwiękową serię, w której wykorzystane zostały wszystkie półtony z dwóch oktaw skali równomiernie temperowanej (Rys. 1). Grupy interwałów są powielane oraz podlegają różnym przekształceniom [1] w obrębie samej serii jak również na przestrzeni całego analizowanego utworu. Seria, rozpoczynająca się od dźwięków f-h-h♭-e^1…, na Rys. 1 została zamknięta w okrąg, gdyż interwał wznoszący e-f o wielkości jednego półtonu (1↑) dopełnia odpowiedni motyw interwałowy do 1↑6↓1↑6↑1↓6↑. Na okręgu naprzeciwko tego motywu znajduje się motyw o odwróconym kierunku interwałów: 1↓6↑1↓6↓1↑6↓ (inwersja w sensie muzycznym). W serii trzykrotnie („translacja") pojawia się motyw 1↑6↓1↑6↑, który po przeciwnej stronie okręgu ulega inwersji do 1↓6↑1↓6↓ i trzykrotnej „translacji". Dwie linie proste („płaszczyzny symetrii") dzielące serię na połowy powodują odwrócenie kierunku interwału oraz jego wielkości na wartość przeciwną. W obrębie serii, interwały o wartości 1 (jeden półton) i 6 (sześć półtonów) postępują naprzemiennie. Naprzemienność ta występuje w całym „*Prologu*".

A-59



Rys. 1. Dwudziestoczterodźwiękowa seria w „*Muzyce żałobnej*”; symbole literowe, niektóre z kratką (#) lub bemolem (♭), to nazwy dźwięków; niebieskie i pomarańczowe klamry spinają dźwięki w interwały melodyczne; cyfry oznaczają liczbę półtonów skali równomiernie temperowanej odpowiadającą poszczególnym interwałom; strzałki obok cyfr wskazują kierunek interwału: strzałka zielona – interwał wznoszący, strzałka czerwona – interwał opadający; jasnozielone, ciemnozielone i różowe klamry dzielą serię na mniejsze motywy powielane w obrębie serii ale także całego analizowanego utworu; zielona i fioletowa linia to „płaszczyzny symetrii” (w sensie muzycznym, nie geometrycznym).

Literatura

[1] K. Nowakowska, M. Duda, W. Łasocha, *Podstawowe operacje symetrii w muzyce dwudziestowiecznej na przykładzie twórczości Arnolda Schönberga i Witolda Lutosławskiego*. 60 Konwersatorium Krystalograficzne. Program, streszczenia komunikatów, lista uczestników i autorów prac (2018) B70.

[2] B. Smoleńska-Zielińska, T.A. Zieliński, *Witold Lutosławski. Przewodnik po arcydziełach*. Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego (2011) 44.

[3] D. Gwizdalanka, K. Meyer, *Lutosławski. Droga do dojrzałości*. Polskie Wydawnictwo Muzyczne SA (2005) 323.

[4] B. Schäffer, *Klasycy dodekafonii*. Polskie Wydawnictwo Muzyczne (1964).

A-60

INTEGRATING ASPHERICAL ATOM MODELS WITH NOMORE REFINEMENT: ENHANCED RESULTS AND SERVER APPLICATIONS

Helena Butkiewicz[1], Anders Ø. Madsen[2], Michał L. Chodkiewicz[1], Anna A. Hoser[1]

[1] *Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Poland*
[2] *Department of Pharmacy, University of Copenhagen, Denmark*

Since its inception, X-ray diffraction (XRD) has become a basis method for characterizing material structures. Advances in theoretical frameworks, experimental techniques, and technological developments have led to the generation of highly accurate diffraction patterns. To fully extract valuable information from these patterns, models that account for both electron density and thermal motion are essential. While electron density modelling has advanced significantly, the approach to handling thermal motion has lagged behind for many years.

In response to this challenge, we developed AAM_NoMoRe, an advanced method that integrates charge density models (such as HAR [1, 2] or TAAM [3]) with the thermal motion model NoMoRe [4]. Unlike traditional methods that use routine atomic displacement parameters (ADPs), AAM_NoMoRe refines frequencies derived from DFT calculations. We validated the effectiveness of AAM_NoMoRe on compounds including alanine, xylitol, naphthalene, and glycine polymorphs. This method significantly influences the positions of hydrogen atoms and the shapes of ADPs, producing results comparable to those obtained from neutron data. Our approach demonstrated superior fitting performance, consistently achieving lower wR2 values compared to IAM refinement and showing significant improvements over traditional NoMoRe methods. On average, AAM_NoMoRe improved wR2 values by approximately 5 percentage points across all tested systems, aligning with the performance of HAR or TAAM models. Additionally, we successfully estimated heat capacity, which closely matched experimental data.

To further our work, we are introducing a complimentary AAM_NoMoRe web server. This platform will enable users to refine normal mode frequencies from periodic DFT calculations against single crystal X-ray data and calculate ADPs using data from HAR or TAAM refinements. Furthermore, it will offer the capability to compute thermodynamic parameters such as vibrational entropy and heat capacity.

Literatura

[1] D. Jayatilaka, B. Dittrich, *Acta Cryst. A.*, **64** (2008) 383.
[2] S. C. Capelli, H. -B. Burgi, B. Dittrich, S. Grabowsky, D. Jayatilaka, *IUCrJ*, **1** (2014) 361.
[3] K. K. Jha, B. Gruza, P. Kumar, M. L. Chodkiewicz, P. M. Dominiak, *Acta Cryst A.*, **76** (2020) 296.
[4] A. A. Hoser, A. Ø. Madsen, *Acta Cryst. A.*, **72** (2016) 206.

Financial support from Polish National Science Centre (SONATA17 grant 2021/43/D/ST4/03136) is kindly acknowledged.

PLAKATY – SESJA B
POSTERS – SESSION B

B-1

OPTYMALIZACJA WARUNKÓW KRYSTALIZACJI KINAZY GUANYLANOWEJ Z *MYCOBACTERIUM TUBERCULOSIS*

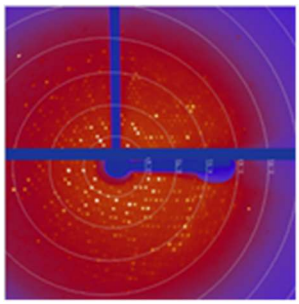
Magdalena Grzegórska[1], Karolina Stawicka[1], Maja Mielcarz[1], Anna Ciarkowska[2], Katarzyna Kurpiewska[3], Andrzej Wojtczak[1], Anna Kozakiewicz-Piekarz[1]

[1] *Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*
[2] *Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Lwowska 1, 87-100 Toruń*
[3] *Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*

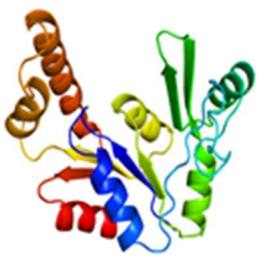
Kinaza guanylanowa z *Mycobacterium tuberculosis* (EC 2.7.4.8, GK_{MT}) jest niewielkim enzymem zaangażowanym w regulację szlaków biosyntezy nukleotydów w komórkach bakterii. Katalizuje ona odwracalną reakcję przeniesienia grup fosforanowych między nukleotydami guaninowymi i adeninowymi: ATP + GMP ⇌ ADP + GDP [1]. Zgodnie z danymi WHO w 2020 roku na gruźlicę zmarło ponad 1,5mln osób [2], dlatego hamowanie GK_{MT} może być obiecującym, potencjalnym celem terapeutycznym w leczeniu tej choroby. Krystalizacja i badania strukturalne kompleksów GK-inhibitor mogą pomóc w racjonalnym projektowaniu modulatorów GK_{MT}. Celem badań było określenie optymalnych warunków krystalizacji GK_{MT} oraz jej kompleksów.

Krystalizacja prowadzona była metodą dyfuzji par przy użyciu techniki wiszącej kropli. Otrzymane kryształy zostały zmierzone za pomocą dyfraktometru Rigaku XtaLAB Synergy-S, w temperaturze 100(2) K, stosując promieniowanie CuKα λ = 1,5418 Å. Otrzymane kryształy dawały dyfrakcję do 2,5 Å, co świadczy o ich dobrej jakości. Wyznaczono parametry sieci (110,6 Å, 110,6 Å, 110,6 Å, 90°, 90°, 90°) oraz grupę przestrzenną (*I*23). Następnie rozwiązano i udokładniono strukturę krystaliczną badanego enzymu.

A



B



Rys. 1. Obraz dyfrakcyjny (A) i struktura GK_{MT} (B).

Badania finansowane były z grantu Grants4NCUStudents nr 106/2023/Grants4NCUStudents

Literatura

[1] R.G. Ducati, A. Breda, L.A. Basso, D.S. Santos, *Curr. Med. Chem.*, **18** (2011) 1258.
[2] Global Tuberculosis Report 2022, World Health Organization.

B-2

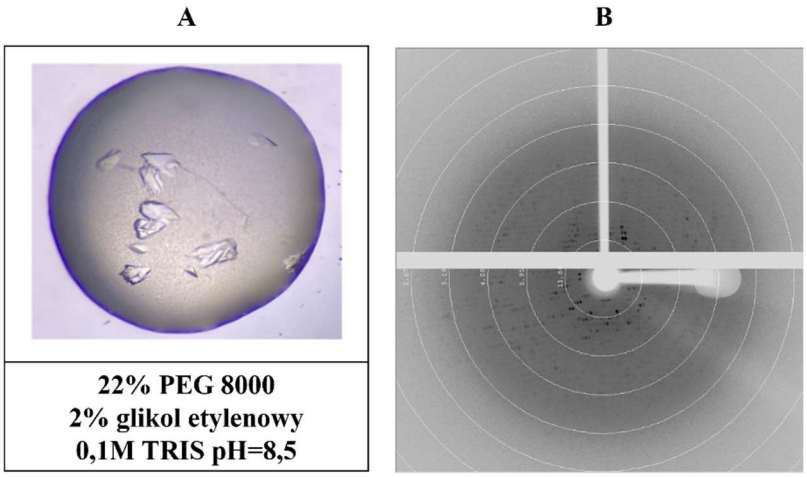
OPTYMALIZACJIA WARUNKÓW KRYSTALIZACJI KINAZY ADENYLANOWEJ Z *GEOBACILLUS STEAROTHERMOPHILUS*

Anna Kozakiewicz-Piekarz[1], Sylwia Kożuchin[1], Anna Ciarkowska[2]

[1] *Katedra Chemii Biomedycznej i Polimerów, Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń*
[2] *Katedra Biochemii, Wydział Nauk Biologicznych i Weterynaryjnych, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Lwowska 1, 87-100 Toruń*

Kinazy adenylanowe (EC. 2.7.4.3, AK) katalizują odwracalną reakcję przeniesienia reszty fosforanowej pomiędzy nukleotydami adeninowymi zgodnie z równaniem reakcji: $MgATP^{2-} + AMP^{2-} \rightleftharpoons MgADP^{-} + ADP^{3-}$. Enzymy te uczestniczą w wielu procesach biologicznych, takich jak różnicowanie i proliferacja komórek, apoptoza, endocytoza cholesterolu HDL, sekrecja cytokin, adaptacja na niedotlenienie i stres oksydacyjny itd. [1-4]. Mimo istotnej roli kinaz adenylanowych nie zwrócono dotychczas szczególnej uwagi na sposoby i mechanizmy regulacji ich aktywności. Badania strukturalne AK i ich kompleksów z inhibitorami pozwolą określić zarówno rzeczywisty sposób wiązania ligandów, jak i typ i mechanizm regulacji AK.

Celem badań było określenie wstępnych warunków krystalizacji bakteryjnej kinazy adenylanowej z *Geobacillus Stearothermophilus* (AK_{ST}) oraz ich optymalizacja w celu uzyskania dobrej jakości monokryształów nadających się do badań strukturalnych.



Rys. 1. Kryształy AK_{ST} (A) i obraz dyfrakcyjny (B).

Proces krystalizacji prowadzony był metodą dyfuzji par przy użyciu techniki wiszącej kropli. Stężenie białka użytego do krystalizacji wynosiło 50 mg/ml. Najlepsze kryształy AK_{ST} otrzymano w warunkach: 22% PEG 8000, 0,1 M TRIS pH=8,5, 2% glikol etylenowy w temperaturze 20°C. Dla otrzymanych kryształów przeprowadzono doświadczenia dyfrakcyjne przy użyciu promieniowania CuKαλ = 1,5418 Å, podczas których kryształy dały dyfrakcję do 3,05 Å. Wyznaczono parametry sieci: 65,09(4) Å; 83,22(3) Å; 160,56(7) Å; 89,88(3)°; 89,94(4)°; 90,05(4)°.

B-2

Literatura

[1] A.C. Fabre, P. Vantourout, E. Champagne, F. Tercé, C. Rolland, B. Perret, X. Collet, R. Barbaras, L.O. Martinez, *Cell Mol Life Sci.*, **63** (2006) 2829.

[2] R. Liu, A.L. Ström, J. Zhai, J. Gal, S. Bao, W. Gong, H. Zhu. *Int J Biochem Cell Biol*., **41** (2009) 1371.

[3] P.P. Dzeja, S. Chung, R.S. Faustino, A. Behfar, A. Terzic. *PLoS One*, **6** (2011) e19300.

[4] E. Six, C. Lagresle-Peyrou, S. Susini, C. De Chappedelaine, N. Sigrist, H. Sadek, M. Chouteau, N. Cagnard, M. Fontenay, O. Hermine i in. *Cell Death Dis.*, **6** (2015) e1856.

B-3

VARIOUS EXPRESSION CONSTRUCTS FOR EFFICIENT PURIFICATION AND CRYSTALLIZATION OF MAMMAL TBC1D17 PROTEINS

Dominika Krzeszewska[1, 2], Agnieszka Pietrzyk-Brzezińska[1], Edyta Gendaszewska-Darmach[1]

[1] *Institute of Molecular and Industrial Biotechnology, Lodz University of Technology, ul. Stefanowskiego 2/22, 90-573 Łódź*
[2] *Interdisciplinary Doctoral School of Lodz University of Technology, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź*

Despite the development of awareness and treatment methods, diabetes is still one of the most common causes of death worldwide. According to statistics, it affects 3 million people in Poland alone, and by 2030 it will affect 10% of the population [1, 2]. It has been observed that the activity of many proteins is disturbed under diabetic conditions. Among these proteins is the Rab family, whose one of the main functions is regulation of vesicular transport, enabling macromolecules to reach their target cell organelles. Rabs function in an active, GTP-bound form and are inactivated by hydrolysis of the ligand to GDP. Intrinsic GTPase activity is very low, so Rabs interact with GTPase-activating proteins (GAPs), which accelerate this process [3].

From the perspective of type 2 diabetes (T2D), Rab5a protein plays an important role facilitating translocation of glucose transporters type 4 (GLUT4) to the cell membrane. Moreover, altered expression level of this protein was observed in children with obesity, what may lead to the development of T2D, neurodegenerative diseases and tumorigenesis processes [4].

Tre-2/Bub-2/Ccd16 (TBC) proteins are known GAPs for small GTPases. In 2021 Rao et al. proved that TBC1D17 interacts with Rab5a and leads to its inactivation [5]. As the structure of this protein is not known we attempted to solve it. Several expression constructs of mouse and human TBC1D17 were prepared and their solubility was tested. The most potent variants were screened for initial crystallization conditions which were further optimized to obtain well-diffracting crystals.

Research is part of the project Preludium Bis-3 (2021/43/O/NZ1/01565) financed by National Science Centre, Poland.

Literature

[1] S. Dattani, F. Spooner, H. Ritchie, M. Roser (2023) - “Causes of Death” Published online at OurWorldInData.org. Retrieved from: 'https://ourworldindata.org/causes-of-death' [04.06.2024].
[2] K. Sękowski, J. Grudziąż-Sękowska, J. Pinkas, M. Jankowski, *Med Og Nauk Zdr.*, **29**(1) (2023) 1–6.
[3] E. Gendaszewska-Darmach, M. A. Garstka, K. M. Błażewska, *J Med Chem.*, **64**(14) (2021) 9677–9710.
[4] A. Karvela, E. Kostopoulou, A. P. Rojas Gil, et al., *Horm Res Paediatr.*, **93**(5) (2020) 287–296.
[5] X. S. Rao, X. X. Cong, X. K. Gao, et al., *Cell Death Differ.*, **28**(12) (2021) 3214–3234.

B-4

LIGAND BOUND ARGININOSUCCINATE LYASE FROM *ARABIDOPSIS THALIANA* ELUCIDATES REACTION MECHANISM OF FUMARATE LYASES

Maciej Nielipiński[1,2], Agnieszka Pietrzyk-Brzezińska[1], Dominika Krzeszewska[1,2], Bartosz Sekuła[1]

[1] Institute of Molecular and Industrial Biotechnology, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Lodz University of Technology, ul. Stefanowskiego 2/22, 90-537 Łódź
[2] Interdisciplinary Doctoral School, Lodz University of Technology, ul. Żeromskiego 116,90-543 Łódź

Argininosuccinate lyases are a subfamily of fumarate lyases, which take argininosuccinate as a substrate and produce arginine and fumarate as products. This reaction naturally occurs in organisms across all domains of life as a third, and final, step of ornithine to arginine conversion [1]. In plants this amino acid metabolism is especially important as arginine holds a role of the main nitrogen storage molecule. Here we present first structures of *Arabidopsis thaliana* argininosuccinate lyase (*At*ASL) with its biological ligands bound.

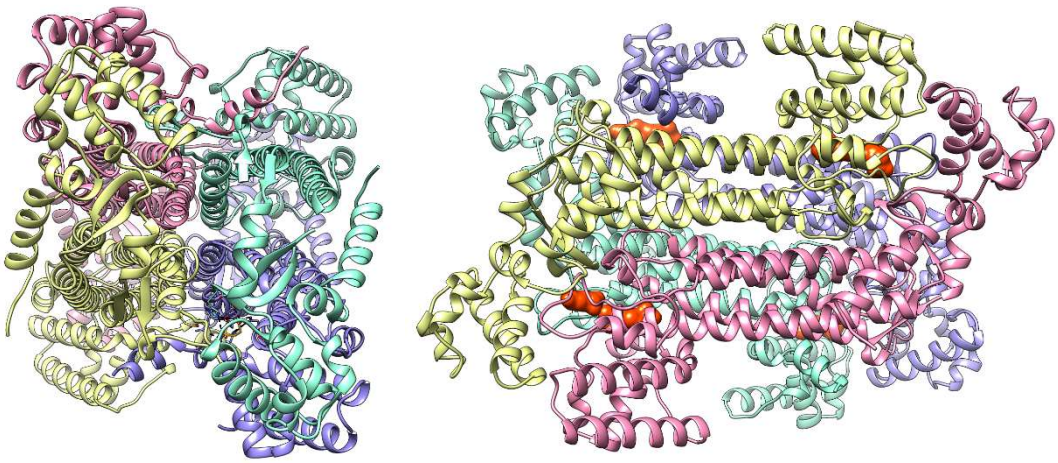


Fig. 1. *At*ASL biological assembly with D2 symmetry visible (left) and ligands displayed as surfaces (right).

Despite the fact that structures of many homologues are already known, actual catalytic role of certain amino acids in a vicinity of binding site is unknown. Thanks to high resolution structure of *At*ASL with biological ligands bound, it is possible to elucidate the role of residues creating active site [2]. Identification of crucial residues roles may lead to design of novel herbicides.

*At*ASL has 3 distinct domains N-terminal, central and C-terminal, each of which contribute to binding of both ligands and products. Biological assembly is a dimer of dimers with 4 clefts creating active sites. The whole tetramer is symmetrical and forms D2 symmetry [3].

B-4

This project was supported by the National Science Centre, grant SONATA 2021/43/D/NZ1/00486. This work was completed when the authors MN and DK were Doctoral Candidates in the Interdisciplinary Doctoral School at the Lodz University of Technology, Poland.

Literatura

[1] R. D. Slocum, *Plant Physiol Biochem*., **43**(8) (2005) 729–745.
[2] P. Bhaumik, M. K. Koski, U. Bergmann, R. K. Wierenga, *Acta Cryst. D*., **60** (2004) 1964–1970.
[3] M. Nielipiński, D. Krzeszewska, A. Pietrzyk-Brzezińska, B. Sekuła manuscript in preparation(2004).

B-5

STRUCTURAL STUDIES OF SERINE PROTEASE HTRA FROM *HELICOBACTER PYLORI*

Zofia Kurkiewicz[1], Urszula Zarzecka[2], Joanna Skórko-Glonek[2], Marta Orlikowska[1]

[1] *Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk*
[2] *Faculty of Biology, University of Gdańsk, Wita Stwosza 59, 80-308 Gdańsk*

Helicobacter pylori infections are widespread worldwide and the infection rates of the human population ranges from approximately 20% to almost 90%. Although these bacteria typically colonies the stomach for many decades without significant consequences, the presence of *H. pylori* is associated with an increased risk for several diseases, including peptic ulcers, non-cardia gastric adenocarcinoma and gastric MALT lymphoma [1-3]. Several *H. pylori* virulence genes have been reported to impact gastric disease outcome [4–6]. For these reasons, the WHO International Agency for Research on Cancer (IARC) classified *H. pylori* as a Group I carcinogen. The virulence determinants of *H. pylori* can be related to the pathogenic processes, including colonisation, immune escape and development of disease symptoms. This pathogen requires numerous essential virulence factors to establish infection, including the serine protease HtrA (High Temperature Requirement A).

H. pylori HtrA (*Hp*HtrA) is composed of an N-terminal signal peptide, followed by the catalytic protease domain and two C-terminal PDZ domains (PDZ-1 and PDZ-2) that serve as protein–protein interaction modules and provide substrate specificity. HtrA is a periplasmic protein with both proteolytic and chaperone functions in the bacteria, but it is also secreted into the culture supernatant. As a protease and chaperone, *Hp*HtrA is involved in protein quality control, which is particularly important under stress conditions.

Structural analysis of the *Hp*HtrA molecule is limited to few published studies using crystallographic and cryo-electron microscopic approaches. Unfortunately, the *Hp*HtrA structure resolution is weak and detailed structure information about active site of the protein is unknown. Effective inhibition can only take place if the inhibitor fits perfectly into the active site. Therefore, the aim of our project is to provide details information about the structure of HtrA protein to be able to design effective inhibitor for this protein [7]. We are trying to obtain crystals of HtrA from N6 strain, for which the stability of oligomers is different, which gives a chance to obtain a good quality crystal. Additionally, we are working with variant without PDZ2 domain (HtrA ΔPDZ2), because this domain is quite mobile and can also interfere with the proper formation of a crystal.

References

[1] M. Amieva, RM. Peek, *Gastroenterology*, **150** (2016) 64–78.
[2] JC. Atherton, MJ. Blaser, *J Clin Invest*., **119** (2009) 2475–2487.
[3] NR. Salama, ML. Hartung, A. Müller, *Nat Rev Microbiol.*, **11** (2013) 385–399.
[4] S Ansari, Y. Yamaoka, *Toxins (Basel)*, 11 (2019) E677.
[5] SK. Pachathundikandi, N. Tegtmeyer, S. Backert, *Gut Microbes.*, **4** (2013)454–474.
[6] W. Fischer, N. Tegtmeyer, K. Stingl, S. Backert, *Struct Funct Front Microbiol.*, **11** (2020) 1592.
[7] U. Zarzecka, D. Matkowska, S Backert, J. Skorko-Glonek, *Cell Microbiol.,* **23** (2021) 13299.

B-6

UNVEILING THE COMPLEXITY OF MODULATED PROTEIN CRYSTALS: INSIGHTS FROM HYP-1/ANS STRUCTURES

Joanna Śmietańska-Nowak[1], Ireneusz Bugański[1], Joanna Śliwiak[2], Mariusz Jaskólski[2], Mirosław Gilski[2], Zbigniew Dauter[3], Radosław Strzałka[1], Janusz Wolny[1]

[1] *AGH University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland*
[2] *Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Zygmunta Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznan, Poland*
[3] *Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne IL 60439, USA*

Structural modulation is well understood in small-molecule crystallography, but its occurrence in macromolecular protein crystals has been surprising. Physical manifestations of this phenomenon include the observation of additional reflections between major Bragg peaks in diffractograms. As a result of modulation, the translational symmetry of the crystal is disrupted in three-dimensional space, and the periodicity of the structure is restored only in higher dimensions. Current methods for solving and refining protein structures are inadequate for comprehensive analysis of modulated structures, leading to issues with indexing and processing diffraction data and constructing complete structural models.

So far, it has been possible to carry out a complete structural analysis only for a few modulated protein crystals. These include complexes of the Hyp-1 protein from St. John's wort (*Hypericum perforatum*) with the fluorescent ligand ANS (8-anilinonaphthalene-1-sulfonate). Depending on crystallization conditions, the Hyp-1/ANS protein complexes can form crystals with seven- (7Hyp/ANS) or nine-fold structure modulation (9Hyp/ANS) along the **c** direction of the *C*2 space group. These structures were analyzed regarding atom packing, periodicity disruptions, and ligand distribution.

The first part of this work involves refining the crystal structure model of 9Hyp/ANS using conventional supercell methods. The second part details the analysis of diffraction data for both modulated structures and the refinement of 7Hyp/ANS in multidimensional space using specialized software in Matlab environment.

These studies shed new light on the understanding of structural modulation in protein crystals and demonstrate how advanced analytical methods can yield more accurate structural models.

Literatura

[1] J. Sliwiak, Z. Dauter, M. Kowiel, A.J. McCoy, R.J. Read, M. Jaskólski, *Acta Cryst. D*, **71** (2015) 829–843.
[2] J. Sliwiak, M. Jaskólski, Z. Dauter, A.J. McCoy, R.J. Read, *Acta Cryst. D*, **70** (2014) 471–480.
[3] J. Sliwiak, Z. Dauter, M. Jaskólski, Crystal structure of Hyp-1, a Hypericum perforatum PR-10 Protein, in complex with melatonin, *Front Plant Sci.*, **7** (2016) 668.
[4] J. Smietanska, J. Sliwiak, M. Gilski, Z. Dauter, R. Strzalka, J. Wolny & M. Jaskolski, *Acta Cryst. D*, **76** (2020) 709–727.

B-7

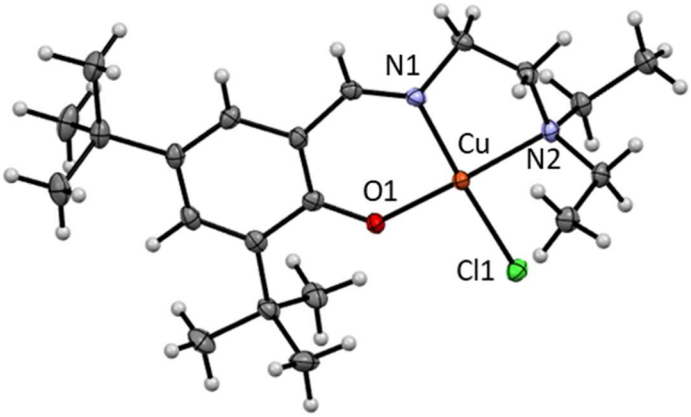
BIOMIMETYCZNE KOMPLEKSY MIEDZI(II) Z LIGANDAMI N,O-DONOROWYMI

Karolina Kałduńska, Hanna Kaczkowska, Anna Kozakiewicz-Piekarz, Andrzej Wojtczak

Katedra Chemii Biomedycznej i Polimerów, Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, Gagarina 7, 87-100 Toruń

Katechol i jego pochodne znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu. Najczęściej są stosowane jako wywoływacz w fotografii, smary, inhibitory polimeryzacji i substraty używane do produkcji leków. Wraz z rozwojem działalności człowieka odnotowuje się znaczne ilości zanieczyszczeń w postaci pochodnych katecholi w ściekach [1]. Aromatyczny charakter katecholi klasyfikuje je jako trwałe zanieczyszczenia wód, ponadto Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (IARC) sklasyfikowała katechol jako substancję potencjalnie rakotwórczą dla człowieka (grupa 2B) [2]. Kluczowe stało się więc opracowanie metod konwersji i usunięcia katecholi ze środowiska, a jedne z najlepszych inspiracji można czerpać z natury. Związki kompleksowe metali d-elektronowych stanowią bardzo ważną grupę biomimetyków, która znajduje zastosowanie w praktycznie każdej gałęzi przemysłu [3].

Ważną grupę związków przekształcających pirokatechiny w naturze stanowią metaloenzymy zawierające w centrach aktywnych jony metali d-elektronowych stabilizowane wiązaniami z resztami aminokwasowymi łańcuchów bocznych białka. Należy zwrócić uwagę na fakt, że pomimo dobrych właściwości katalitycznych prowadzona kataliza jest ograniczona optymalnymi warunkami aktywności enzymatycznej. Biomimetyczne katalizatory – kompleksy metali d-elektronowych zazwyczaj charakteryzują się analogią pierwszej sfery koordynacyjnej do centrum katalitycznego wybranego enzymu, co jest często skorelowane z podobnymi właściwościami chemicznymi. Możliwość uzyskania związku kompleksowego o właściwościach enzymatycznych stwarza szansę na wykorzystanie procesu katalizy biomimetykiem w warunkach dotychczas niedostępnych dla natywnego enzymu [3].



Rys.1. Biomimetyczny kompleks miedzi(II) z ligandem N,O-donorowym.

B-7

Związki kompleksowe miedzi(II) z ligandami N,O-donorowymi odtwarzającymi centrum aktywne enzymu wykazują zdolność do katalizowania różnych procesów, między innymi konwersji pierścieni aromatycznych. Biomimetyki miedziowe katalizują przekształcenie katecholi do chinonów, analogicznie do mechanizmu działania oksydaz katecholowych.

Jako analogi centrum aktywnego oksydaz katecholowych (OK), zaprojektowano i zsyntetyzowano ligandy N,O-donorowe, które zostały skompleksowane w biomimetyczne związki miedzi(II) (Rys.1). Dla otrzymanych monokryształów wykonano niskotemperaturowe badania strukturalne na dyfraktometrze XtaLAB Synergy-S firmy Rigaku. Otrzymane dane przeprocesowano wykorzystując oprogramowanie CrysAlisPro [4], struktury rozwiązano metodami bezpośrednimi i udokładniono przy użyciu pakietu programów SHELX-2017 [5]. Ponadto wykonano badania aktywności katalitycznej, które potwierdziły, że kompleksy miedzi(II) są zdolne do konwersji katecholi analogicznie do oksydaz, a głównym produktem są pochodne chinonowe.

Literatura

[1] G. Lofrano, L. Rizzo, M. Grassi, V. Belgiorno, *Desalination*, **249** (2009) 878.
[2] International Agency for Research on Cancer, *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*, **71** (1999).
[3] K. Kałduńska, A. Kozakiewicz-Piekarz, M. Wujak, A. Wojtczak, *Materials*, **14** (2021) 3250.
[4] Oxford Diffraction Ltd. CrysAlisPro. CrysAlisPro 2010.
[5] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C*, **71** (2015) 3.

B-8

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF SOLVENT ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF ZINC(II) CLUSTERS WITH N_2O_4-DONOR SCHIFF BASE LIGAND

Rahman Bikas[1], Neda Heydari[2], Maja Mielcarz[3], Anna Kozakiewicz-Piekarz[3]

[1] *Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Khomeini International University, 34148-96818, Qazvin, Iran*
[2] *Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, 45371-38791, Zanjan, Iran*
[3] *Department of Biomedical and Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, 87-100 Toruń, Poland*

Several parameters, including the nature of metal salts, the ratio of the reagents, temperature, pH, solvent, etc., can considerably influence the structure and composition of the final products in the synthesis of coordination compounds. Sometimes applying a simple change in one of the parameters during the synthesis of coordination compounds causes the formation of completely different and unpredictable structures. Therefore, changing the reaction condition and investigating their effect on the structure of the products has attracted considerable attention during the last decade. The solvent is one of the most important components in synthetic coordination chemistry, and it can considerably influence the structure of the product. Thus, investigating the effect of the solvent on the structure and composition of the product has a high impact on synthetic coordination chemistry and crystal engineering.

Here, we describe the synthesis, characterization, and crystal structures of two Zn(II) clusters that have been obtained by the reaction of $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ and 1,2-bis(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)hydrazine (H_2L) as a N_2O_4-donor Schiff base ligand (**1**-**2**, Fig. 1).

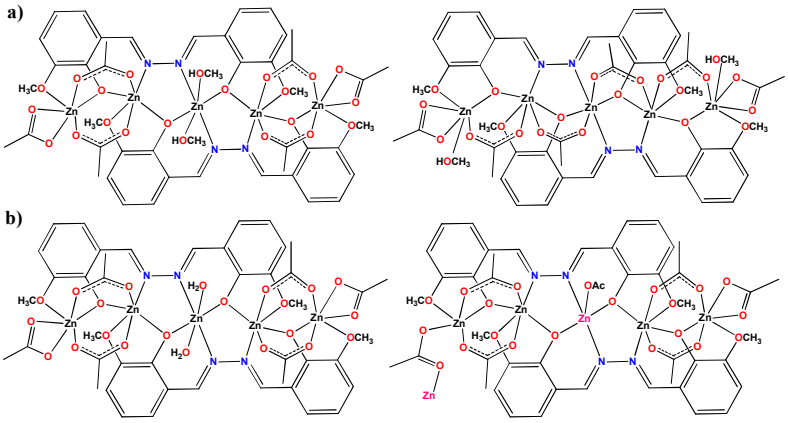


Fig. 1. The scheme of structures of two independent molecules in the structures of compounds (a) **1** and (b) **2**.

The results indicated that the nature of the solvent has a considerable effect on the structure and composition of the product. Yellow-brown needle crystals were obtained

by performing the reaction in methanol solvent, but block yellow crystals were achieved in a mixture of methanol:water (50:50 v/v). In methanol, two independent pentanuclear Zn(II) clusters with the same general formula of $[Zn_5(L)_2(\mu\text{-}OAc)_4(OAc)_2(CH_3OH)_2]$ but different coordination environments around Zn(II) cores, and bridging mode of the acetate ligands are present in the unit cell. In the mixture of methanol:water, a pentanuclear cluster, and a 1D coordination polymer with a pentanuclear repetitive unit are simultaneously present in the crystal structure. These compounds were further characterized by spectroscopic techniques and elemental analysis.

Literature

[1] P.-X. Yin, J. Zhang, Y.-Y. Qin, J.-K. Cheng, Z.-J. Li, Y.-G. Yao, *CrystEngComm*, **13** (2011) 3536–3544.

[2] L.-L. Han, T.-P. Hu, K. Mei, Z.-M. Guo, C. Yin, Y.-X. Wang, J. Zheng, X.-P. Wang, D. Sun, *Dalton Trans.*, **44** (2015) 6052–6061.

B-9

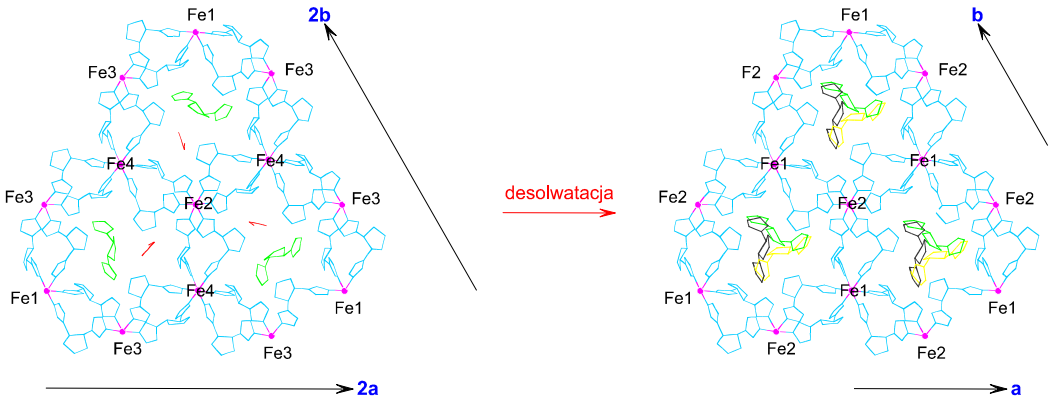
NIETYPOWY SPOSÓB KOORDYNACJI 1-PODSTAWIONEGO TETRAZOLU DO Fe(II) PRZEZ ATOM *N3* W 2D POLIMERZE KOORDYNACYJNYM OPARTYM O *TRANS*-1,2-DI(TETRAZOL-1-YLO)CYKLOPENTAN

Vladyslav Maliuzhenko, Janusz Gregoliński, Robert Bronisz

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

Pochodne tetrazoli należą do popularnych ligandów stosowanych w chemii koordynacyjnej. Cechują się one bardzo różnorodnymi sposobami koordynacji do centrum metalicznego. Zdolne one są do utworzenia wiązań koordynacyjnych w sposób monodentny, jak i do mostkowania jonów metali.

Pochodne di(tetrazol-1-ylo)alkanów są bardzo często eksplotowaną klasą pochodnych tetrazoli ze względu na ich zdolność do tworzenia polimerów koordynacyjnych. Szczególnym zainteresowaniem di(tetrazol-1-ylo)alkany cieszą się w chemii koordynacyjnej Fe(II), ponieważ takie związki kompleksowe często wykazują odwracalną przemianę spinową [1]. Warto odnotować, że w związkach koordynacyjnych Fe(II) pierścienie 1-podstawionego tetrazolu koordynują do jonu metalu wyłącznie poprzez atom azot *N4* [2].



Rys. 1. Zmiany strukturalne w dwuwymiarowej sieci koordynacyjnej zachodzące na skutek desolwatacji. Cząsteczki rozpuszczalnika pokazano na czerwono. Aniony oraz atomy wodoru zostały pominięte.

Dwuwymiarowy porowaty polimer koordynacyjny otrzymano w reakcji tetrafluoroboranu żelaza(II) z *trans*-1,2-di(tetrazol-1-ylo)cyklopentanem. Jego cechą unikatową jest koordynacja jednego z pierścieni tetrazolowych zachodząca przez atom *N3* do kationu Fe(II) czego wcześniej nie opisano w literaturze. Powodem jest obecność zawady sterycznej w pierwszej sferze koordynacyjnej metalu. Warto także odnotować, że usunięcie cząsteczek rozpuszczalnika z kanałów w strukturze prowadzi do powstawania formy desolwatowanej oraz do nieporządkowania się cząsteczek gościa (Rys. 1). Parametry sieciowe *a* i *b* maleją dwukrotnie względem formy wyjściowej. Na posterze zostaną przedstawione struktury krystaliczne obu tych form.

Literatura

[1] Y. Garcia, N. N. Adarsh, A. D. Naik, *Chimia*, **67** (2013) 411.
[2] *Cambridge Structural Database* (CSD), November 2023 Release.

B-10

BADANIA STRUKTURALNE ARYLOKSYLOWYCH ZWIĄZKÓW CYNKU W KONTEKŚCIE ICH ZASTOSOWANIA W SYNTEZIE ESTRÓW ALKILOWYCH HYDROKSYKWASÓW TŁUSZCZOWYCH

Karolina Matuszak[1], Rafał Petrus[1], Vasyl Kinzhybalo[2]

[1] *Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, ul. Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław*
[2] *Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław*

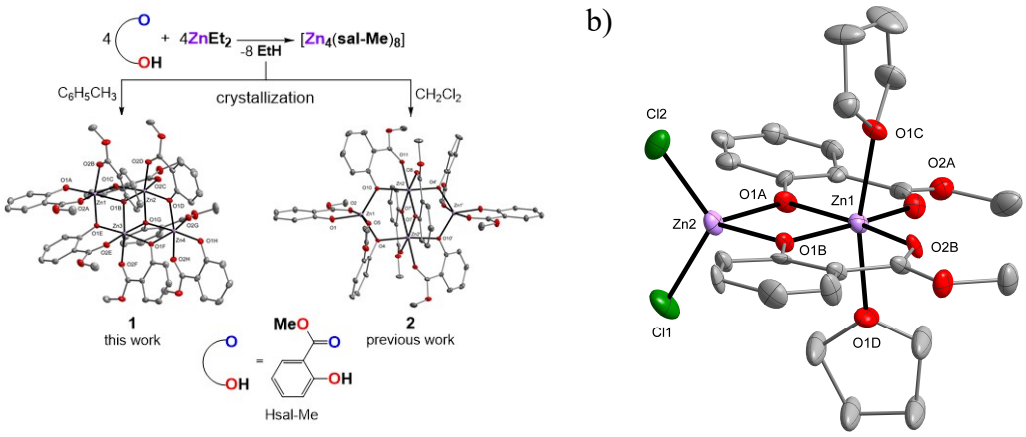
Estry alkilowe hydroksykwasów tłuszczowych stanowią interesującą grupę związków, które ze względu na wyjątkowe właściwości fizykochemiczne wykorzystywane są jako składniki kosmetyków, środki o właściwościach biobójczych lub przeciwutleniających, plastyfikatory, emulgatory, surfaktanty oraz reagenty w syntezie organicznej [1] i badaniach biologicznych [2]. Związki te z reguły otrzymywane są w reakcjach estryfikacji hydroksykwasów karboksylowych w obecności katalizatorów kwasowych, co wymaga zastosowania dodatkowych procedur związanych z neutralizacją katalizatora, oraz oczyszczaniem i izolacją produktu.

Efektem przedstawionych badań było opracowanie ekonomicznie atrakcyjnej metody syntezy estrów metylowych kwasu 15-hydroksypentadekanowego (MHPD) oraz 16-hydroksyheksadekanowego (MHHD) w reakcjach alkoholizy makrolaktonów pochodzenia naturalnego (cyklopentadekanolidu i cykloheksadekanolidu) [2]. Jako katalizatory badanych reakcji zastosowano homo i heteroleptyczne aryloksylany cynku, ze względu na ich zdolność do łatwej aktywacji związków karbonylowych oraz ich korzystny profil toksykologiczny i środowiskowy [3]. Aryloksylany cynku zsyntezowano w reakcji salicylanu metylu (Hsal-Me) z $ZnEt_2$ w obecności MeOH lub pomocniczych ligandów N-donorowych (py = pirydyna, tmbpy = 4,4'-trimetylenodipirydyna), a także w reakcji $ZnCl_2$ i Hsal-Me z Na(OMe) w mieszaninie THF/MeOH. Struktury molekularne związków $[Zn_4(sal\text{-}Me)_8]\cdot 2.5(C_7H_8)$ (**1**), $[Zn_4(sal\text{-}Me)_8]\cdot CH_2Cl_2$ (**2**), $[Zn_4(\mu_3\text{-}OR)_2(sal\text{-}R)_6]$ (**3**) (R = Me (0.51), Et (0.49)), $[Zn_4(\mu_3\text{-}OMe)_4(sal\text{-}Me)_4(HOMe)_4]$ (**4**), $[Zn(sal\text{-}Me)_2(py)_2]\cdot THF$ (**5**), $\{[Zn(sal\text{-}Me)_2(tmbpy)]\cdot 2(C_6H_5CH_3)\}_n$ (**6**), $[Zn_2(sal\text{-}Me)_2(THF)_2Cl_2]\cdot 0.5(C_6H_5CH_3)$ (**7**), $[Zn_4(\mu_3\text{-}OMe)_2(sal\text{-}Me)_4Cl_2]$ (**8**), wyznaczono w oparciu o badania rentgenograficzne monokryształów. Z otrzymanej serii związków najwyższą aktywność katalityczną w reakcjach syntezy MHPD oraz MHHD wykazywał $[Zn_2(sal\text{-}Me)_2(THF)_2Cl_2]$ (**7**) (Rys. 1b), który był blisko dwukrotnie bardziej aktywny niż $ZnCl_2$ oraz ponad czterokrotnie niż $[Zn_4(sal\text{-}Me)_8]$ (**1**).

W ramach przeprowadzonych badań wykazano, że homoleptyczny czterordzeniowy aryloksylan cynku **1** o strukturze otwartego dikubanu, w wyniku rekrystalizacji z CH_2Cl_2 przechodzi w czterordzeniowy związek **2** o planarnej, cyklicznej geometrii rdzenia centralnego (Rys. 1a). Związki **1**-**2** wykorzystano następnie jako reagenty do otrzymywania w wyniku reakcji z ligandami N-donorowymi kompleksów **5** i **6**. Związki **1**-**2** w roztworze tetrahydrofuranu w obecności $ZnCl_2$ ulegały przekształceniu do **7**. Wymiernym efektem prowadzonych badań było również

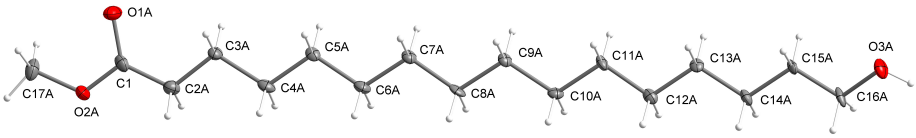
wyznaczenie struktury krystalicznej MHHD, który jest pierwszym otrzymanym w postaci krystalicznej estrem hydroksykwasów tłuszczowych (Rys. 2a,b).

a) b)

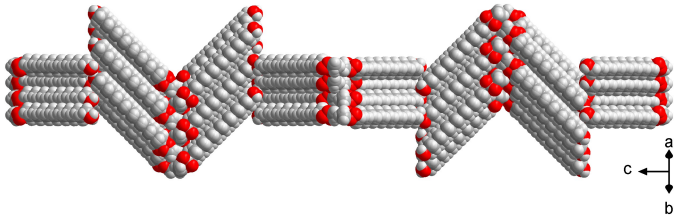


Rys. 1. a) Schemat syntezy związku 1 i 2; b) Struktura związku $[Zn_2(sal\text{-}Me)_2(THF)_2Cl_2]$ (7).

a)



b)



Rys. 2. a) Struktura związku MHHD; b) Upakowanie w krysztale MHHD wzdłuż osi c.

Literatura

[1] H. Cheng, C. Yu, H. Wang, X. Liu, L. Ma, F. Lai, *R. Soc. Open Sci.*, **9** (2022) 211479.
[2] M. Stephan, B. Mohar, *Org. Process Res. Dev.*, **10** (2006) 481–483.
[3] R. Petrus, K. Matuszak, Zgłoszenie patentowe P.445334 oraz P.445336 (2023).

B-11

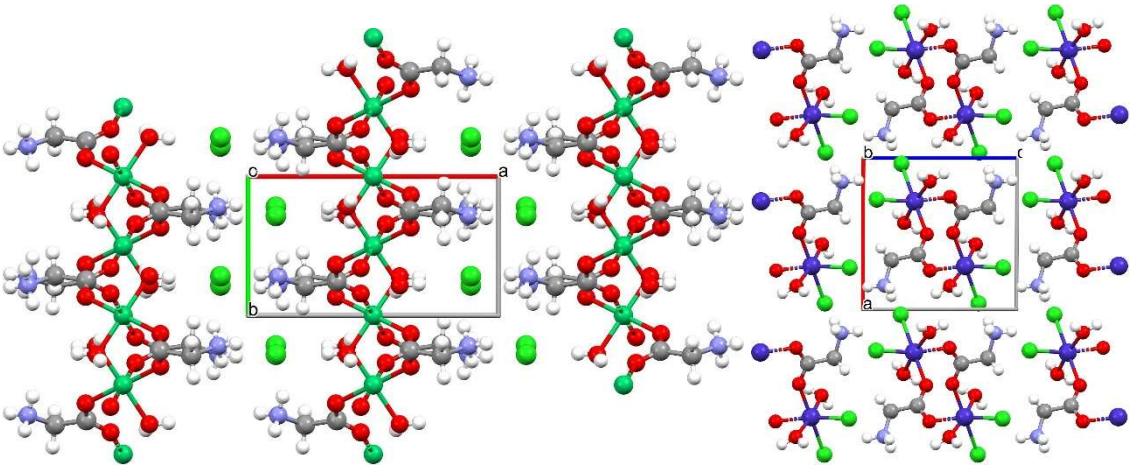
BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW KOBALTU I NIKLU Z GLICYNĄ

Tadeusz M. Muzioł, Patryk Rogowski, Emilia Bronikowska

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

Kompleksy metali 3d-elektronowych były i wciąż są intensywnie badane. Znaczenie tych kompleksów wynika także z ich roli biologicznej – w wielu przypadkach atomy metali oddziałują/są wiązane przez odpowiednie grupy łańcucha aminokwasowego. Kompleksy takie są także wykorzystywane w badaniu właściwości magnetycznych i projektowaniu nowych materiałów o takich właściwościach [1].

Zsyntezowano trzy kompleksy metali 3d-elektronowych z glicyną o wzorach $[Ni(gly)(H_2O)_2]\cdot 2H_2O$ (**1**), $[Ni(Hgly)_4(H_2O)_2]Cl_2$ (**2**) oraz $[Co(Hgly)Cl_2(H_2O)_2]$ (**3**). (**1**) i (**2**) są kompleksami niklu(II) różniącymi się topologią – (**1**) jest kompleksem z izolowanymi blokami $[Ni(gly)(H_2O)_2]$ oddziałującymi z sąsiednimi blokami oraz cząsteczkami wody poprzez oddziaływania niekowalencyjne, podczas gdy (**2**) tworzy sieci dwuwymiarowe poprzez wiązania koordynacyjne. W kompleksie kobaltu krystalizującym w grupie $P2_1$ stwierdzono helikalne łańcuchy. Chiralność sieci wynika w tym przypadku z organizacji oddziaływań ją stabilizujących. W każdym z badanych kompleksów jon centralny znajdował się w otoczeniu oktaedrycznym, natomiast glicyna występowała bądź w postaci anionu bądź jonu obojnaczego ze sprotonowaną grupą aminową. Ta zmiana wpływa na topologię połączenia i sposób koordynacji glicyny.



Rys. 1. Upakowanie kryształów $[Ni(Hgly)_4(H_2O)_2]Cl_2$ (**2**) (z lewej) oraz $[Co(Hgly)Cl_2(H_2O)_2]$ (**3**) (z prawej).

Literatura

[1] J. L. Manson, Z. E. Manson, A. Sargent, D. Y. Villa, N. L. Etten, W. J. A. Blackmore, S. P. M. Curley, R. C. Williams, J. Brambleby, P. A. Goddard, A. Ozarowski, M. N. Wilson, B. M. Huddart, T. Lancaster, R. D. Johnson, S. J. Blundell, J. Bendix, K. A. Wheeler, S. H. Lapidus, F. Xiaoi, S. Birnbaum, J. Singleton, *Polyhedron,* **180** (2020) 114379.

B-12

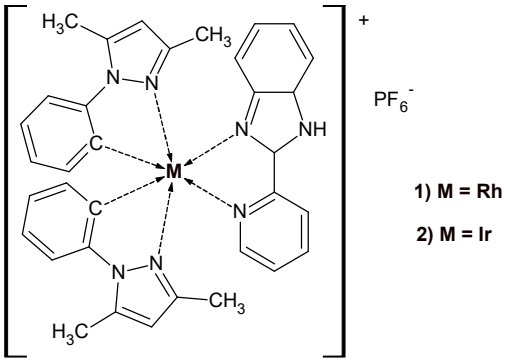
STRUKTURA MOLEKULARNA NOWYCH HETEROLEPTYCZNYCH KOMPLEKSÓW RODU(III) I IRYDU(III)

Karol Okła[1], Joanna Masternak[1], Katarzyna Kazimierczuk[2], Barbara Barszcz[1]

[1] *Instytut Chemii, Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach, ul. Uniwersytecka 7, 25-406 Kielce,*
[2] *Wydział Chemii, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-223 Gdańsk*

Cyklometalowane związki koordynacyjne jonów metali przejściowych zyskują coraz większą popularność ze względu na swoje właściwości fotofizyczne oraz potencjalną aktywność biologiczną [1]. Przeprowadzony przegląd literatury heteroleptycznych kompleksów m.in. Ir(III), Rh(III), Os(III) dowodzi, iż związki z tej grupy znajdują zastosowanie w organicznych diodach emitujących światło (OLEDs – *ang. organic light-emitting diodes*) [2] oraz jako potencjalne fotouczulacze w terapii fotodynamicznej (PDT – *ang. photodynamic therapy*) [3].

W związku z powyższym zaprezentuję badania dotyczące porównawczej analizy struktury molekularnej i krystalicznej nowych cyklometalowanych kompleksów: rodu (**1**) i irydu (**2**) z cyklometalującym ligandem 3,5-dimetylo-1-fenylo-*1H*-pirazolem (**DMFP**) oraz N^N-donorowym ligandem pomocniczym 2-(2'pirydylo)benzimidazolem (**L**). Dla związków obserwuje się charakterystyczny efekt „trans" ligandów cyklometalujących. W przypadku obu kompleksów geometrię bezpośredniego otoczenia koordynacyjnego jonu centralnego, o chromoforze $\{MC_2N_4\}$, można opisać jako zniekształcony oktaedr. Długości wiązań koordynacyjnych M-N oraz M-C bardzo dobrze korespondują z danymi literaturowymi dla heteroleptycznych kompleksów Rh(III) i Ir(III) [4]. Analizę wyników dyfrakcji rentgenowskiej otrzymanych monokryształów (SC-X-ray) uzupełniono przeprowadzając charakterystykę spektroskopową (FTIR, UV-Vis).



Rys. 1. Wzór strukturalny związków $[M(DMFP)_2L]PF_6$.

Literatura

[1] M. Sohrabi, M. Saeedi, B. Larijani, M. Mahdavi, *Eur. J. Med. Chem.*, **216** (2021) 113308.
[2] A.R. Bin Mohd Yusoff, A.J. Huckaba, M.K. Nazeeruddin, *Top. Curr. Chem.*, **375** (2017) 111–140.
[3] J. Li, T. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **418** (2020).
[4] H. Liang, T. Hao, C. Yin, X. Yang, H. Fu, X. Zheng, R. Li, D. Xiao, H. Chen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2017** (2017) 4149–4157.

B-13

WARSTWY WODY W ZWIĄZKACH INKLUZYJNYCH: INTERKALATO-KLATRAT L4(4)8(8) ZWIĄZKU KOORDYANCYJNEGO Pt(II)

Anna Pietrzak[1], Justyn Ochocki[2], Wojciech M. Wolf[1]

[1] Instut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka
Żerwomskiego 116, 90-924 Łódź
[2] Zakład Chemii Bionieorganicznej, Uniwersytet Medyczny w Łodzi
Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź, Poland

Klatraty wody są jednymi z naintensywniej badanych związków inkluzyjnych stabilizowanych wiązaniamia wodorowymi. Pomimo "pojemnej" definicji tej klasy związków, są one zwyczajowo pojmowane jako zamknięte poliedryczne nanoklatki zamykające cząsteczki gościa. Z drugiej jednak strony, wprowadzenie dużych cząsteczek gościa do układu zawiarającego rozpuszczalnik, może wymusić warstwowy typ jego zamknięcia poprzez wytworzenie międzyfazy w wyniku tzw. *solute size effect*. Warstwowe układy wody zaobserwowane w kryształach związku koordynacyjnego Pt(II) skłoniły nas do przyjrzenia się serii struktur zwierających różne cząsteczki uwiezione pomiędzy warstwami wody o topologii L4(4)8(8). Na ich podstawie sparametryzowaliśmy korugację posczególnych warstw i scharakteryzowaliśmy oddziaływania stabilizujące. Rozpatrując topologie sieci oddziaływań stabilizujących wewnątrz poszczególnych warstw wody oraz inne czynniki wspierające tworzenie klatratów podjęliśmy dyskusję na temat zasadności użycia pojęcia intarkalato-klatratu dla poszczególnych struktur.

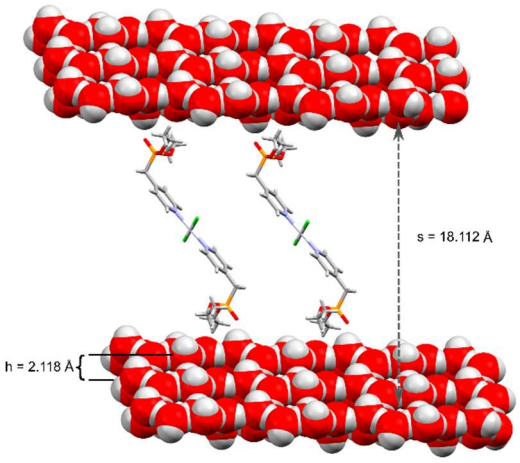


Fig. 1. Cząsteczki związku koordynacyjnego Pt(II) zamknęte pomiedzy warstwami wody; *s* odległość pomiędzy warstwami wody (obszar międzylamelarny), *h* – wysokość korugacji.

References

[1] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl.. Chem.*, **67** (1995) 1307–1375.
[2] M. Lauricella, S. Meloni, S. Liang, N. J. English, P. G. Kusalik, G. Ciccotti, *Journal of Chemical Physics*, **142** (2015) 244503.
[3] M. Khurana, Z. Yin, P. Linga, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5** (2017) 11176–11203.
[4] D. Chandler, *Nature*, **437** (2005) 640–647.
[5] L. Infantes, S. Motherwell, *CrystEngComm*, **4** (2002) 454–461.

B-14

STRUCTURAL STUDIES OF OCTAHEDRAL ONNO NICKEL(II) COMPLEXES WITH 4-DIMETHYLAMINOPYRIDINE

Kamila Pruszkowska[1]*,Olga A. Stasyuk[2], Anna Zep[1], Adam Krówczyński[1], Rafał R. Siciński[1], Miquel Solà[2], Michał K. Cyrański[1]

[1] Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw
[2] Departament de Química, Universitat de Girona, C/ Maria Aurèlia Capmany 69, 17003 Girona, Catalonia, Spain
**e-mail: kpruszkowska@chem.uw.edu.pl*

Salens [N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamines] and acacens [N,N'-bis(acetylacetone)ethylenediamines] are widely used in coordination chemistry because of their application potential. These type of compounds are used in chemical sensors, memory devices and contrast agents for magnetic resonance imaging [1-3].

The subject of presented research is based on square planar acacen ONNO type Ni(II) complexes which contains three carbon atoms in the diamine bridge (**C3_R_Ni**). Moreover, the possibility of their reaction with 4-dimethylaminopyridine has been performed. The described **C3_R_Ni** acacen ligands are distinguished by substituents in the phenyl ring (-CH_3, -CN, -H). These type of compounds have the ability to attach additional *N*-heterocyclic aromatic ligands to form ocatahedral complexes [4].

Most interestingly, obtaining the crystal structure of the **C3_H_Ni_DMAP** enabled to observe an uncommon behavior of the interaction of the received complex with the axial ligand which was 4-dimethylaminopyridine. In that crystal structure, there are two types of molecules of the complex: first is the octahedral Ni(II) complex, where the ligand molecules are connected axially to the nickel atom through the nitrogen from the aromatic ring, while in the second complex, one of the molecules interacts with nickel through the nitrogen of the dimethylamine group.

The described ONNO nickel (II) complexes are model compounds for the designing of new functional materials.

References

[1] A. Bousseksou, G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.*, **40** (2011) 3313–3335.
[2] J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia, *Sensors*, **12** (2012) 4479–4492.
[3] M. A. Halcrow, *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester 2013, p. 564.
[4] K. Pruszkowska, O. A. Stasyuk, A. Zep, A. Krówczyński, R. R. Sicinski, M. Solà, and M. K. Cyrański, *ChemPhysChem,* **23** (2022) e202100741.

B-15

WPŁYW MODYFIKACJI ŁĄCZNIKA IMINOWEGO NA STRUKTURĘ SOLI SREBRA(I) Z ZASADĄ SCHIFFA OPARTEJ NA 1,2,4-TRIAZOLO-4-AMINIE

Agata Białońska, Szymon Rogaczewski

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

Zdolności koordynacyjne zasad Schiffa opartych na 1,2,4-triazolo-4-aminie są często wykorzystywane w syntezie związków koordynacyjnych. W reakcji soli miedzi(I) z 1-(4-X-fenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)metaniminą (gdzie X = chloro lub bromo) powstają dwurdzeniowe jednostki koordynacyjne, które upakowują się w taki sposób, że w strukturze krystalicznej obecne są kanały zajęte przez cząsteczki rozpuszczalnika [1, 2]. Usunięcie cząsteczek rozpuszczalnika z tych układów prowadzi do reorientacji dwurdzeniowych jednostek w strukturze, a także do reorganizacji oddziaływań między nimi. Zasady Schiffa oparte na 1,2,4-triazolo-4-aminie tworzą również dwurdzeniowe jednostki z jonami srebra(I) [3]. Jony srebra(I) w reakcji z 1-(4-bromofenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)metaniminą tworzą dwurdzeniowe jednostki, które upakowują się podobnie do wspomnianych powyżej dwurdzeniowych jednostek kationowych miedzi(I).

Na plakacie zostaną przedstawione wyniki badań modyfikacji łącznika iminowego na tworzenie układów koordynacyjnych srebra(I). Do reakcji, zamiast 1-(4-bromofenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)metaniminy, została użyta 1-(4-bromofenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)etan-1-imina. Wprowadzenie grupy metylowej w łączniku między pierścieniami: fenylowym i triazolowym wpłynęła na zmianę geometrii całego liganda, a zwłaszcza na orientację obu pierścieni względem siebie. Wyraźne skręcenie jednego pierścienia względem drugiego spowodowało zmianę w wymiarowości powstałych układów supramolekularnych srebra(I). Zamiast dyskretnych dwurdzeniowych jednostek kationowych, 1-(4-bromofenylo)-*N*-(4*H*-1,2,4-triazol-4-yl)etan-1-imina tworzy z jonami srebra(I) jednowymiarowe łańcuchy. Budowa takiego jednowymiarowego łańcucha uzależniona jest od użytej soli srebra(I).

Literatura

[1] A. Białońska, K. Drabent, B. Filipowicz, M. Siczek, *CrystEngComm.*, **15** (2013) 9859.
[2] E. Ganczar, A. Białońska, *Acta Cryst. B*, **79** (2023) 392.
[3] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B*, **72** (2016) 171.

B-16

PHOTOSWITCHING IN ACTION: COMPARING ISOSTRUCTURAL NICKEL(II) AND PALLADIUM(II) NITRITE COMPLEXES

Krystyna A. Deresz[1], Patryk Borowski[1], Dominik Schaniel[2], Adam Krówczyński[1], Katarzyna N. Jarzembska[1]

[1] Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland
[2] CRM[2], CNRS, Université de Lorraine, 54500 Nancy, France

Materials that undergo chemical changes in response to external stimuli are known as molecular switches, and they hold potential for applications across various industries, including optoelectronics, medicine and photovoltaics. Transition metal complexes with ambidentate ligands are prime examples of such compounds, undergoing photoisomerization reactions that can be easily examined using photocrystallography. Understanding of the factors governing these processes in crystals will contribute to the design of efficient molecular switches and the development of new technologies.

The presented compounds – **Ni1c** and **Pd1c** are isostructural which allows to determine the influence of metallic centre on linkage isomerisation reaction of the nitrite group. Both of them undergo isomerisation under the light irradiation, however the **Pd1c** complex requires higher energy wavelengths in order to trigger the transformation. Furthermore, the distribution of linkage isomers of the nitrite group in the metastable (MS) form varies between these two compounds. In case of **Ni1c**, after irradiation, the nitro group initially isomerises both to the *exo*-nitrito and *endo*-nitrito form. Further irradiation results in a greater conversion to the *endo*-nitrito isomer, accompanied by a decrease in population of the *exo*-nitrito isomer. In contrast to **Ni1c**, nitro group in **Pd1c** directly isomerises to the *endo*-nitrito form under the light irradiation. The relaxation of MS forms proceeds similarly in both studied complexes.

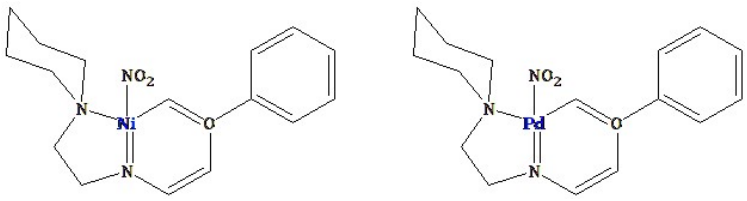


Fig. 1. Examined compounds.

The linkage isomerisation reaction of the studied compounds was examined experimentally using *photo*IR and *photo*XRD methods. Experimental findings were supported by DFT calculations along with Hirshfeld surface approach in order to characterize intermolecular interactions and determine the stability of linkage isomers under consideration.

The PRELUDIUM-BIS grant (2019/35/O/ST4/04197), the WCSS (grant no. 285), ERDF (POIG.02.01.00-14-122/09) are gratefully acknowledged for the financial support. The IR spectroscopy experiments were carried out at the University of Lorraine.

B-17

ODDZIAŁYWANIA ANIONÓW $[W^{IV/V}(CN)_6(BPY)]^{2-/-}$ Z KATIONAMI LANTANOWCÓW

Monika Sternal[1,2], Maciej Hodorowicz[1], Janusz Szklarzewicz[1]

[1] Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zespół Chemii Koordynacyjnej
ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Polska
[2] Uniwersytet Jagielloński, Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
ul. Prof. St. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków, Polska

Przeprowadzono syntezy 11 nowych związków kompleksowych kationów lantanowców takich jak La^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+} z anionami $[W^{IV/V}(CN)_6(bpy)]^{2-/-}$. Pośród tej grupy nowych układów osiem zawiera w strukturze anion $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$, a w strukturach trzech pozostałych znajdują się zarówno aniony $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$, jak i $[W^{V}(CN)_6(bpy)]^{-}$. Dodatkowo w oparciu o dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na monokrysztale wyznaczono ich struktury krystaliczne.

W oparciu o walory strukturalne badane układy podzielono na trzy grupy, a kryterium podziału stanowiła obecność lub brak w strukturze dodatkowych, jednoujemnych anionów, takich jak NO_3^-, czy Cl^-. Zatem grupę 1 stanowią trzy związki, z kationami Pr^{3+}, Dy^{3+} oraz Tm^{3+}, w których strukturach nie stwierdzono obecności ani anionu chlorkowego, ani azotanowego(V). Co szczególnie ciekawe w połączeniach tych ładunek kationu lantanowca jest kompensowany przez dwa kationy heksacyjanowolframianowe, $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ oraz $[W^{V}(CN)_6(bpy)]^{-}$. Do grupy 2 przyporządkowano związki, w których strukturze oprócz kationu lantanowca – La^{3+} i Nd^{3+} występują aniony $[W(CN)_6(bpy)]^{2-}$ i NO_3^- , a grupę trzecią stanowią połączenia kationów lantanowców (Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}) i anionu $[W^{IV}(CN)_6(bpy)]^{2-}$ z dodatkowym anionem chlorkowym.

Struktury badanych związków oparte są występujące połączenia mostkowe pomiędzy atomami wolframu, a kationami lantanowców, tworzone przez ligandy CN^-. Dzięki tworzeniu mostków cyjanowych, omawiane układy charakteryzują się różną wymiarowością i można wśród nich wyróżnić związki zawierające izolowane cząsteczki (Tm^{3+}, Dy^{3+}, Tb^{3+}), jednowymiarowe wstęgi (Ln^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}) i łańcuchy (Er^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}), jak również układy dwuwymiarowe (Nd^{3+}). W przypadku związku z kationem Pr^{3+}, tylko jeden anion heksacyjanowolframianowy tworzy połączenie mostkowe z kationem, natomiast drugi anion jest wolny.

Literatura

[1] J. Szklarzewicz, A. Samotus, *Transition Metal Chemistry*, **13**(1) (1988) 69–71.
[2] M. Hodorowicz, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *CrystEngComm*, **22** (2020) 399.
[3] M. Hodorowicz, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *CrystEngComm*, **23** (2021) 4301.
[4] M. Hodorowicz, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *CrystEngComm*, **23** (2021) 1207.
[5] M. Hodorowicz, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *Polyhedron*, **207** (2021) 115369.
[6] M. Hodorowicz, M. Sternal, A. Jurowska, J. Szklarzewicz, *J. Mol. Struct.*, **1284** (2023) 135374.

B-18

STRUCTURAL STUDIES OF SWITCHABLE QUINUCLIDINIUM METAL BROMIDE DIELECTRICS

Dorota A. Kowalska[1], **Ewelina Jach**[2], **Marek A. Gusowski**[2], **Agnieszka Ciżman**[2]

[1] *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland*
[2] *Faculty of Fundamental Problems of Technology, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370, Wrocław, Poland*

New quinuclidinium-based organic-inorganic hybrids have been synthesised and structurally characterized. The research has been undertaken as a continuation of the studies on switchable quinuclidinium metal chloride dielectrics. [1] Two hybrid materials will be presented here: Q_2CdBr_4 (**1**), and Q_2CoBr_4 (**2**), where Q = quinuclidinium, $C_7H_{13}NH^+$. At room temperature (RT) structures of both compounds have been determined in the same space group $P2_1/c$. But they undergo reversible phase transitions at two different temperatures: **1** above RT to symmetrically higher orthorhombic space group *Pmcn* and **2** below RT reorganizes to space group $P2_1/n$. Structures are disordered at RT and upon cooling both structures became ordered, however in **1** there is no change of space group observed.

Figure 1 presents the view of both structures in two phases. **1** is shown along *b*-crystallographic direction at 100 K and RT in phase II (a) and at 365 K for phase I (b). **2** is shown along *c*-crystallographic direction in phase II (c) and along the corresponding *b*-crystallographic direction in phase I (d). The Q ions are presented in two different colors to differentiate the Q2 moiety (in pink) from the Q1 (in grey). The disordered cations are presented with dotted pink and grey lines. For the picture clarity the hydrogen atoms attached to carbon atoms were removed. The N—H···Br bonds are presented as green dashed lines.

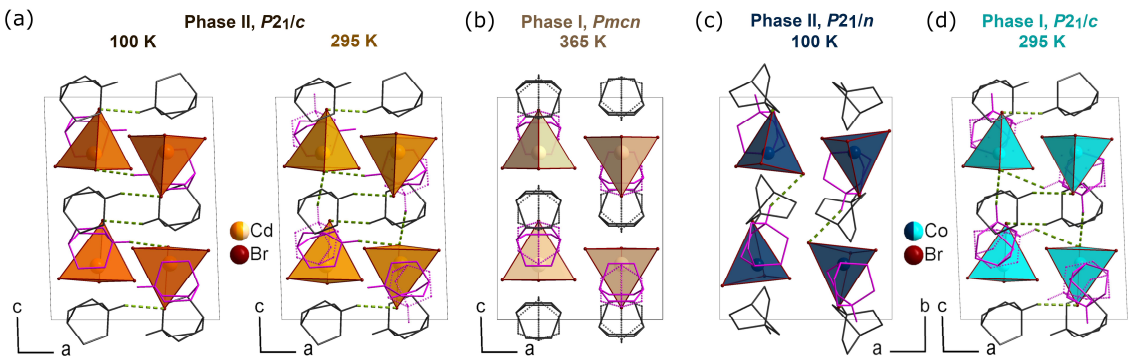


Fig. 1. The view at structures **1** (a)-(b) and **2** (c)-(d) in two phases.

References

[1] E. Jach, D. A. Kowalska, M. A. Gusowski, M. Trzebiatowska, M. Kurpiński, W. Medycki, J. Jędryka, P. Staniorowski, A. Ciżman, *J. Phys. Chem. C*, **127** (2023) 2589–2602.

[2] A. Ciżman, E. Jach, M. Trzebiatowska, D. A. Kowalska, W. Medycki, M. A. Gusowski, P. Staniorowski, article in preparation.

B-19

PHASE TRANSITIONS AND POLYMORPHISM IN LEAD HALIDE HYBRIDS COMPRISING METHYLHYDRAZINIUM

Dawid Drozdowski, Mirosław Mączka, Anna Gągor

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

Exceptional properties of the lead halide hybrid organic-inorganic compounds, particularly 3D hybrid perovskites (HOIPs) of ABX_3 formula, arise from molecular-level interactions related to elements building the crystal structure. Therefore, modification of the chemical composition is crucial for understanding and tuning their properties [1].

The primary method for elemental modification involves **A- and X-site substitution**, involving organic cations and halides. This approach was applied in 3D HOIPs comprising methylhydrazinium (MHy^+) at the A site and X = Br, Cl, resulting in new crystal polymorphs with heavily distorted perovskite substructures described in the polar $P2_1$ space group. Both materials undergo phase transitions (PT) on heating. For X = Br a prototype perovskite symmetry (Pm-3m) is stabilized above 418 K, and a switchable dielectric behavior is associated with this PT. For X = Cl the $P2_1 \rightarrow Pb2_1m$ PT occurs above 342 K, leading to a unique feature, *i.e.*, enhancement of a Second Harmonic Generation (SHG) response upon heating. Halide substitution generally affects the strength of hydrogen bonds (HBs), influencing atomic arrangements and triggering changes in the bandgaps, PL color, and excitonic absorption bands [2, 3].

Another method is **A- and X-site alloying** (two constituents at a single site). Implemented in the MHy-based 3D HOIPs of the $MHyPbBr_xCl_{3-x}$ formula, halide-mixing directly affects intermolecular interactions, stabilizing high-temperature polymorphs of both single-halide analogs for specific compositions ($x \geq 1.33$). These molecular-level changes result in tuned energy bandgaps, PL color and bandwidth, ionic conductivity, and the intensity of SHG response [4].

These examples demonstrate the potential of both elemental modification methods in terms of structural and physicochemical properties of 3D lead halide perovskites. Substitution or alloying of the particular sites may also lead to perovskite-related structures with reduced dimensionality, *i.e.*, 2D, 1D (octahedra propagating along two or one directions, respectively), and 0D structures with isolated octahedra. MHy^+ reveals an exceptional property to stabilize each of the 0D-3D alignments in lead halides [5-9]. This presentation is devoted to the characterization and understanding of the structure-property relationships in lead halide hybrids comprising MHy^+. X-ray diffraction analysis, conducted in a broad temperature range (100 – 450 K), allows an examination of crystal structures, origins of PTs, and observed bulk optoelectronic properties.

This research was funded by the Polish National Science Centre (project No. 2019/35/B/ST5/00043).

B-19

Literature

[1] B. Saparov, D. B. Mitzi, *Chem. Rev.*, **116** (2016) 4558–4596.
[2] M. Mączka, M. Ptak, A. Gągor, D. Stefańska, J.K. Zaręba, A. Sieradzki, *Chem. Mater.*, **32** (2020) 1667–1673.
[3] M. Mączka, A. Gągor, J.K. Zaręba, D. Stefańska, M. Drozd, S. Balciunas, M. Šimėnas, J. Banys, A. Sieradzki, *Chem. Mater.*, **32** (2020) 4072–4082.
[4] D. Drozdowski, A. Gągor, D. Stefańska, J.K. Zaręba, K. Fedoruk, M. Mączka, A. Sieradzki, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2022) 1600–1610.
[5] D. Drozdowski, K. Fedoruk, A. Kabański, M. Mączka, A. Sieradzki, A. Gągor, *J. Mater. Chem. C*, **11** (2023) 4907–4915.
[6] K. Fedoruk, D. Drozdowski, M. Mączka, J.K. Zaręba, D. Stefańska, A. Gągor, A. Sieradzki, *Inorg. Chem.*, **61** (2022) 15520–15531.
[7] D. Drozdowski, A. Kabański, D. Stefańska, M. Ptak, M. Mączka, A. Gągor, *J. Mater. Chem. C*, **12** (2024) 6653–6662.
[8] D. Drozdowski, A. Gągor, M. Mączka, *J. Mol. Struct.*, **1249** (2022) 131660.
[9] M. Mączka, D. Drozdowski, D. Stefańska, A. Gągor, *Inorg. Chem. Front.*, **10** (2023) 7222–7230.

B-20

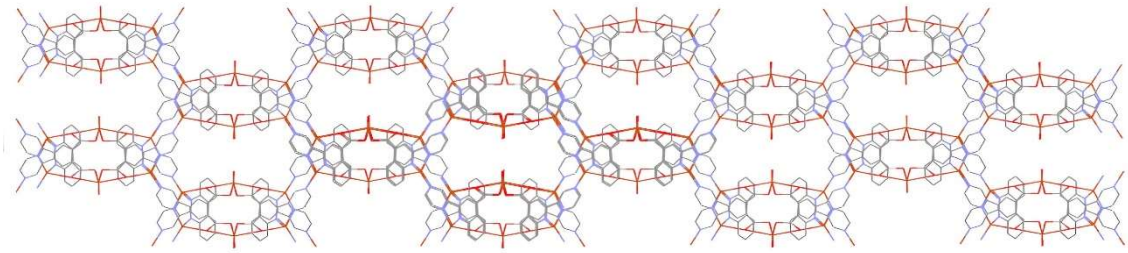
POLIMERY KOORDYNACYJNE JAKO POTENCJALNE MATERIAŁY FUNKCJONALNE

Andrzej Kochel

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

Zaawansowana synteza polimerów koordynacyjnych fascynuje zarówno różnorodnością strukturalną, jak również daje szerokie możliwości w zakresie projektowania nowych funkcjonalnych materiałów magnetycznych. Właściwości fizykochemiczne polimerów koordynacyjnych wynikają z nałożenia się nowych warunków strukturalnych na właściwości prostych i dobrze poznanych prekursorów [1,2,3]. Generuje to możliwość modelowania elektrycznych, magnetycznych i optycznych właściwości polimerów koordynacyjnych. Mogą one mieć zastosowanie jako materiały luminescencyjne, katalizatory, przewodniki, sondy, sensory, wymieniacze jonowe oraz jako materiały magnetyczne. Ważnym wątkiem badawczym w ostatnich latach są właściwości luminescencyjne tych związków. Porównując je ze związkami organicznymi, wykorzystywanymi m.in. do produkcji diod typu OLED, nieorganiczne związki koordynacyjne mają przewagę, gdyż charakteryzują się zdecydowanie wyższą stabilnością termiczną, co pozwala na ich szersze zastosowania. W zależności od konfiguracji elektronów walencyjnych, za właściwości luminescencyjne polimerów koordynacyjnych odpowiadają stany wzbudzone o charakterze MLCT (*metal-ligand charge transfer*), LMCT (ang. *ligand-metal charge transfer*), LLCT (ang. *ligand-ligand charge transfer*) lub IL (ang. *inter-ligand charge transfer*). Na posterze przedstawione zostaną polimery koordynacyjne zawierające jony miedzi jako punkty węzłowe.

W przypadku połączeń Cu-aminokarobksylan następuje wyraźne wzmocnienie emisji w wyniku kompleksowania jonu metalu oraz wzmocnienie przesunięcia maksimum emisji.



Rys. 1. Polimer koordynacyjny Cu(II)/Cu(I).

Literatura

[1] S. R. Batten, S. M. Neville, D. R. Turner, Coordination Polymers: Design, Analysis and Application, School of Chemistry, Monash University, Victoria, Australia, (2009).
[2] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 1629.
[3] A. Kochel, M. Hołyńska, K. Twaróg, A. Jezierska, J. J. Panek and J. Wojaczyński, *Acta Cryst. C*, **78** (2022) 405.

B-21

STRENGTH IN WEAKNESS – NITRILE COPPER(I) COMPLEX FOR ORGANIC ELECTRONICS

Łukasz Kurowski[1], Karolina Gutmańska[1], Anna Dołęga[1], Konrad Szaciłowski[2]

[1] Departament of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology, Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, Poland
[2] Academic Centre of Materials and Nanotechnology, AGH University of Science and Technology, Department of Semiconductors Photophysics and Electrochemistry, Kawiory St. 30, 30-059 Kraków, Poland

Aromatic nitrile compounds and their complexes with metals constitute an underestimated and relatively unexplored group of compounds for memristive applications. Bonding of copper(I) cations with 3-cyanopyridine derivatives may result in extraordinary electrical properties of the corresponding thin-film devices. [1] This is due to the ability of the ligand to coordinate metals through the pyridine nitrogen, providing stable bonding, as well as the ability to form layered interactions between the rings through π-π stacking and other intermolecular interactions incorporating the nitrile functional group.

This work presents a new complex based on 3-cyanopyridine ligand and CuI core, its synthesis, description of the crystallographic structure, optical properties indicating possible applications in organic electronics. The crystal and molecular structure of the complex as well as the crystal packing were explored through single-crystal X-ray diffraction methods. Additionally, the spectroscopic measurements in the solid state revealed the photoluminescent properties, which can be observed as a result of considerate semiconductor properties of CuI [2,3]. The colour of emitted electromagnetic radiation depends on the temperature, and it ranges from orange in higher to red colour in lower temperatures.

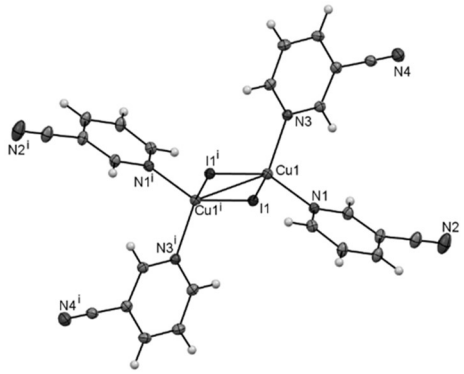


Fig. 1: The formula of the complex of CuI and 3-cyanopyridine.

Studies financed by National Science Centre (Poland), the OPUS project UMO-2022/47/B/ST4/00728.

References

[1] K. Gutmańska, P. Szweda, M. Daszkiewicz, T. Mazur, K. Szaciłowski, A. Ciborska, A. Dołęga. *Appl. Organomet. Chem.*, **37** (2023) e7207.
[2] A. Liu, H. Zhu, M.-G. Kim, J. Kim, Y.-Y. Noh, *Advanced Science*, **8** (2021) 2100546.
[3] K. Kaushik, M. Selvaraj, S. Ramu, A. Subrahmanyam, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **165** (2017) 52–58.

B-22

SYNTEZA I BADANIA FIZYKOCHEMICZNE NOWYCH TRIMOLIBDENIANÓW

Wiesław Łasocha[1,2], Alicja Rafalska-Łasocha[1], Daria Napruszewska[2], Katarzyna Pamin[2]

[1] Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków
[2] Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN im J. Habera, Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Trimolibdeniany amin okazały się bardzo ciekawym obiektem badań. Spowodowane jest to ich nanometryczną średnicą, przy długościach rzędu milimetrów. Polimeryczna budowa zostaje zachowana przy redukcji polioksozwiązku do metalu, bądź zmianie związku na pochodną siarczkową, czy węglikową [1,2]. Trimolibdeniany są relatywnie tanie, są trwałe, nie toksyczne, łatwe w syntezie. Maja tez ciekawe własności katalityczne, są aktywne w reakcjach utlenienia cyklooktanów, reakcjach epoksydacji olefin, odsiarczania, reakcjach Baeyera-Villigera [3].

Nasze zainteresowanie wzbudziło ostatnio kilka intrygujących obserwacji, których wyjaśnienie będzie stanowiło treść naszego posteru.

1. Świeże preparaty Mo_3O_{10}.CHA.H_2O* krystalizują w grupach przestrzennych typu I (np. Imma). Preparaty starzone (i lekko podsuszone) przechodzą do grup typu P, najprawdopodobniej Pnma.
2. Suszony na gorąco preparat Mo_3O_{10}.ANIL.4H_2O* przechodzi w preparat dwuwodny, bardzo podobny do molibdenianu aniliny powstającego w temperaturze 80°C w roztworze wodnym.
3. Różne kwasy molibdenowe (pochodzące od różnych producentów) mogą dać w rezultacie syntez różne produkty. Różne prekursory molibdenowe, różne zawartości jonów NH_4 mogą doprowadzić do wytrącania nowego typu trimolibdenianów, w przypadku aniliny do nieopisanego dotychczas: Mo_3O_{10}.ANIL.NH_4.H_2O.

Obok badań strukturalnych i fizykochemicznych, dodatkowym celem była optymalizacja procesu syntez: Mo_3O_{10}.ANIL. 4H_2O, Mo_3O_{10}.ANIL.2H_2O, Mo_3O_{10}.CHA.H_2O oraz Cu Mo_3O_{10} testowanych w badaniach katalitycznych.

Literatura

[1] Qingsheng Gao, … Yi Tang, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 4709.
[2] Yan_Ru Liu, Chen-Guang Liu, *Electrochimica Acta*, **216** (2016) 397–404.
[3] B. Bożek, P. Neves, W. Łasocha, A. Valente, Ionic ammonium and anilinium based polymolybdate hybrid catalysts for olefin epoxidation, *Appl. Catal. A-Gen.*, **564** (2018) 13–25.

* CHA i ANIL to zprotonowane: cykloheksanamina i anilina

B-23

SYNTHESIS, PHASE TRANSITION AND CRYSTAL STRUCTURE OF NEW LEAD-FREE ORGANIC-INORGANIC DOUBLE PEROVSKITE

Magdalena N. Rowińska[1], Anna Gągor[1], Anna Piecha-Bisiorek[2]

[1] *Division of Structure Research, Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, Okolna 2, 50-422 Wroclaw, Poland*
[2] *Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, F. Joliot-Curie 1, 50-383 Wroclaw, Poland*

In 2015, world leaders with the approval and support of the United Nations adopted 17 Sustainable Development Goals (SDGs) to address global challenges by 2030. The seventh goal emphasizes the generation of affordable and clean energy. To achieve these objectives, researchers globally seek new, stable semiconductors suitable for diverse applications, including solar cells [1], catalytic hydrogen production [2], sensors, and transistors.

Some compounds like $MAPbI_3$ turned out to have unique semiconducting properties. Technologies using lead halide perovskites have significantly improved energy conversion efficiency, increasing from 3.8% to 26.1% at the laboratory scale [3,4]. However, due to their toxicity and instability in ambient humidity, the search for alternatives is crucial.

Lead-free hybrid organic-inorganic perovskites (HOIPs) are becoming attractive due to their photovoltaic properties, comparable to those of lead-based HOIPs. Halobismuthates(III) and haloantimonates(III) are promising alternatives to replace lead. The desirable properties of lead, such as the high symmetry of the perovskite structure and the electronic configuration of Pb^{2+} ($6s^2 6p^0$), can be replicated using lone pair cations like Sb^{3+} or Bi^{3+} [3]. he general formula of lead halide perovskite is ABX_3, (where A is a small organic cation, B is a divalent metal like Pb^{2+} and X is a halide), double perovskites are described as $A_2BB'X_6$ (where B is an univalent metal (K^+, Cs^+) and B' is a trivalent metal (Bi^{3+} or Sb^{3+})) [5]. Bismuth-based perovskites seem most stable because of Bi^{3+} ground state electron configuration [2].

The piperidinium derivative $(piperidinium)_2[BiCl_5]$ is known for complex phase behavior[6]. To explore its potential further, we synthesized a new organic-inorganic hybrid with double perovskite stoichiometry, $(piperidinium)_2[BiKCl_6]$, using a wet chemistry method. It crystallizes in centrosymmetric monoclinic space group. The inorganic part consists of zig-zag chains, where both Bi^{3+} and K^+ are coordinated by six Cl^- ligands. Piperidinium cations interact with the chains noncovalently, mainly through N–H···Cl hydrogen bonds. The compound exhibits a reversible phase transition at T_c=280K from monoclinic $C2/m$ to the triclinic $P\bar{1}$ space group related to order-disorder behavior of the organic cation which is confirmed by single-crystal X-ray diffraction, differential scanning calorimetry (DSC) curves, and dielectric permittivity measurements.

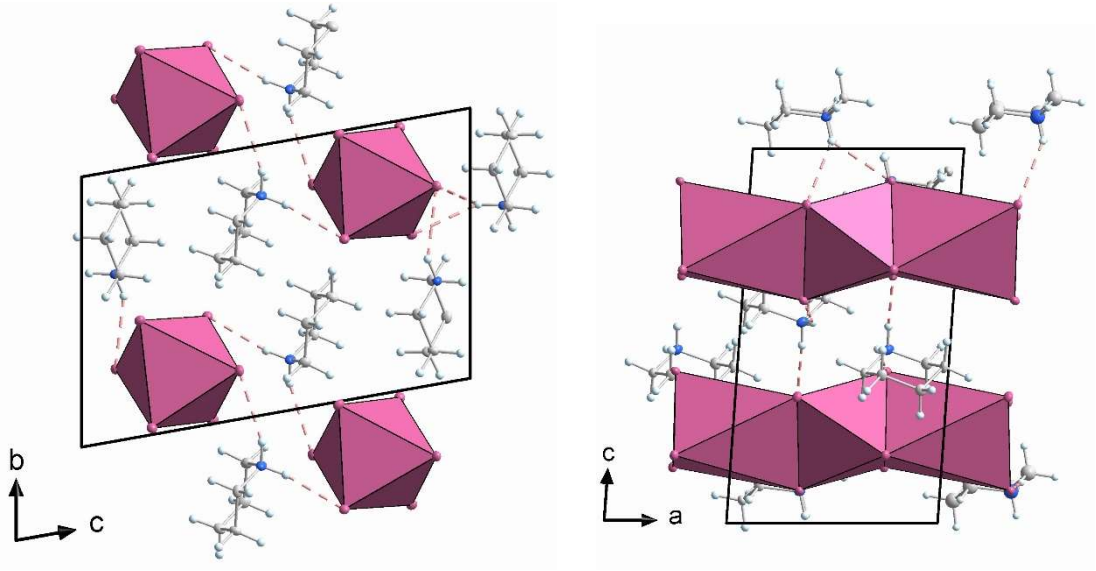


Fig. 1. Crystal structure of (piperidinium)$_2$[BiKCl$_6$] at 100 K view along *a* and *b* direction. Dashed lines represent hydrogen bonds.

Literature

[1] K. P. Goetz, A. D. Taylor, Y. J. Hofstetter, Y. Vaynzof, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (2021) 1–17.
[2] Y.Guo, G. Liu, Z. Li, Y. Lou, J. Chen, Y. Zhao, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**(17) (2019) 15080–15085.
[3] A. Kojima, K.Teshima, Y.Shirai, T. Miyasaka,, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 6050–6051.
[4] L. Zheng et. al. *Nature*, **3624** (2023) 557–563.
[5] J. Zhou et. al, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **64** (2023) e202307646.
[6] B. Bednarska-Bolek, J. Zaleski, G. Bator, R. Jakubas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **610**(8) (2000) 1249–1261.

B-24

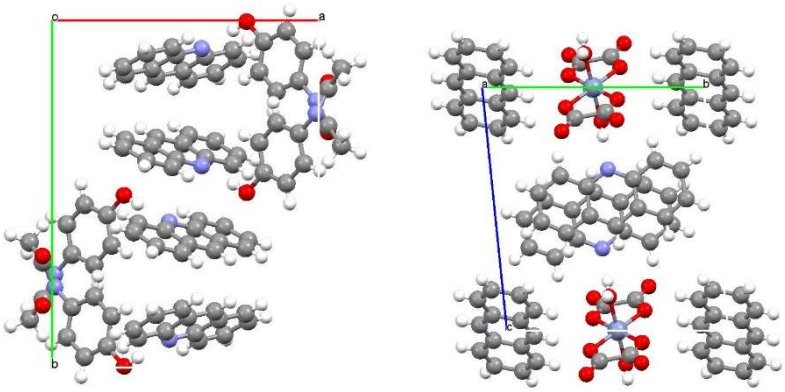
BADANIA STRUKTURALNE KOKRYSZTAŁÓW Z AKRYDYNĄ

Emilia Bronikowska, Julia Reszkowska, Tadeusz Muzioł

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

Zgodnie z definicją według *Online Dictionary of Crystallography* kokryształ to ciało stałe składające się z krystalicznego materiału jednofazowego, składającego się z dwóch lub więcej różnych związków cząsteczkowych i/lub jonowych, zazwyczaj w stosunku stechiometrycznym, które nie są ani solwatami, ani prostymi solami. Najczęściej stosowane metody syntezy kokryształów to powolne odparowywanie roztworu zawierającego cząsteczki, które mają wejść w jego skład oraz mielenie/ucieranie jako technika mechanochemiczna. Opisane poniżej kokryształy zostały zsyntezowane metodą powolnego odparowywania. [1]

Zsyntezowano dwa kokryształy z akrydyną - kokryształ jonowy o składzie: (Hacr)[Cr(ox)$_2$(H$_2$O)$_2$]*2(acr) oraz kokryształ (para)(acr). Dla obu kokryształów uzyskano pojedyncze kryształy, które poddano analizom różnymi metodami analitycznymi (IR, Raman, XAS, analiza elementarna). Wykonano analizę rentgenowską pojedynczych kryształów, a oddziaływania w sieci krystalicznej przeanalizowano poprzez powierzchnie Hirshfelda. W strukturze kompleksu chrom(III) znajduje się w nieco zdeformowanym otoczeniu oktedrycznym z czterema atomami tlenu pochodzącymi z anionów szczawianowych (Cr-O$_{ox}$: 1.9601(12) – 1.9626(11) Å) oraz dwoma atomami tlenu z cząsteczek wody (Cr-O$_w$: 1.9714(13) Å) znajdujących się w pozycjach *trans* względem siebie. W związku tym akrydyna występuje zarówno w postaci sprotonowanej jako kation a także w postaci obojętnej cząsteczki. Pomimo donorowego atomu azotu nie tworzy ona wiązania koordynacyjnego w kokryształe z paracetamolem akrydyna występuje w postaci cząsteczki obojętnej.



Rys. 1. Upakowanie kokryształów (para)(acr) (z lewej) oraz (Hacr)[Cr(ox)$_2$(H$_2$O)$_2$]*2(acr) (z prawej)

Literatura

[1] J. Sander, D.K. Bucar, R.F. Henry, J. Baltrusatis, *J. Pharm. Sci.*, **99** (2010) 36776–3683.

B-25

SYNTEZA MECHANOCHEMICZNA I BADANIA STRUKTURALNE WYBRANYCH POCHODNYCH ACYLOHYDRAZONÓW

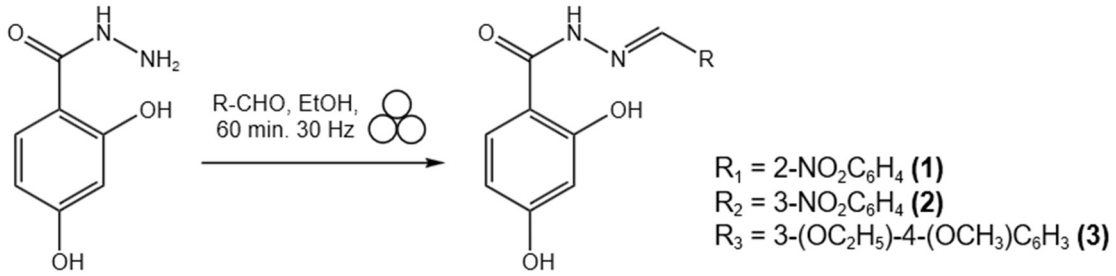
Jakub Misiurek[1]*, Liliana Mazur[1], Łukasz Popiołek[2]

[1] Instytut Nauk Chemicznych, Wydział Chemii,
Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin
[2] Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmacji,
Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Chodźki 4a, 20-093 Lublin
**e-mail: misiurek25@gmail.com*

Hydrazony to związki, które zawierają w swojej strukturze ugrupowanie azometynowe >C=NH<. Ze względu na obecność zarówno elektrofilowych, jak i nukleofilowych centrów aktywnych wykazują dużą reaktywność chemiczną i stanowią ważną grupę związków wyjściowych w organicznej syntezie chemicznej.

Szczególnie istotną grupą pochodnych są N-acylohydrazony, które zawierają dodatkowo grupę karbonylową, przyłączoną do atomu azotu fragmentu azometynowego. [1] Najpowszechniejszą metodą syntezy acylohydrazonów jest reakcja kondensacji związków karbonylowych (aldehydów lub ketonów) z hydrazydami kwasowymi, zwykle prowadzona w roztworze prostych alkoholi alifatycznych. Acylohydrazony znajdują szereg zastosowań w medycynie i farmacji wykazując m.in. działanie przeciwbakteryjne, przeciwbólowe, przeciwzapalne, antyoksydacyjne, przeciwnowotworowe, kardio-protekcyjne czy psychotropowe. [2,3]

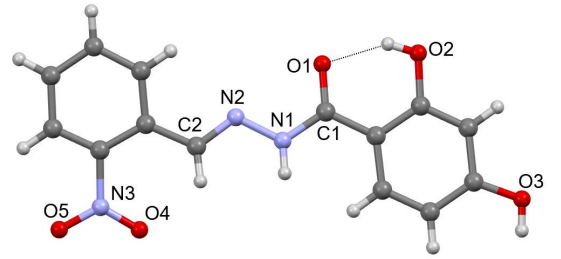
Głównym celem prezentowanej pracy było sprawdzenie możliwości mechano-chemicznej syntezy wybranych pochodnych acylohydrazonów na bazie 2,4-dihydroksy-benzaldehydu (Schemat 1), wcześniej otrzymanych na drodze klasycznej syntezy roztworowej. [4] Cele szczegółowe obejmowały zbadanie wpływu warunków syntezy na postać fazową produktu, identyfikację możliwych form polimorficznych i solwatów. Istotnym elementem pracy było ustalenie struktury krystalicznej badanych pochodnych.



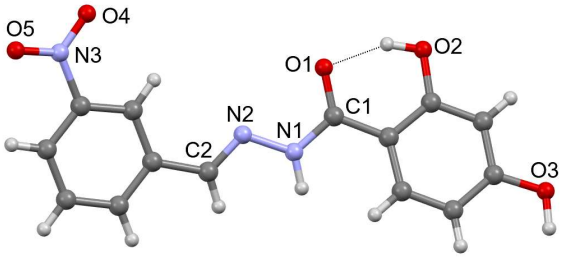
Schemat 1. Synteza mechanochemiczna N-acylohydrazonów.

Syntezę mechanochemiczną acylohydrazonów **1-3** przeprowadzono z użyciem młyna kulowego Retsch MM200. Próbki substratów zmieszano w stosunku równo-molowym i mielono z dodatkiem katalitycznej ilości etanolu (techniką LAG). Identyfikację i analizę produktów syntezy roztworowej i mechanochemicznej przeprowadzono z użyciem rentgenografii proszkowej i spektroskopii w podczerwieni.

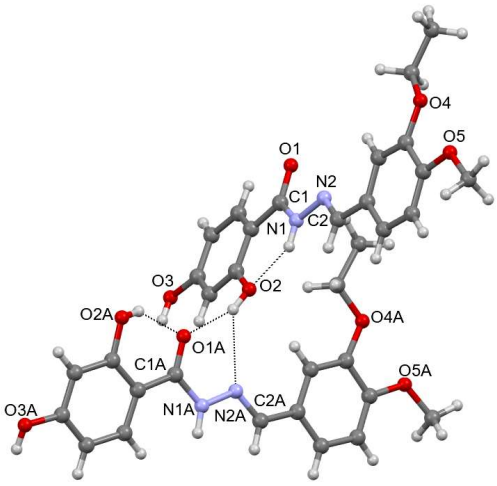
Otrzymane wyniki potwierdziły skuteczność zastosowanej metody syntezy mechanochemicznej. Użycie kilku technik rekrystalizacji produktów mielenia pozwoliło na otrzymanie monokryształów i scharakteryzowanie pojedynczych odmian polimorficznych każdego ze związków. Zestawienie dyfraktogramów proszkowych, zarejestrowanych dla faz po syntezie roztworowej i mechanochemicznej z dyfraktogramami teoretycznymi, wygenerowanymi na podstawie danych krystalograficznych, ujawniło występowanie dodatkowej formy krystalicznej związku **1** (faza ß), obserwowanej wyłącznie po mieleniu. Co więcej, rekrystalizacja formy ß prowadziła do uzyskania wyłącznie kryształów fazy α.



(1) $C_{14}H_{11}N_3O_5$ *Pna*2$_1$
a = 13,586(2) Å, *b* = 22,383(4) Å, *c* = 4,368(1) Å
V = 1328.4(4) Å^3, *Z* = 4



(2) $C_{14}H_{11}N_3O_5$ *Pbca*
a = 15,8913(4) Å, *b* = 7,0541(3) Å, *c* = 24,0265(6) Å
V = 2693,3(2) Å^3, *Z* = 8



(3) $C_{17}H_{18}N_2O_5$ *P*-1
a = 7,958(2) Å, *b* = 10,486(3) Å, *c* = 19,977(4) Å;
α = 80,40(2)°, β = 82,59(2)°, γ = 77,94(2)°
V = 1599.6(7) Å^3, Z = 4

Rys. 1. Structura molekularna hydrazonów **1-3** wraz z numeracją wybranych atomów i podstawowymi parametrami krystalograficznymi.

Rentgenowska analiza strukturalna wykazała, że związki występują w formie keto-iminowej z konfiguracją *trans* wokół wiązania C2=N2. Wszystkie cząsteczki wykazują względnie płaską konformację z niewielką rotacją pierścieni fenylu względem fragmentu centralnego. W przypadku dwóch cząsteczek stanowiących jednostkę asymetryczną kryształu **3** obserwowana jest przeciwstawna orientacja podstawnika 2,4-dihydroksyfenylowego. Wśród oddziaływań międzycząsteczkowych odpowiedzialnych za proces samoorganizacji molekuł dominują mocne wiązania wodorowe N–H···O i O–H···N z udziałem grup: hydrazydowej, nitrowej i hydroksylowej.

Literatura

[1] S. N. Mali, B. R. Thorat, D. R. Gupta, A. Pandey, *Eng. Proc.*, **11** (2021) 21.
[2] S. Rollas, Ş. G. Küçükgüzel, *Molecules*, **12** (2007) 1910.
[3] S. Thota, D. A. Rodrigues, P. S. M. Pinheiro, L. M. Lima, C. A. M. Fraga, E. J. Barreiro, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **28** (2018) 2797.
[4] Ł. Popiołek, M. Gawrońska-Grzywacz, A. Dziduch, A. Biernasiuk, I. Piątkowska-Chmiel, M. Herbet, *Int. J. Mol. Sci.*, **24** (2023) 1.

B-26

COCRYSTALS OF NAPROXEN WITH GLYCINE ALKYL ESTERS: FORMATION CONDITIONS AND OBTAINED STRUCTURES

Ewa Janus[1], Ewelina Kopciuch[1], Maja Morawiak[2], Wojciech Schilf[2]

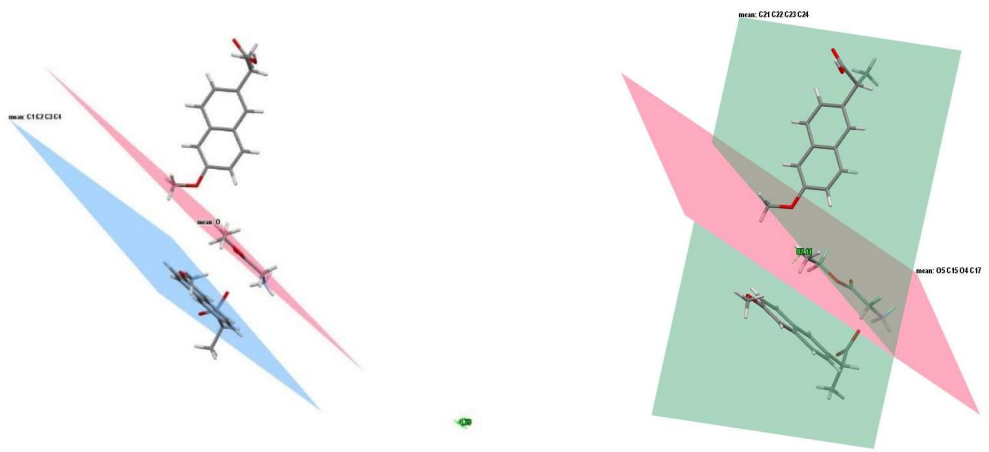
[1] West Pomeranian University of Technology, Szczecin; Faculty of Chemical Technology and Engineering; Department of Organic Chemical Technology and Polymer Materials, ul. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland
[2] Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

Naproxen is a widely used nonsteroidal anti-inflammatory drug. It is a crystalline solid, slightly soluble in water [1,2]. Its bioavailability in the body is limited by its dissolution rate. Therefore, various efforts are being made to improve the solubility of naproxen and thus achieve higher bioavailability of the drug. The formation of cocrystals with glycine alkyl esters turned out to be an effective method to improve the solubility of naproxen. It was possible to prepare four cocrystals of naproxen with the appropriate glycine esters ES91 - ethyl, ES92 - propyl, ES93 - isopropyl and ES94 - butyl.

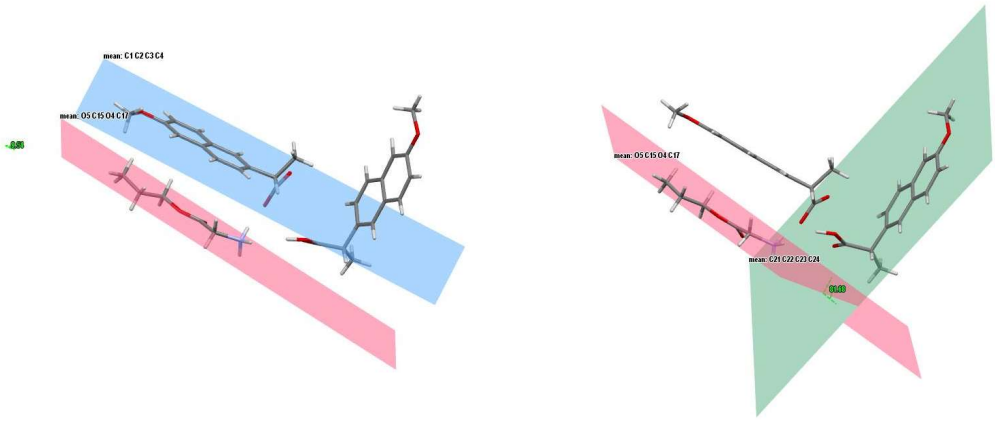
X-ray structural analysis of the crystals revealed a molar ratio of naproxen to glycine alkyl ester of 2:1 for ES91, ES92 and ES94. In the case of ES93, the molar ratio is 1:1, and the asymmetric part of the unit cell contains two molecules each of naproxen and glycine isopropyl ester. Cocrystals with a 2:1 molar ratio as described here have not yet been observed in structures deposited in the crystallographic database.

In the case of structures with a molar ratio of 2:1, we observe an almost parallel position of the naproxen salt molecules in relation to the glycine alkyl esters. The angle between the planes is 4.8° for ES91, 8.6° for ES92, and approximately 11 degrees for ES94, respectively (see Figure 1).

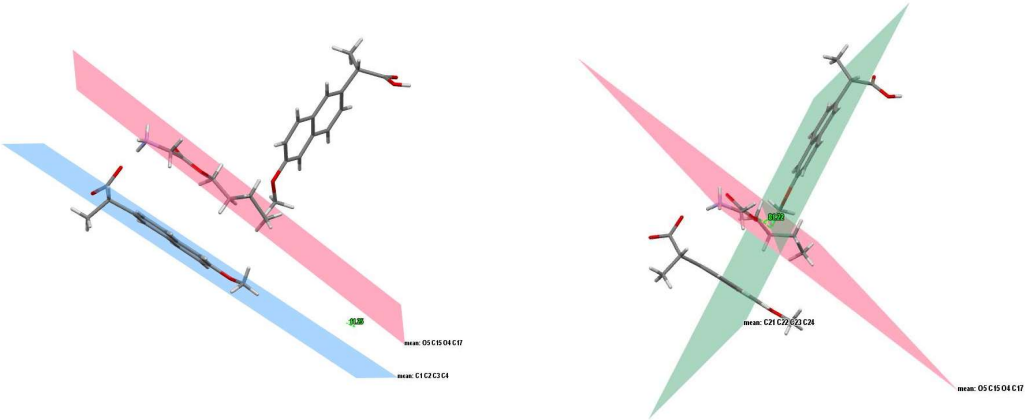
A) **B)**



ES91



ES92



ES94

Fig. 1. Mutual position of the planes of the naproxen ring in A) salt and in B) "pure" naproxen in relation to the planes of glycine alkyl esters. The color of the naproxen salt sheet is shown in blue, the naproxen molecules in green, and the glycine alkyl ester planes in red.

We observe similar behavior in the case of R-3-Methyl-2-butylammonium naproxen cocrystals – angle 6.6° [3] and D-Proline S-Naproxen cocrystal – angle 9.81° [4].

References

[1] L. Kumar, et al., *Res. J. Pharm. Technol.,* **8** (2015) 825–828.
[2] E. Świątek, P. Ossowicz-Rupniewska, E. Janus, A. Nowak, P. Sobolewski, W. Duchnik, Ł. Kucharski, A. Klimowicz*, Pharmaceutics*, **13** (2021) 2110–2137.
[3] S. Khelili, P. de Tullio, P. Lebrun, M. Fillet, M.-H. Antoine, R. Ouedraogo, L. Dupont, J. Fontaine, A. Felekidis, G. Leclerc, J. Delarge, B. Pirotte, *Bioorg. Med. Chem.*, **7** (1999) 1513–1520.
[4] A. Tilborg, G. Springuel, B. Norberg, J. Wouters, T. Leyssens, *CrystEngComm*, **15** (2013) 3341–3350.

B-27

NEW STRUCTURES OF DARIFENACIN FREE BASE: DARIFENACIN HYDRATE AND DARIFENACIN SOLVATE WITH TOLUENE

Przemysław Nowak[1,2], **Anna Pietrzak**[3], **Marta K. Dudek**[2]

[1] *Bio-Med-Chem Doctoral School of University of Lodz and Lodz Institutes of the Polish Academy of Sciences, Matejki 21/23, 90-237 Łódź*
[2] *Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź*
[3] *Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, Żeromskiego 114, 90-543 Łódź*

Darifenacin is the benzofurane derivative used in the treatment of overactive bladder. It is a selective antagonist of the M3 muscarinic receptors that control the contraction of the smooth muscles of the bladder.

There are two known crystalline forms of darifenacin free base: a hydrate and a solvate with toluene. However, their characterization is limited to PXRD, IR spectroscopy, and DSC analyses [1]. The only known neat solid form of darifenacin is amorphous [2]. Here, we report the crystallization methods and new structures of the darifenacin hydrate and the solvate with toluene. We described supramolecular synthons defining both structures. Moreover, we conducted CSP (Crystal Structure Prediction) calculations to compare possible structures of darifenacin free base and darifenacin free base hydrate. The comparison justifies why the darifenacin free base tends to form amorphous solids.

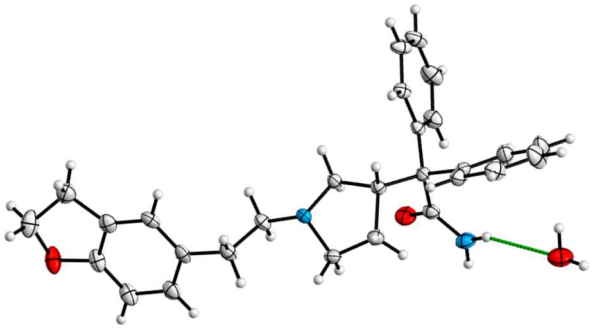


Fig. 1. The structure of darifenacin free base hydrate. Displacement ellipsoids are drown at 50% probability level. Hydrogen bonds are highlighted in green.

PLGrid is acknowledged for providing computational resources under computational grant no. PLG/2023/016665.

Literature

[1] P. J,.Dunn, J. G. Matthews, T. J. Newbury, G. O'Connor, US 2003/0191176 A1, 2003.
[2] E. R. Kodali, S. Medikonduri, P. K. Neela, N. S. Pradhan, J. Valgeirsson, US 2010/0204296 A1, 2010.

B-28

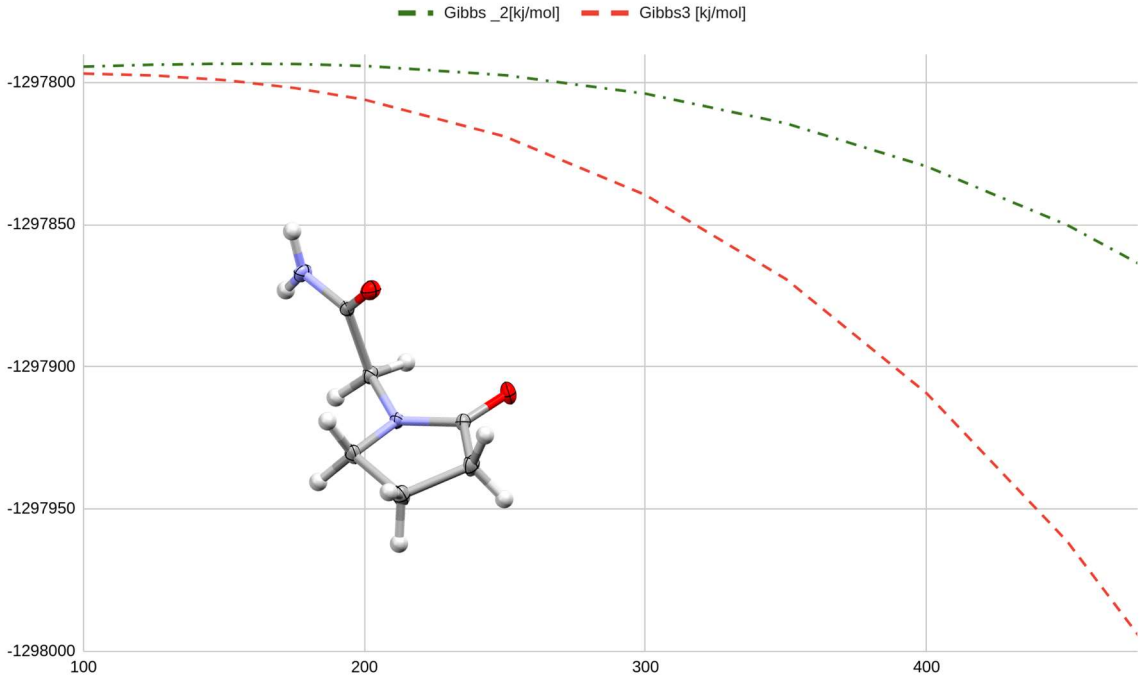
CHASING AFTER NEW POLYMORPH OF PIRACETAM: INQUIRY IN ITS RELATIVE STABILITY

Maurycy E. Nowak, Helena Butkiewicz, Maura Malińska, Anna A. Hoser

Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

Polymorphism of active pharmaceutical ingredients (API) is a very important subject in the pharmaceutical industry. Knowledge of all polymorphic forms and correct choice of it is crucial for stability, bioavailability and thus performance and safety for patients of produced drugs. In light of advancements in capabilities of hardware and software to conduct advanced theoretical calculations it seems fit to try progressing and comparing *in silico* methods with experimental ones.

Herein, we would like to present our study on relative stability of piracetam polymorphs. Piracetam, which is a nootropic neurological drug, was chosen as a model compound for our study, because of the newly discovered 6th polymorph[1], which is stable in ambient conditions. Goal of this project is to crystallize suitable monocrystals for single crystal X-ray diffraction measurements of the aforementioned polymorph and to obtain relative stability of all non-high pressure polymorphs. First we calculated lattice energies based on structures of polymorphs, secondly we would like to take into account the vibrational contributions to energies (entropy (S), zero point energy, (ZPE), enthalpy (Hvib)) and calculate Gibbs free energies.



Those vibrational contributions to free energy (S,ZPE,Hvib) are difficult to obtain purely from DFT calculations (CRYSTAL17[2]) due too high computational cost. Therefore, we used NoMoRe[3] software, which enables refinement of frequencies of normal modes (low-frequency) from single crystal X-ray diffraction data. Next those refined frequencies are used for evaluation of S, ZPE, Hvib.

B-28

Literature

[1] Shubhangi Kakkar, Lai Zeng, Michael Svärd, and Åke C. Rasmuson. *Crystal Growth & Design.*, **22**(5) (2022) 2964–2973.

[2] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, M. Causà, Y. Noël, L. Maschio, A. Erba, M. Rerat and S. Casassa CRYSTAL17 User's Manual (University of Torino, Torino, 2017).

[3] A. A. Hoser, A. Ø. Madsen, *Acta Cryst. A.*, **72** (2016) 206.

Financial support from the Polish National Science Centre (SONATA17 grant 2021/43/D/ST4/03136) is kindly acknowledged.

B-29

REDEFINING POLYMORPHIC STRUCTURES OF OXYTETRACYCLINE HYDROCHLORIDE

Teresa Bizoń, Martyna Pęczek, Helena Butkiewicz, Maura Malińska, Anna A. Hoser

Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

Polymorphism refers to the ability of a substance to exist in more than one crystalline form. This phenomenon is of great significance in various scientific fields, particularly in pharmacy. Different polymorphs of a compound can exhibit diverse physical properties such as solubility, melting point, stability, and bioavailability, which can profoundly influence their practical applications and efficacy. Consequently, understanding and controlling polymorphism is crucial for the development and optimization of pharmaceuticals, ensuring the consistency, quality, and performance of these substances.

A widely used medical compound believed to exhibit polymorphic structures is oxytetracycline hydrochloride. It is a broad-spectrum antibiotic belonging to the tetracycline class, extensively used in both human and veterinary medicine to treat various bacterial infections. It operates by inhibiting bacterial protein synthesis, thus curbing the proliferation of pathogenic microorganisms. The therapeutic efficacy, stability, and bioavailability of oxytetracycline depends on its polymorphs which so far in literature were described by four different forms of its hydrochloride salt OxyCl acquired by PXRD[1]. Moreover, in the CSD database appears only one crystal structure (Form II) that was solved in 1965[2].

Herein, we would like to present our latest work on OxyCl crystal structures obtained by single crystal X-ray diffraction measurements. Our research has confirmed OxyCl-I to be a correct structure of the commercially available compound, however we believe that the other forms were wrongly labeled as polymorphs. Crystallization experiments from different solvents suggested that OxyCl-II could be a dihydrate, whereas OxyCl-III and OxyCl-IV were proven to be respectively EtOH and MeOH solvates. Additionally, we believe to have discovered a new structure, a solvate, where an asymmetric unit is composed of two OxyCl and 10 water molecules, however it still requires optimization of crystallization experiment conditions.

Literature

[1] M. S. Bueno et al., *International Journal of Pharmaceutics*, **585** (2020) 119496.
[2] H. Cid-Dresdner et al., *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.*, **121** (1965) 170.

Financial support from the Polish National Science Centre (SONATA17 grant 2021/43/D/ST4/03136) is kindly acknowledged.

B-30

BADANIA ZJAWISKA TAUTOMERII PROTONOWEJ I STEREOIZOMERII W POCHODNYCH 4-(*o*-,*m*-AMINOFENYLO)AMINO-1,3-TIAZOL-2(5*H*)-ONU

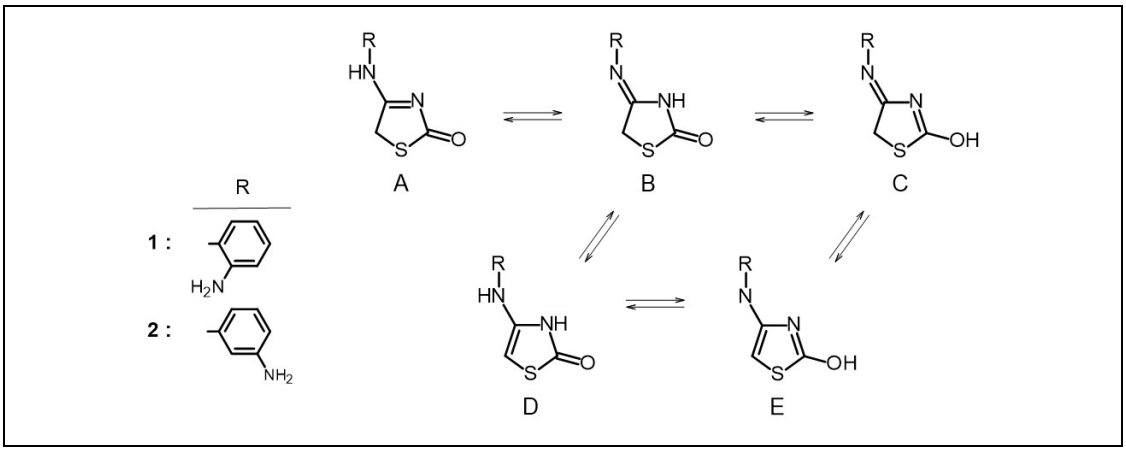
Andrii Pyrih[1], Roman Lesyk[2], Andrzej K. Gzella[1]

[1] *Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Rokietnicka 3, 60-806 Poznań*
[2] *Department of Pharmaceutical, Organic and Bioorganic Chemistry, Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraine*

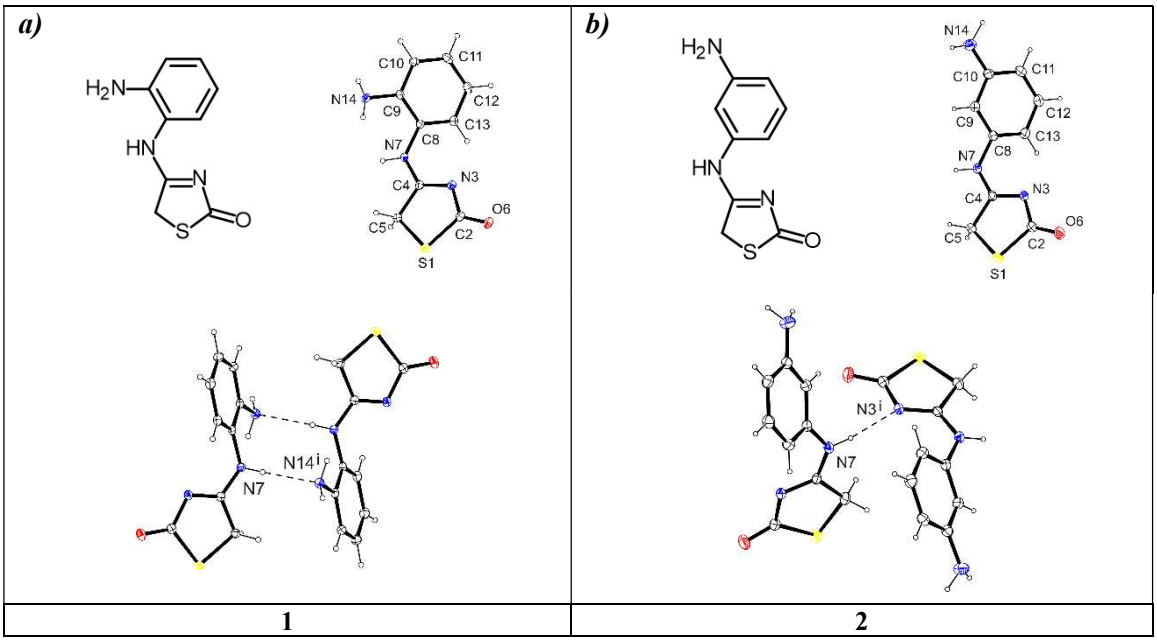
Niniejsza praca stanowi kontynuację badań zjawiska tautomerii protonowej, głównie aminowo-iminowej, w pochodnych 4-fenyloamino-1,3-tiazol-2(5*H*)-onu ważnych z punktu widzenia aktywności farmakologicznej [1-3].

Celem badań było jednoznaczne wyjaśnienie struktury dwóch izomerycznych 4-(*o*-,*m*-aminofenylo)-amino-1,3-tiazol-2(5*H*)-onów (**1** i **2**) podatnych na zjawisko tautomerii protonowej. Badania strukturalne przeprowadzono metodą dyfrakcji promieniowani rentgenowskich.

Stwierdzono, że cząsteczki obydwu badanych związków występują w krysztale w formie tautomerycznej aminowej (struktura A, Rys. 1) oraz posiadają konformację synperiplanarną. Amidynowy atom wodoru w obydwu przypadkach zlokalizowano na mapie różnicowej Fouriera przy egzocyklicznym atomie azotu N-7. W kryształach **1** (izomer *orto*) i **2** (izomer *meta*) aminowy atom azotu N-7 bierze udział w tworzeniu międzycząsteczkowych wiązań wodtypu N–H···N. W pierwszym przypadku (dot. izomeru *orto*) rolę akceptora protonu pełni aminowy atom azotu N-14 (Rys. 2a), w drugim natomiast (dot. izomeru *meta*) iminowy atom azotu N-3 (Rys. 2b). Dodatkowych dowodów potwierdzających poprawność przypisania obydwu izomerom formy tautomerycznej aminowej dostarcza analiza długości wiązań N3–C4 i C4–N7. Gdyż w przypadku formy aminowej wiązania te przyjmują długości porównywalne, zaś dla formy iminowej zachowują charakter wiązania pojedynczego i podwójnego.



Rys. 1. Możliwe struktury tautomeryczne związków **1** i **2**.



Rys. 2. Schemat i obraz ORTEP cząsteczek związków **1** i **2** z numeracją atomów oraz wiązania wodorowe z udziałem grupy >NH.

Literatura

[1] P. Roszczenko, S. Holota, O. K. Szwczyk, R. Dudchak, K. Bielawski, A. Bielawska, R. Lesyk, *Int. J. Mol. Sci.*, **23** (2022) 13135.
[2] R. Lesyk, *J. Med. Sci.*, **89** (2020) e406.
[3] R. Lesyk, *J. Med. Sci.*, **89** (2020) e407.

B-31

ANALIZA STRUKTURALNA ORAZ BADANIA ROZPUSZCZALNOŚCI I PRZENIKALNOŚCI BIOLOGICZNEJ KOKRYSZTAŁÓW WYBRANYCH IZOFLAWONOIDÓW

Anna Rosa[1]*, Katarzyna Gibuła[1], Arkadiusz Ciesielski[2], Anna Sadocha[2], Michał K. Cyrański[2], Anna Zep[1], Marta Zezula[1]

[1] Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
[2] Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
**e-mail: anna.rosa@ichp.lukasiewicz.gov.pl*

Badania nad biodostępnością leków i substancji aktywnych (API) jak również poszukiwanie sposobów na poprawę ich właściwości fizykochemicznych są przedmiotem dużego zainteresowania ze strony przemysłu farmaceutycznego. Substancje aktywne wykazujące niską rozpuszczalność w wodzie oraz niską biodostępność po podaniu doustnym często nie osiągają minimalnego skutecznego stężenia wymaganego do osiągnięcia zamierzonego efektu farmakologicznego. Zmniejsza to ich potencjał do możliwych zastosowań w formulacjach farmaceutycznych. Jedną z metod zwiększenia rozpuszczalności i biodostępności jest synteza kokryształów składających się z substancji czynnej i odpowiedniego koformeru [1, 2].

Celem przeprowadzonych badań była synteza nowych, farmaceutycznie akceptowalnych kokryształów wybranych izoflawonoidów, które będą wykazywały wyższą rozpuszczalność w wodzie i wyższą przenikalność przez błony komórkowe. Otrzymano szereg nowych układów z zastosowaniem koformerów zawierających w strukturze molekularnej aromatyczny pierścień *N*-heterocykliczny. Ich struktura krystaliczna została określona przy zastosowaniu dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokrysztale. Z uwagi na potencjalne zastosowanie farmaceutyczne opracowano również selektywne i czułe metody chromatografii (UHPLC) z detekcją UV-VIS, pozwalające określić czystość chemiczną otrzymanych kokryształów. Co istotne opracowane metody UHPLC posłużyły również do badań rozpuszczalności oraz badań przenikalności przeprowadzonych zgodnie z wytyczną Europejskiej Agencji Leków (EMA) i Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) [3, 4]. Przeprowadzone badania wykazały, że w przypadku otrzymanych kokryształów rozpuszczalność oraz przenikalność przez błony biologiczne jest wyższa w porównaniu do czystej substancji.

Literatura

[1] G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering - a Textbook*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 2011.
[2] M. Guo, X. Sun, J. Chen, T. Cai, *Acta Pharm Sin B*., **11**(8) (2021) 2537.
[3] EMA; Guideline on the investigation of bioequivalence, CPMP/EWP/QWP/1401/98 Rev. 1, London, 20 January 2010.
[4] WHO Expert Committee on Specifications for Pharmaceutical Preparations: fifty-third report, Annex 4, ISBN 978-92-4-121028-7.

B-32

THE CHOICE OF LOCAL COORDINATE SYSTEM AND SYMMETRY CONSTRAINTS – HOW THEY AFFECT THE LOCAL SYMMETRY OF ATOMIC ELECTRON DENSITY?

Paulina Maria Rybicka, Marta Kulik, Michał Leszek Chodkiewicz, Paulina Maria Dominiak

Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

Using a valid electron density model is necessary to interpret the experimental data from X-ray diffraction. The Multipole Model (MM) makes the assumption that the electron density of atoms is aspherical, taking into account deformations brought on by covalent bonds and lone electron pairs. [1] Transferring multipole parameters between chemically equivalent atoms is possible due to nearly identical electron density parameters that exist between atoms of the same element in similar chemical environments. [2] This idea is used to build banks of aspherical atom types, which are defined by averaging over chemically equivalent atoms. The MATTS (Multipolar Atom Types from Theory and Statistical Clustering) data bank gathers multipole parameters unique to various atom types in molecules, based on experimental geometries from the Cambridge Structural Database (CSD). [3, 4]

The local coordinate system and symmetry are crucial components of an atom type definition in the MATTS data bank. They can be different than the local coordinate systems and local symmetry constrains used during the refinement of individual atoms from model molecules. A refinement can also be done without using any local symmetry constraints at all, which can lead to changes in the apparent local pseudosymmetry.

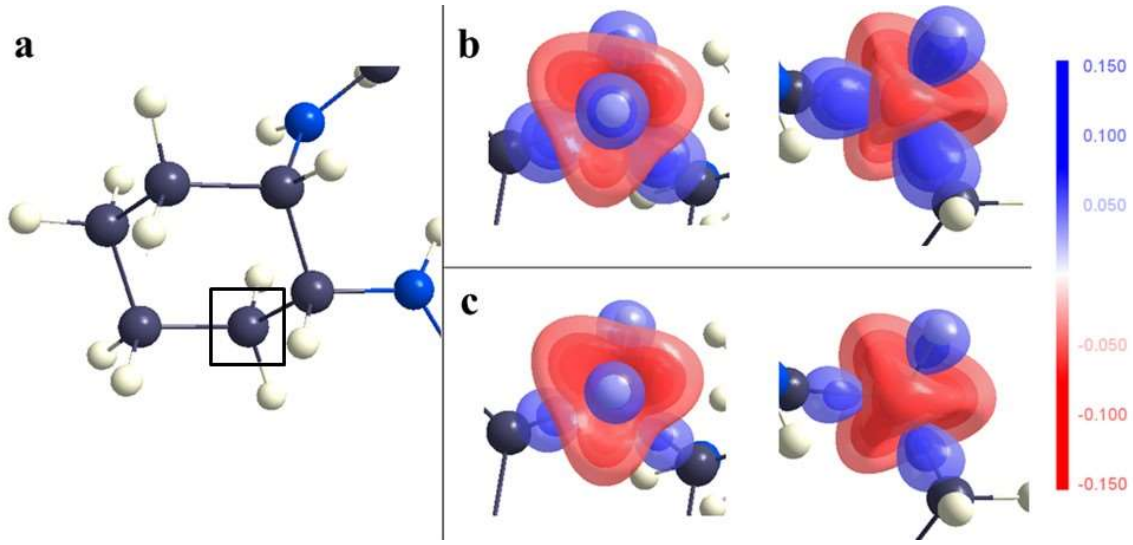


Fig. 1. A fragment of the CSD molecule ABIBEU with a non-planar carbon atom with 4 first neighbors (**a**), and deformation density maps obtained for it: with mm2 symmetry constraint used during the refinement (**b**), with no symmetry constraints (**c**). View along different bonds was shown for a better understanding.

Proper local coordinate system orientation is essential for assigning atom types to atoms in molecules and creating new atom types, as it preserves atomic electron density symmetry when multipole model parameters are averaged. Engaging as many first neighbors as possible, especially those considered to be symmetry-equivalent, is important when orienting the local coordinate system. Selecting and orienting the local coordinate system can lead to change in values of multipole model parameters and the disappearance of some of them. Every point symmetry group has a unique set of allowed and permitted site-symmetric spherical harmonics. [5] Multipole populations of those that are vanishing should be equal to 0. We find pseudosymmetry for each atom by comparing these rules with multipole model parameters generated by our rotation of local coordinate systems for atoms in model molecules, without enforcing local symmetry higher than 1. We can visualize the deformation electron density map, decide which local coordinate systems are preferred in order to directly observe symmetry elements and point groups, as well as which symmetry elements are present and how they are oriented, and determine which neighboring atoms are equal to one another from the electron density of the analyzed atom point of view.

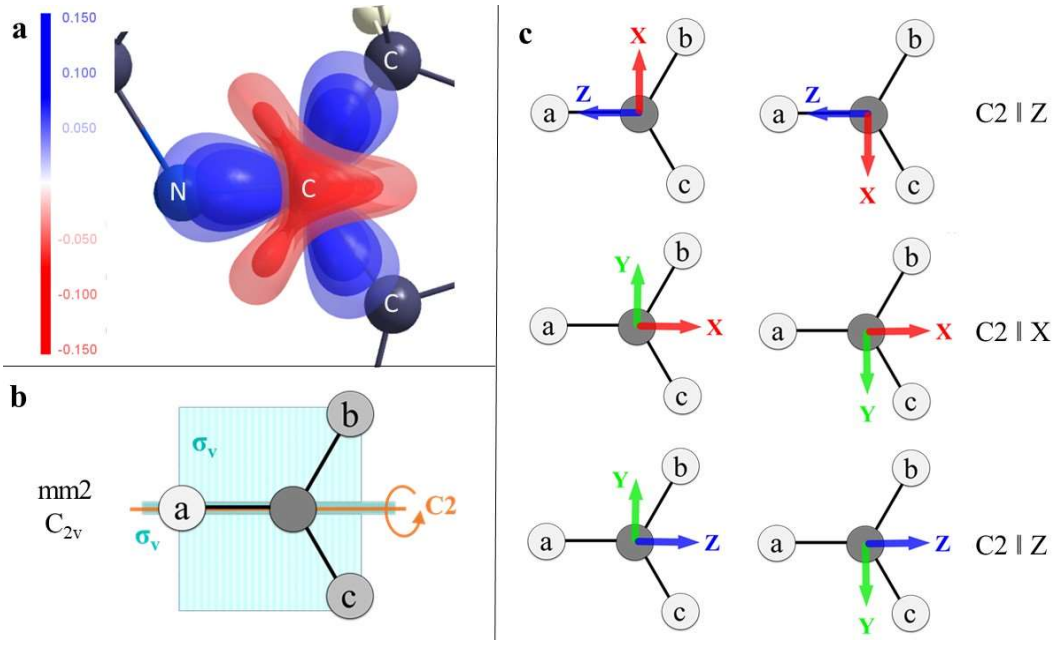


Fig. 2. An example for a planar carbon atom type C319a with 3 first neighbors where mm2 symmetry appears: a deformation density map (**a**), symmetry elements and their location (**b**), and local coordinate systems with axes placed in a way that makes the mm2 symmetry observable (**c**).

This research was funded by National Science Centre, Poland UMO-2020/39/I/ST4/02904.

References

[1] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A*, **34** (1978) 909–921.
[2] C. P. Brock, J. D. Dunitz, F. L. Hirshfeld, *Acta Crystallogr. Sect. B.,* **47**(5) (1991) 789–797.
[3] K.K. Jha, B. Gruza, A. Sypko, P. Kumar, M.L. Chodkiewicz, P.M. Dominiak, *J. Chem. Inf. Model*., **62** (2022) 3752–3765.
[4] P.M. Rybicka, M. Kulik, M.L. Chodkiewicz, P.M. Dominiak, *J. Chem. Inf. Model*., **62** (2022) 3766–3783.
[5] K. Kuorki-Suonio, *Isr. J. of Chem.,* **16** (1977) 115–123.

B-33

STRUCTURAL STUDIES OF CO-CRYSTALS OF ECTOINE WITH SYSTEMS CONTAINING A CARBOXYL GROUP

Anna Sadocha, Michał K. Cyrański, Arkadiusz Ciesielski

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

Ectoine is a very interesting compound belonging to the amino acid group. It was first isolated from bacteria of the *Ectothiorhodospira* species [1]. Due to its strong hygroscopic properties, it is produced by bacteria to protect against adverse conditions such as high salinity. Ectoine is a kosmotrope, stabilizing protein structures through its high water-binding capacity. These properties make it widely used in cosmetics and pharmaceuticals.

The crystal structure of ectoine was only determined in 2020 [2]. It can crystallize in an anhydrous form or as a dihydrate. Interestingly, in these structures different conformations of the carboxyl group are observed. In anhydrous crystals the carboxyl group is equatorial, while in dihydrate crystals it adopts a less energetically favorable axial conformation. It is likely that hydrogen bonds between ectoine and water molecules stabilize this arrangement. In dihydrate crystals, ectoine molecules form channels that incorporate water. The structure of ectoine solvate with methanol is also known [3] – it is isomorphic with the dihydrate structure. So far, no co-crystals of ectoine with other substances have been identified.

Conducting research aims to understand the possible interactions of ectoine with the carboxyl group in the solid state. This is particularly important because ectoine is a kosmotrope and the carboxyl group is present in protein-building amino acids. Structures of ectoine cocrystals with oxalic acid, oxamic acid, and tartaric acid have been obtained and determined.

The ectoine-oxalic acid system crystallizes in the $P1$ group with two ectoine molecules and one acid molecule per unit cell. The conformation of the carboxyl groups belonging to ectoine is equatorial. It is noteworthy that ectoine molecules share the proton. In this structure the channels with acid molecules inside can be observed. The ectoine-oxamic acid system crystallizes in the $P2_1$ group. The asymetric part of the unit cell contains two ectoine, one oxamic acid and one water molecule. One ectoine has the carboxyl group in an equatorial conformation while the other has it in an axial conformation. In this structure, ectoine molecules also form channels into which oxamic acid and water are encapsulated. The ectoine-tartaric acid system crystallizes in the $P2_12_12_1$ group. The asymetric part of the unit cell consists of one ectoine, one tartaric acid and one water molecule. The conformation of the carboxyl group of ectoine is equatorial. No channel formation is observed in this structure.

Literature

[1] E. A. Galinski, H. P. Pfeiffer, H. G Troper, *Eur. J. Biochem.*, **149** (1985) 135–139.
[2] W. M. Hützler, E. Mossou, R. Vollrath, M. Kohagen, I. El Ghrissi, M. Grininger, G. Zaccai, J. Smiatek, D. Oesterhelt, *CrystEngComm*, **22** (2022) 169.
[3] W. Schuh, H. Puff, E. A. Galinski and H. G. Trüper, *Zeitschrift fur Naturforsch. - Sect. C J. Biosci.*, **40** (1985) 780–784.

B-34

STUDY OF GUANIDINE 2-AZABICYCLOALKANE SYNTHESIS VIA X-RAY DIFFRACTION AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

Mariia Shyshkina[1], Elżbieta Wojaczyńska[2], Marek Daszkiewicz[1]

[1] *Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., Wrocław 50-422, Poland*
[2] *Wrocław University of Science and Technology, 4/6 Norwida St., Wrocław 50-373, Poland*

The title compound (Fig. 1) contains two biologically active fragments: 2-azabicycloalkane and guanidine moieties. The limited studies on 2-azabicycloalkanes revealed their antispasmodic, antiemetic, antiviral and antiproliferative activities [1]. Guanidine derivatives, more widely explored, are known as antimalarial, antitumor, anti-inflammatory, cytotoxic, antiviral, cardiovascular, and antihypertensive compounds [2]. The main idea of our project is to combine both these structural features into one molecule.

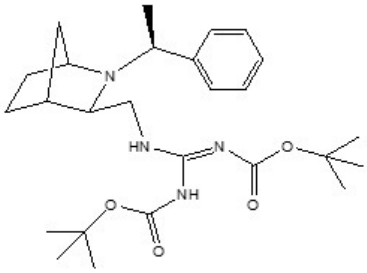


Fig. 1. The scheme of the title compound.

We adopted one of the classical methods for the synthesis of guanidine derivatives [3] from thiourea and 2-azabicycloalkane amine (Fig. 2) and obtained yellow crystals, for which an X-ray diffraction measurement was performed. Surprisingly, the isolated compound was identified as a by-product of the studied reaction formed from a phase-transfer catalyst (Fig. 3). In the crystal, molecules of this by-product form chains parallel to the *a* axis due to C1—H1···S1 and C6—H6···S1 hydrogen bonds, and chains parallel to the *c* axis due to C3—H3···S1 hydrogen bonds. It is also observed staggered stacking interactions between cyclic fragments of neighboring planes of this chains [the distance between rings is 3.68 (1) Å, the plane shift is 1.50 (1) Å] (Fig. 3).

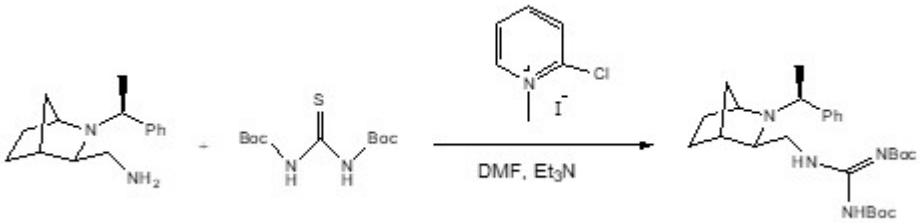


Fig. 2. Synthesis of guanidine derivatives from thiourea and 2-azabicycloalkane.

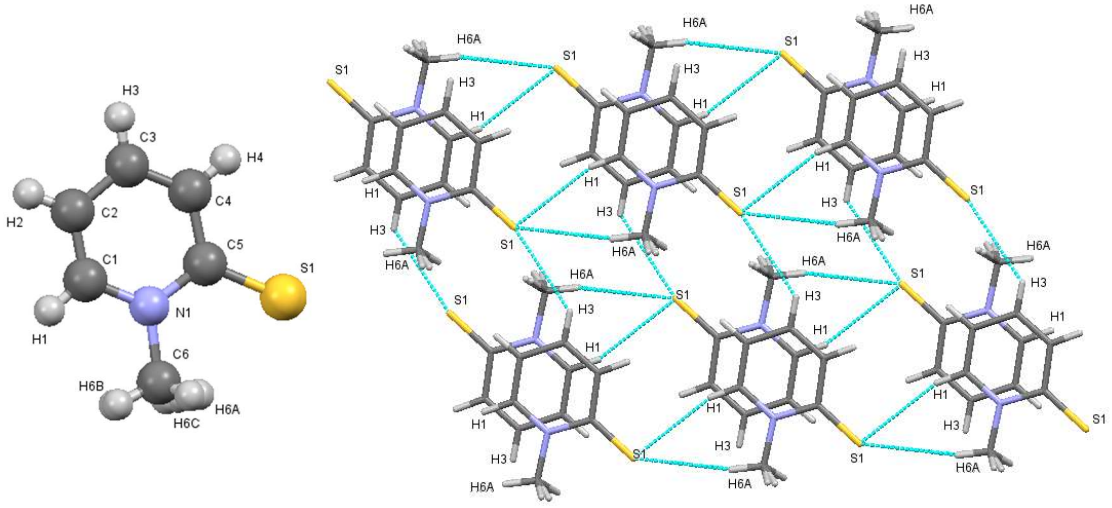


Fig. 3. The molecule of the by-product of the studied reaction (on the left). The observed chains formed by this molecule (on the right).

Based on these results we suggest a possible mechanism of the studied reaction (Fig. 4), for which an energy profile has been calculated.

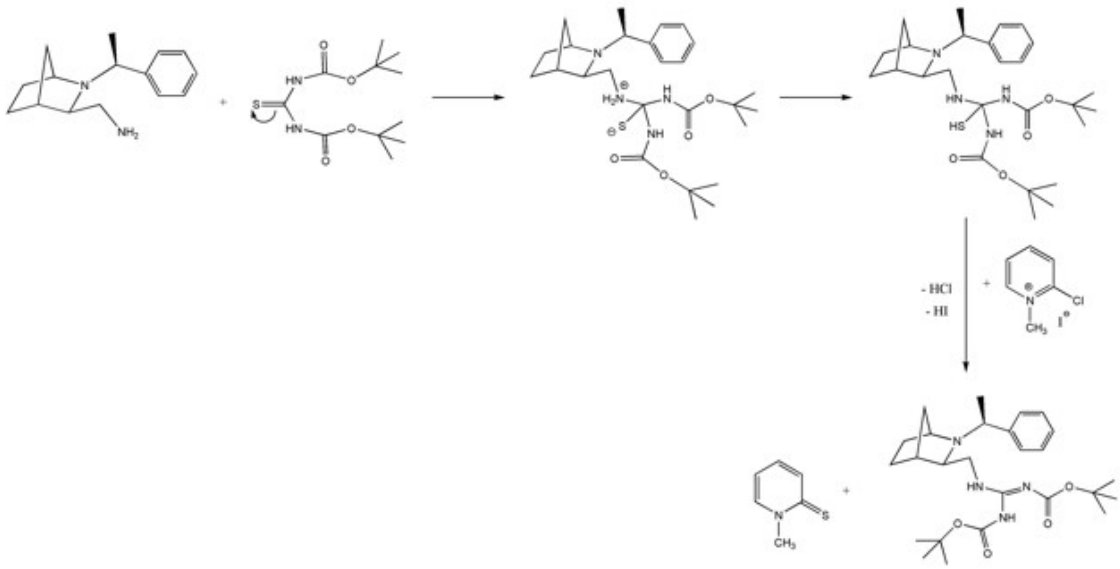


Fig. 4. A possible mechanism of the studied reaction.

Literature

[1] E. Wojaczyńska, J. Wojaczyński, K. Kleniewska, M. Dorsz, T. K. Olszewski, *Org. Biomol. Chem.*, **13** (2015) 6116–6148.
[2] A. R. Gomes, C. L. Varela, A. S. Pires, E. J. Tavares-da-Silva, F. M. F. Roleira, *Bioorg. Chem.*, **138** (2023) 106600.
[3] Y. F. Yong, J. A. Kowalski, M. A. Lipton, *J. Org. Chem.* **62** (1997) 1540–1542.

B-35

DECODING AROMATIC INTERACTIONS IN DIAZOLE SYSTEMS: AN ORBITAL EXPLORATION

Tomasz Sierański

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

Aromatic interactions involving diazole rings, specifically imidazole and pyrazole, play a crucial role in various chemical and biological systems, influencing molecular recognition, self-assembly, and reactivity. In this study, the nature of these interactions was investigated through a comprehensive orbital analysis using the Natural Bond Orbital (NBO) method and dispersion-corrected density functional theory to calculate interaction energies across numerous systems. The two isomeric forms of diazoles, imidazole and pyrazole, were selected for this exploration. Additionally, the Cambridge Structural Database (CSD)[1] was utilized to examine structures containing these aromatic moieties as subunits. These compounds are known for their significant roles in drug discovery and development, particularly as antifungal, antibacterial, and anticancer agents [2,3]. Their unique chemical properties also make them valuable in the synthesis of fluorescent probes and enzyme inhibitors [4,5].

The NBO analysis provided valuable insights into the orbital interactions responsible for the stabilization of diazole systems. The contribution of various orbital interactions, such as $\pi \rightarrow \pi^*$, σC-H → ryH, and σC-H → σC-H (where * denotes an antibonding orbital and ry denotes a Rydberg orbital), was found to be significant in stabilizing these systems. The presence of nitrogen atoms in the diazole rings influenced the nature and strength of the orbital interactions, with notable differences observed between imidazole and pyrazole. The results obtained from the CSD survey further validated the findings, demonstrating the prevalence and importance of these orbital interactions in real-world chemical structures containing imidazole and pyrazole subunits.

This study provides insights into the orbital interactions governing aromatic systems, specifically focusing on the diazole isomers imidazole and pyrazole. The NBO analysis, supported by dispersion-corrected density functional calculations and structural data from the CSD, reveals the complex interplay between various orbital interactions in stabilizing these systems. The findings have implications for understanding the role of diazole interactions in biological processes and the design of functional materials.

Literatura

[1] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, *Acta Cryst. B*, **72(**Pt 2**)**, (2016) 171.
[2] S. Narwal, G. J. Singh, D. Saini, A. Kaur, S. Narwal, *Indo Global J. Pharm. Sci.*, (2012).
[3] L. D. Luca, *Curr. Med. Chem.*, **13** (2006) 1.
[4] N. Benson, A. Davis, Z. R. Woydziak, *J. Vis. Exp.*, (2021).
[5] P. Yamanushkin, K. Kaya, M. A. M. Feliciano, B. Gold, *J. Org. Chem.*, **87**(5) (2022) 3868.

B-36

THE INFLUENCE OF SUBSTITUENTS ON THE FLUORESCENCE OF PHENYLHYDRAZONES

Paulina Sobczak, Agata Trzęsowska-Kruszyńska

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

Fluorescent compounds have gained significant attention due to their wide-ranging applications in various fields, including organic light-emitting diodes (OLEDs) [1], sensors [2], and bioimaging [3]. Understanding the relationship between molecular structure and fluorescence properties is crucial for designing new compounds with desired characteristics. Substituents attached to the scaffold of a fluorescent compound play a crucial role in shaping its photophysical properties. Their influence on the intensity of fluorescence is determined by several factors, such as the dipole moment of the molecule, the position of the functional group substitution, and the presence of electron-withdrawing substituents (EWS) or electron-donating substituents (EDS). By appropriately selecting and positioning EWS and EDS, it is possible to precisely tune the absorption and emission characteristics of fluorescent compounds. Manipulating the electron density distribution and extending the conjugation in the aromatic system allows for obtaining desired spectral properties.This molecular design strategy paves the way for the synthesis of new fluorescent compounds with tuned properties, adapted for specific applications [4].

The aim of this research was to establish structure-property relationships and elucidate the influence of substituents and intermolecular interactions on the fluorescence behavior of phenylhydrazones.

In this study, a series of phenylhydrazone were synthesized and their molecular structures and fluorescence properties were investigated using a combination of experimental and computational techniques. The synthesized compounds were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, and fluorescence spectroscopy methods (including excitation—emission matrix—EEM). Additionally, quantum mechanical calculations were performed to gain insights into the electronic structure and excited-state properties of the phenylhydrazones.

References

[1] A. Uslu, S. O. Tumay, S. Yesilot, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **53** (2022) 100553.
[2] L. Basabe-Desmonts, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chemical Society Reviews*, **36** (2007) 993–1017.
[3] C. Zhang, Y.-T. Sun, S. Gan, A. Ren, S. Milaneh, D.-J. Xiang, W.-L. Wang, *Journal of Materials Chemistry C*, **48** (2023).
[4] S.P. Anthony, *ChemPlusChem*, **77** (2012), 518–531.

B-37

STRUCTURES OF NEW HYDRAZINE DERIVATIVES

Jaroslaw Sukiennik[1], Katarzyna Gobis[2], Izabela Korona-Glowniak[3], Andrzej Fruzinski[1], Andrzej Olczak[1], Malgorzata Szczesio[1]

[1] *Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland*
[2] *Department of Organic Chemistry, Medical University of Gdansk, M. Sklodowskiej-Curie 3a, 80-210 Gdansk, Poland*
[3] *Department of Pharmaceutical Microbiology, Medical University of Lublin Chodzki 1, 20-093 Lublin, Poland*

Hydrazine derivatives are widely used in pharmacy. An example of a natural hydrazine derivative is negamycin, which was isolated from the organism *Streptomyces purpeofuscus* and has promising antibacterial properties [1]. A commonly used hydrazine-based drug is hydralazine. It is used in the treatment of hypertension [2,3]. The presented compounds (Table 1, Figure 1) present an interesting study of the relationship between structure and properties inhibiting the growth of gram-positive bacteria.

Table 1. Properties of crystal structures.

No	a, b, c [Å]	α, β, γ [°]	Space group	R [%]
1	11.8632 (3), 8.1354 (3), 39.6798 (17)	91.282 (3)	*I*2/*a*	4.82
2	9.1368 (1), 7.0418 (1), 17.1112 (2)	94.817 (1)	$P2_1$	3.59
3	13.4179 (3), 15.5278 (3), 16.4385 (4)	86.1368 (17), 68.077 (2), 88.0176 (17)	*P*-1	6.51

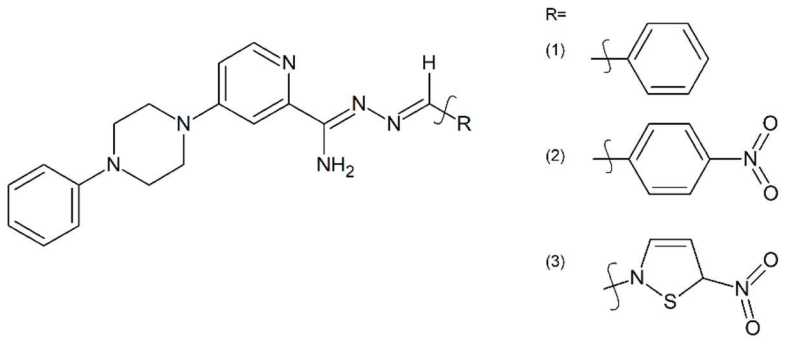


Fig. 1. Compound structures.

Literature

[1] A. Taguchi, S. Nishiguchi, M. Shiozuka, T. Nomoto, M. Ina, S. Nojima, R. Matsuda, Y. Nonomura, Y. Kiso, Y.Yamazaki, F. Yakushiji, Y. Hayashi, *ACS Med Chem Lett*, **3** (2012) 118–122.
[2] C. Arce, B. Segura-Pacheco, E. Perez-Cardenas, L. Taja-Chayeb, M. Candelaria, A. Dueñnas-Gonzalez, *J Transl Med*, **4** (2006) 10.
[3] R. Kirsten, K. Nelson, D. Kirsten, B. Heintz, *Clin Pharmacokinet*, **34** (1998) 457–482.

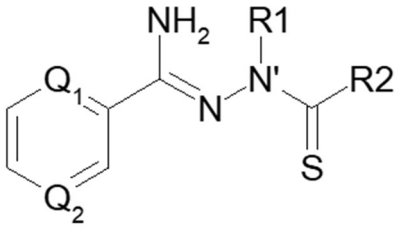
B-38

STRUKTURA A AKTYWNOŚĆ PRZECIWBAKTERYJNA POCHODNYCH IZONIAZYDU

Małgorzata Szczesio[1], Katarzyna Gobis[2], Izabela Korona Głowniak[3], Marcin Zaborowski[4], Andrzej Olczak[1]

[1] Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, Łódź
[2] Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Hallera 107, Gdańsk
[3] Instytut Mikrobiologii Farmaceutycznej, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Chodźki 1, Lublin
[4] Dziekanat, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 114, Łódź

Gruźlica jest chorobą wywoływaną przez bakterie *Mycobacterium tuberculosis* [1]. Na skutek uodparniania się prątków gruźlicy na stosowane leki obserwowane są jej odmiany m.in. gruźlicy wielolekoopornej. Dlatego istotne jest poszukiwanie nowych, aktywnych związków. Aktywność przeciwgruźliczą heterocyklicznych amidrazonów stwierdzono już w latach 50-tych ubiegłego wieku [1-2].



Pochodne amidrazonowe charakteryzują się dużą różnorodnością konformacyjną. Jednym z powodów tak dużej różnorodności jest możliwość tworzenia tautomerii. Wśród tej grupy znajdują się związki aktywne biologicznie. Badania aktywności związków przeciw bakteriom Gram-dodatnim wykazały, że badane związki oprócz wysokiej aktywności przeciwgruźliczej mogą wykazywać także dużą aktywność przeciw innym bakteriom. Związki, które nie wykazywały aktywności posiadają grupę metylową w pozycji R1. Natomiast w pozycji R2 dla aktywnych związków znajduje się atom azotu będący częścią pierścienia niearomatycznego.

Literatura

[1] H. Foks, C. Orlewska, M. Janowiec, *Acta Polon. Pharm.-Drug Res.*, **49** (1992) 47.
[2] M.G. Mamolo, L. Vio, E. Banfi, M. Cinco, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, **21** (1986) 467.

B-39

EXPLORING THE STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS IN MONO AND DOUBLE SCHIFF BASES: INSIGHTS FROM EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL STUDIES

Marcin Świątkowski

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

Schiff bases have emerged as a fascinating class of compounds due to their diverse properties and potential applications in various fields, including catalysis, sensing, and biological systems [1]. The versatility of Schiff bases arises from their structural variability, which allows for fine-tuning of their properties through rational design. Understanding the intricate relationship between the structural features and the resulting properties of Schiff bases is crucial for their targeted development and optimization [2].

Recent studies have highlighted the importance of investigating the structure-property relationships in both mono and double Schiff bases. Mono Schiff bases, containing one imine bond, offer unique opportunities for modulating the electronic and steric properties, leading to novel and enhanced functionalities [3]. On the other hand, double Schiff bases, with two imine bonds, provide a platform for studying the influence of increased conjugation and structural rigidity on the overall properties [4].

The current work presents a comprehensive study on the structure-property relationships of new mono and double Schiff bases. Particular emphasis will be placed on the fluorescence properties, as Schiff bases have shown great promise in various applications such as organic light-emitting diodes (OLEDs), bioimaging, and mechanochromic materials [5, 6]. Through a combination of experimental techniques and quantum mechanical calculations, the subtle interplay between the structural features and the fluorescence properties of these compounds was elucidated.

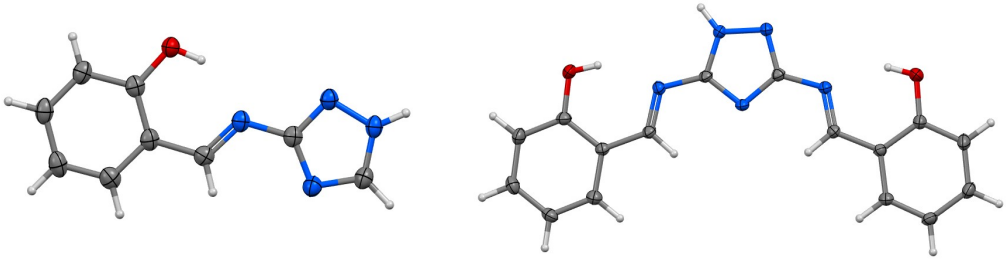


Fig. 1. Molecular structures of the studied mono and double Schiff bases.

References

[1] C. Boulechfar, H. Ferkous, A. Delimi, A. Djedouani, A. Kahlouche, A. Boublia, A.S. Darwish, T. Lemaoui, R. Verma, Y. Benguerba, *Inorg. Chem. Comm.*, **150** (2023) 110451.
[2] F.C. Klein, M. Vogt, V. Abetz, *Macromol. Mater. Eng.*, **309** (2024) 2300187.
[3] C.-G. Liu, Y.-Q. Qiu, S.-L. Sun, H. Chen, N. Li, Z.-M. Su, *Chem. Phys. Lett.*, **429** (2006) 570.
[4] R. Xu, B. Aotegen, Z. Zhong, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **67** (2018) 181.
[5] S.K.J. Lim, R. Rahamathullah, N.M. Sarih, W.M. Khairul, *J. Lumin.*, **201** (2018) 397.
[6] A.K. Satapathy, S.K. Behera, A. Yadav, L.N. Mahour, C.V. Yelamaggad, K.L. Sandhya, B. Sahoo, *J. Lumin.* **210** (2019) 371.

B-40

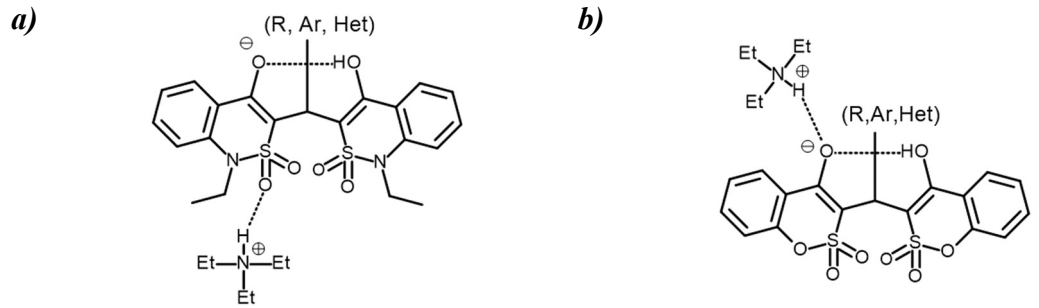
WPŁYW STRUKTURY ANIONU NA SIEĆ WIĄZAŃ WODOROWYCH ŁĄCZĄCYCH PRZECIWJONY W SOLACH ZŁOŻONYCH Z TRIETYLOAMINY I POCHODNYCH 2,2-DIOKSYDU 2,1-BENZOTIAZYNY I 1,2-BENZOKSATIINY

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

[1] *Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Rokietnicka 3, 60-806 Poznań*
[2] *National University of Pharmacy, 53 Pushkinska St., Kharkiv 61002, Ukraine*

Badane symetryczne bis-addukty, tj. bis(1-etylo-4-hydroksy-2,2-dioksydo-1*H*-2,1-benzotiazyn-3-ylo)(R,Ar,Het)metan i bis(4–hydroksy-2,2-dioksydo-2*H*-1,2-benzoxathiin-3-ylo)(R,Ar,Het)metan, ważne obiekty w badaniach farmakologicznych, występują w fazie ciekłej i stałej w postaci podwójnego tautomeru enolowego, co pozwala im uczestniczyć w tworzeniu oddziaływań kwas-zasada, związanych z przeniesieniem protonu na trietyloaminę z jednoczesnym utworzeniem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego typu O–H···O$^-$ pomiędzy nienaruszoną grupą OH a enolanowym atomem tlenu (O$^-$).

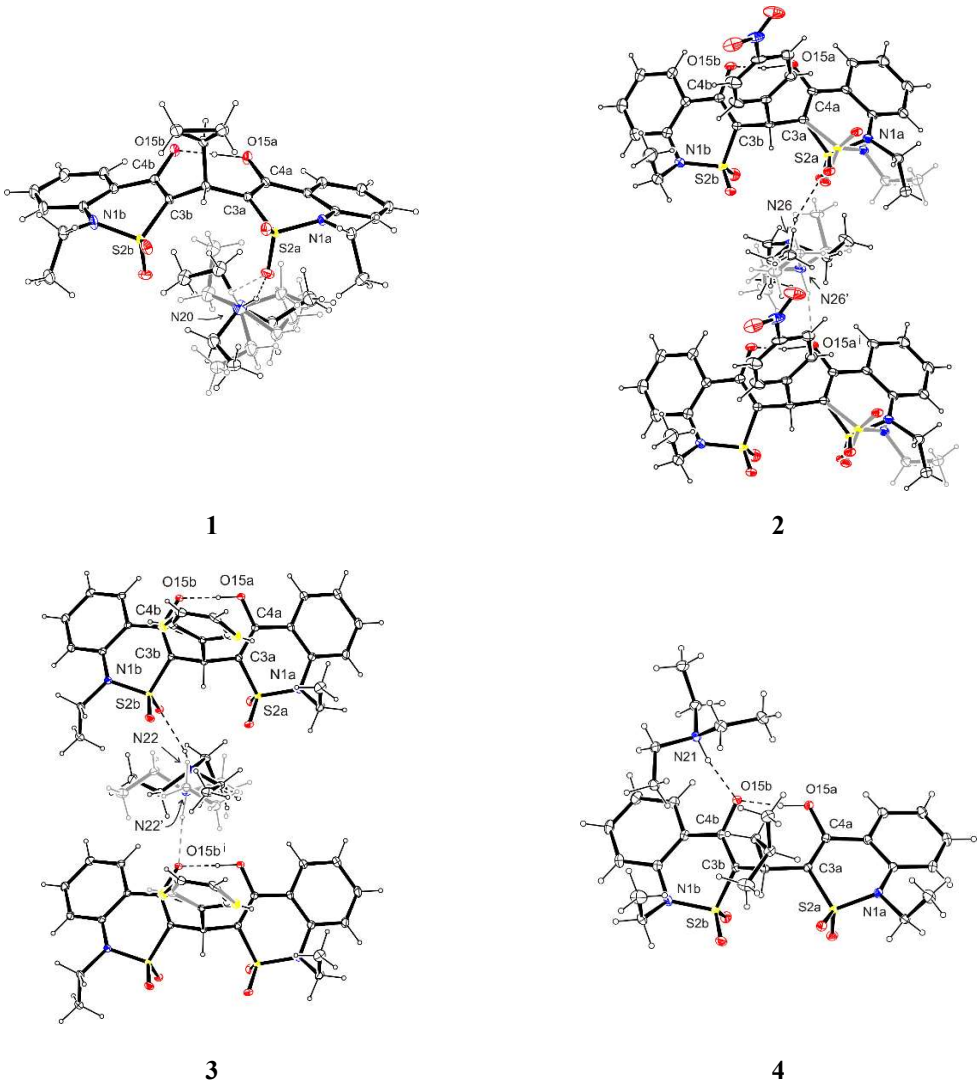
W naszej wcześniejszej publikacji [1] wykazano, że w sieci kryształu soli trietyloamoniowych zawierających w cząsteczkach anionu fragment 2,2-dioxydu 2,1-benzotiazyny, cząsteczki przeciwjonów (kationu i anionu) łączą się wiązaniami wodorowymi typu N–H···O, w których rolę akceptora protonu pełni atom O grupy sulfonylowej (Rys. 1a) należącej do fragmentu bicyklicznego, zawierającego grupę enolanową. Z kolei w sieci kryształu soli trietyloamoniowych zawierających w cząsteczkach anionu ugrupowanie 2,2-dioxydu 1,2-benzoksatiiny, przeciwjony łączą się wiązaniami wodorowymi typu N–H···O, w których rolę akceptora protonu pełni enolanowy atom O$^-$ (Rys. 1b).



Rys. 1. Wiązania wodorowe typu N–H···O w kryształach soli złożonych z trietyloaminy i pochodnych (a) 2,2-dioksydu 2,1-benzotiazyny i (b) 2,2-dioksydu 1,2-benzoksatiiny.

Nasze najnowsze badania koncentrowały się na wyjaśnieniu wzajemnego ułożenia cząsteczek kationu i anionu soli trietyloamoniowych 1-etylo-3-((1-etylo4-hydroksy2,2-dioksydo-1*H*-2,1-benzotiazyn-3-ylo)(cyklopropylo/4-nitrofenylo/tiofen-2-ylo/izobutylo)metylo)-2,2-dioksydo-1*H*-2,1-benzotiazyn-4-olanu w fazie krystalicznej. Analizę strukturalną przeprowadzono metodą rentgenograficzną.

Badania wykazały, że w trzech (**1**–**3**) z czterech kryształów (Rys. 2, zw. **1**–**3**) cząsteczki kationu trietyloamoniowego wykazują nieuporządkowanie. Stwierdzono ponadto, w krysztale **1** cząsteczka kationu obecna w dwóch alternatywnych położeniach tworzy zgodnie z oczekiwaniem wiązanie wodorowe typu N–H···O z atomem O grupy sulfonylowej. Natomiast w kryształach **2** i **3** alternatywne położenia kationu kierunkują wiązania wodorowe N–H···O na dwa możliwe akceptory protonu, tj. grupę sulfonylową oraz enolanowy atom O^-. W krysztale **4**, nie stwierdzono nieuporządkowania cząsteczki kationu trietyloamoniowego. Jego wyjątkowość polega na tym, iż stanowi przykład odstępstwa od reguły odnotowanej we wspomnianej publikacji [1] dotyczącej wiązania wodorowego łączącego przeciwjony (Rys. 2, zw. **4**).



1 **2**

3 **4**

Rys. 2. Obraz ORTEP soli trietyloamoniowych 1-etylo-3-((1-etylo4-hydroksy2,2-dioksydo-1*H*-2,1-benzotiazyn-3-ylo)(cyklopropylo/4-nitrofenylo/tiofen-2-ylo/izobutylo)metylo)-2,2-dioksydo-1*H*-2,1-benzotiazyn-4-olanu w fazie krystalicznej (1 – 4), przedstawiający przeciwjony łączące się wiązaniami wodorowymi typu N–H···O.

Literatura

[1] E. Wieczorek-Dziurla, A. Łapiński, A. Mizera, L. A. Shemchuk, D. A. Lega, B. Wicher, A. K. Gzella, *J. Mol. Struct.*, **1278** (2023) 134890.

B-41

KRYSTALOCHEMIA, BADANIA TERMICZNE I SPEKTROSKOPOWE NOWYCH KOKRYSZTAŁÓW GENISTEINY

Anna Zep[1]*, Arkadiusz Ciesielski[2], Anna Sadocha[2], Anna Rosa[1], Katarzyna Gibuła[1], Michał K. Cyrański[2], Marta Zezula[1]

[1] Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
[2] Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa
**e-mail: anna.zep@ichp.lukasiewicz.gov.pl*

Genisteina jest związkiem naturalnym pochodzenia roślinnego, wykazującym aktywność biologiczną. Ze względu na swoje właściwości przeciwutleniające, przeciwzapalne, przeciwnowotworowe i przeciwbakteryjne, wykazuje duży potencjał do zastosowań w różnych gałęziach medycyny. Jest uważana za obiecujący środek w leczeniu nowotworów, cukrzycy, otyłości i chorób genetycznych [1-3]. Niestety zastosowanie genisteiny uwarunkowane jest również jej rozpuszczalnością i biodostępnością. Ze względu na słabą rozpuszczalność oraz niską przenikalność [4] substancja ta zaliczana jest do II klasy, w oparciu o system klasyfikacji biofarmaceutycznej BCS [5], co w konsekwencji generuje problemy z opracowaniem skutecznych leków, preparatów farmaceutycznych oraz suplementów diety.

Celem przeprowadzonych badań było otrzymanie nowych form krystalicznych genisteiny wykazujących zwiększoną rozpuszczalność. Przedstawione zostaną wyniki badań strukturalnych (SC-XRD, PXRD), termicznych (DSC, TGA) oraz spektroskopowych (FTIR, FT-Raman) kokryształów genisteiny z 3,4-lutydyną, 3,5-lutydyną oraz 2,5-lutydyną. Kokryształ z 3,4-lutydyną krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej *P*-1, kokryształ z 3,5-lutydyną krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$, natomiast kokryształ z 2,5-lutydyną krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej *Pbca.* W niezależnej części komórki elementarnej kokryształu z 3,4-lutydyną oraz 3,5-lutydyną znajdują się dwie cząsteczki lutydyny oraz jedna cząsteczka genisteiny. Dla kokryształu z 2,5-lutydyną niezależna część komórki zawiera jedną cząsteczkę genisteiny i jedną cząsteczkę lutydyny.

Literatura

[1] V. Mukund, D. Mukund, V. Sharma, M. Mannarapu, A. Alam, *Crit Rev. Oncol Hematol*, **119** (2017) 13−22.
[2] P. Lopez, M. Sanchez, C. Perez-Cruz, L. A.Velazquez-Villegas, T. Syeda, M. Aguilar-Lopez, A. K. Rocha-Viggiano, M. Del Carmen Silva-Lucero, I. Torre-Villalvazo, L. G. Noriega, N. Torres, A. R. Tovar, *Mol. Nutr. Food Res.*, **62** (2018) No. 1800313.
[3] S. M. Mirahmadi, A. Shahmohammadi, A. M. Rousta, M. R. Azadi, J. Fahanik-Babaei, T. Baluchnejadmojarad; M. Roghani, *Cytokine*, **104** (2018) 151−159.
[4] J.-G. Wu, G. Juan, Y.-P. Zhang, Y. Yue, X.-Y. Zhang, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **55**(11) (2010) 5286–5288.
[5] ICH M9 guideline on biopharmaceutics classification system-based biowaivers, EMA/CHMP/ICH/493213/2018, 10 February 2020.

B-42

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF MORPHOLINE-CONTAINING 5-ARYLIDENEIMIDAZOLONES

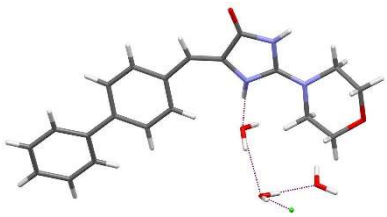
Ewa Żesławska[1], Wojciech Nitek[2], Aneta Kaczor[3], Jadwiga Handzlik[3]

[1] *Institute of Biology and Earth Sciences, University of the National Education Commission, Podchorążych 2, 30-084 Kraków*
[2] *Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków*
[3] *Jagiellonian University Medical College, Department of Technology and Biotechnology of Drugs, Medyczna 9, 30-688 Kraków*

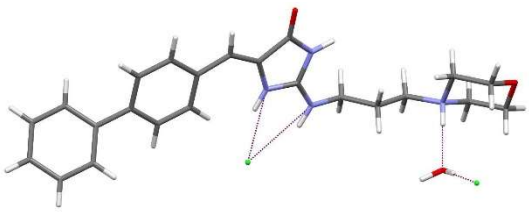
Nowadays, multidrug resistance (MDR) is a global problem in the treatment of various diseases such as cancer, bacterial, fungal and parasitic infections. In the search for an effective strategy to overcome antimicrobial resistance, a series of morpholine-containing 5-arylideneimidazolones was synthesized and examined in biological assays [1]. In contrast to the direct morpholine-substituted imidazolone (**1**), some arylidene-imidazolones with N-propyl spacer displayed antibiotic "adjuvants" action either in Gram-positive or Gram-negative bacterial pathogens.

In order to insight into their structural properties, we have performed the crystal structure analysis for three representatives, namely (Z)-5-(biphen-4-ylmethylene)-2-morpholino-3*H*-imidazol-4(5*H*)-one hydrochloride (**1**), (Z)-5-(biphen-4-ylmethylene)-2-amino-(3-morpholinopropyl)-imidazol-4(*5H*)-one dihydrochloride (**2**) and (Z)-5-(4-fluorobenzylidene)-2-amino-(3-morpholinopropyl)-imidazol-4(*5H*)-one dihydrochloride (**3**).

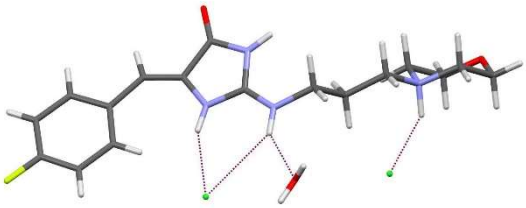
1



2



3



All presented compounds are protonated and crystallize as hydrochlorides together with water molecules which are engaged in intermolecular hydrogen bonds. We have analyzed the influence of the location of the morpholine ring and the type of 5-arylideneimidazol-4-one moiety on the geometry of molecules and intermolecular interactions.

References

[1] A. Kaczor, K. Witek *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, **22** (2021) 2062.

B-43

SYNTHESIS AND STRUCTURAL ANALYSIS OF ACRIDINE AND 2,4-DIHYDROXYBENZALDEHYDE CRYSTALS: A NEW POTENTIAL OPTO-FARMACEUTICAL MATERIAL?

Patryk Nowak, **Artur Sikorski**

Department of Chemistry, University of Gdansk, 63 Wita Stwosza St., 80-308 Gdansk

For many years, the demand for innovative nonlinear optical (NLO) materials has been increasing due to their broad applications in optoelectronics and photonics [1-5]. Organic NLO crystals, in particular, have demonstrated significant advantages over inorganic ones, including easier synthesis, superior crystal production, electro-optic modulation, better optical bistability and nonlinearity as well as various design possibilities [6-8]. These advantages, in general, position organic NLO materials as the preferred choice for next-generation optical and photonic devices.

Acridines are a heterocyclic group of compounds classified as Active Pharmaceutical Ingredients (APIs) with a broad spectrum of activity, including anticancer, antiviral, antimicrobial, and other therapeutic effects [9,10]. The ability of acridines to intercalate into DNA, along with the acceptor/donor properties of the endocyclic nitrogen atom, are the main factors determining their potential therapeutic properties [11]. Notably, acridines readily create π-conjugated systems, which are crucial for strong intramolecular charge transfer in potential nonlinear optical (NLO) crystals [12]. On the other hand, many studies have shown that dihydroxybenzaldehydes exhibit interesting properties as antioxidants, antifungals, and anti-inflammatories [13,14]. Due to their ability to form strong intermolecular heterosynthons with APIs, dihydroxybenzaldehydes can be regarded as good coformers to form stable multicomponent crystals with interesting properties.

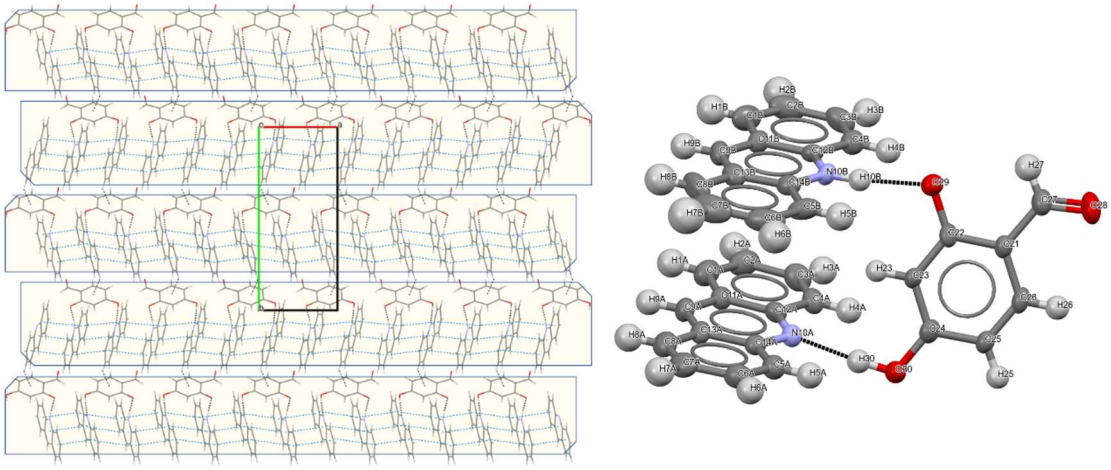


Fig. 1. Left: Crystal packing of obtained compound viewed along the *c*-axis (hydrogen bonds are represented by black dashed lines, whereas π···π interactions by blue dotted lines), Right: Molecular structure with the atom-labelling scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 25% probability level.

In this study, extending our recent work on multicomponent crystals derived from acridine and selected hydroxybenzaldehydes [15], we synthesized, grew, and thoroughly characterized high-quality crystals, using 2,4-dihydroxybenzaldehyde as a coformer due to its potential ability to geometrically attach two acridine molecules. The obtained crystals crystallize in a non-centrosymmetric $P2_1$ space group and feature a π-conjugated system, which is imperative for potential NLO properties.

In this context, these studies are crucial for exploring the potential applications of acridine-based crystals in medicine and nonlinear optics, further solidifying their potential role in new drug development and advancing technologies.

This research was funded by: Research of Young Scientists grant (BMN) no. 539-T080-B144-24 (University of Gdańsk) and DS/530-8228-D738-24 (University of Gdańsk).

Literature

[1] A. Abudurusuli, J. Li, S. Pan, *Dalton Trans.*, **50** (2021) 3155–3160.
[2] D.F. Eaton, *Science*, **253** (1991) 281–287.
[3] E.M. Breitung, C.F. Shu, R.J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(6) (2000) 1154–1160.
[4] I.P. Ivanov, X. Li, P.R. Dolan, M. Gu, *Opt. Lett.*, **38**(8) (2013) 1358–1360.
[5] S. Yamashita, *J. Lightwave Technol.*, **30**(4) (2011) 427–447.
[6] Z. Yang, S. Aravazhi, A. Schneider, P. Seiler, P. Gunter, *Adv. Funct. Mater.*, **15** (2005) 1072–1076.
[7] J. Badan, R. Hierle, A. Perigaud, P. Vidakovic, *A.P.*, **1** (1986) 297–356.
[8] Y. Yang, X. Zhang, Z. Hu, Y. Wu, *Crystals*, **13** (2023) 144.
[9] P. Belmont, J. Bosson, T. Godet, M. Tiano, *Anti-Cancer Agents Med. Chem.*, **7**(2) (2007) 139–169.
[10] M. Wainwright, *J. Antimicrob. Chemother.*, **47**(1) (2001) 1–13.
[11] L.S. Lerman, *J. Mol. Biol.*, **3**(1) (1961) 18-IN14.
[12] R. Mahmood, M.R.S.A. Janjua, S. Jamil, *J. Cluster Sci.*, **28** (2017) 3175–3183.
[13] H-J. Jung, Y-S. Song, C-J. Lim, E-H. Park, *Biomol. Ther.*, **17**(3), (2009) 263–269.
[14] N. Chanthaset, H. Ajiro, M. Akashi, C. Choochottiros, *Polymer Bulletin.*, **75** (2018) 115.
[15] P. Nowak, A. Sikorski, *RSC Adv.*, **13** (2023) 20105–20112.

B-44

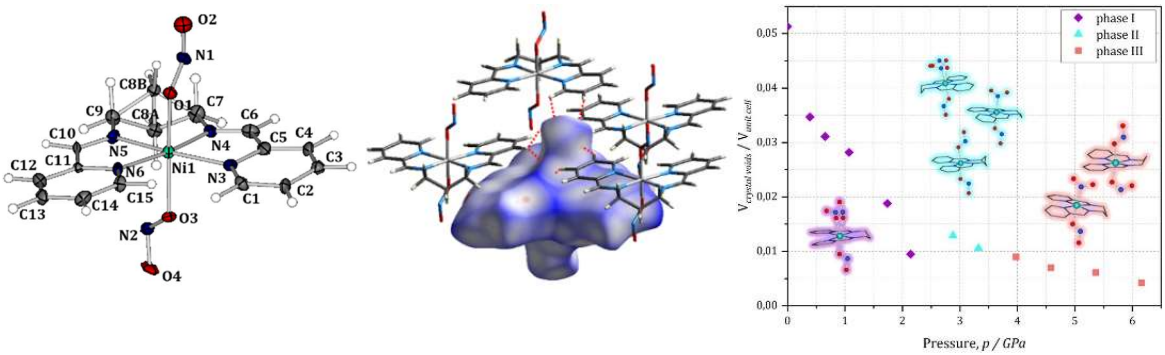
INSIGHTS INTO ROLE OF NON-COVALENT INTERACTIONS IN ACHIEVING PRESSURE-INDUCED LINKAGE ISOMERISM OF NITRITE LIGAND

Kinga Potempa[1], Damian Paliwoda[2], Katarzyna N. Jarzembska[1], Adam Krówczyński[1], Patryk Borowski[1], Michael Hanfland[3], Radosław Kamiński[1]

[1] Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland
[2] European Spallation Source Partikelgatan 2, 224 84 Lund, Sweden
[3] European Synchrotron Radiation Facility, 71 avenue Martyrs, 38043 Grenoble, France

The ability to adapt the crystalline structure to various conditions underpins the stimuli-responsive properties of materials. Such systems often undergo solid-state reactions such as linkage isomerism. While it was shown in numerous studies that small inorganic moieties, such as NO_2, exhibit ability to change the way of bonding to metal centre in response to external stimuli like temperature[1], or electromagnetic radiation[2], the initiation of such structural transformations via high pressure (HP) remains largely unexplored[3].

Here, we present a nickel nitrite complex (Fig. 1*a*) that exhibits an unconventional binding mode of the nitrite ligand in the solid state. Although the *exo*-nitrito isomeric form is not energetically favoured as an isolated molecule, in the case of the studied system it is well-stabilised thanks to intermolecular interactions in the crystal structure, including aromatic interaction and hydrogen bonding. Hirshfeld surface analysis depicted in Fig. 1*b* reveals a compact crystal packing driven by π···π interactions between aromatic fragments of ancillary ligands. In consequence, each nitrite ligand is compelled into narrow space where it forms numerous hydrogen bonds, stabilizing the *exo*-nitrito bonding mode. Multi-temperature studies highlight the importance of these interactions. Along with the elevated temperature the interatomic interactions weaken which enables some residual isomerisation (~7%) of the nitrite group towards its more energetically preferred *endo*-nitrito configuration.



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

Fig. 1. (*a*) Molecular structure of Ni-diONO derived from X-ray diffraction collected at 100 K. Atomic thermal motion is represented as ellipsoids at 50% probability. (*b*) Hirshfeld surface generated for Ni-diONO mapped with d norm, visualising intermolecular interactions responsible for stabilisation of *exo*-nitrito conformation for each nitrate ligand. (c) Relationship between the applied pressure and $V_{crystal\ voids}$ / $V_{unit\ cell}$ ratio.

In addition, following our previous computational study [4] the optimal unit cell hosting the *exo*-nitrito isomer is usually elongated *ca.* along the nitrite group, suggesting its greater susceptibility to mechanical stimuli in this case. Indeed, the unit cell was mainly affected along the dimension parallel to the NO_2 fragment according to multi-temperature analysis and HP data. HP crystallographic measurements indicate pressure-induced changes in the nitrite ligand's binding mode, accompanied by two phase transitions (Fig.1*c*) and piezochromic effect. This study sheds light on the interplay between non-covalent interactions and external stimuli in driving novel solid-state transformations, offering insights into the design of responsive materials with tailored functionalities.

Literature

[1] I. R. Laskar, D. Das, G. Mostafa, T. H. Lu, T. C. Keng, J. C. Wang, A. Ghosh, N. R. Chaudhuri, *New J. Chem.*, **25** (2001) 764–768.
[2] M. R. Warren, T. L. Easun, S. K. Brayshaw, R. J. Deeth, M. W. George, P. R. Raithby, *Chem. Eur. J.,* **20**(18) (2014) 5468–5477.
[3] B. A. Zakharov, A. S. Marchuk, E. V. Boldyreva, *CrystEngComm,* **17** (2015) 8812–8816.
[4] K. Potempa, K. A. Deresz, J. Jankowska, K. N. Jarzembska, A. Krówczyński, A. Mikhailov, D. Schaniel, R. Kamiński, *Chem. Eur. J.*, **29** (2023) e202302629.

Acknowledgements: The SONATA BIS grant (No.2020/38/E/ST4/00400) from the National Science Centre is acknowledge for financial support, WCSS grant No.285 for computational resources and European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) for provision of synchrotron radiation facilities

B-45

HOST-GUEST ASSEMBLIES OF *P*-SULFONATOCALIX[*N*]ARENES WITH BENZAMIDINES: SOLUTION VERSUS SLURRY CRYSTALLIZATION

Kateryna Kravets[1], Laura Contini[2], Fabrizia Grepioni[2], Oksana Danylyuk[1]

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

[2] *Department of Chemistry "Giacomo Ciamician", University of Bologna, Via Selmi 2, 40126, Bologna, Italy*

The binding ability of water-soluble *p*-sulfonatocalix[*n*]arenes to various guest molecules in solution and the solid state has been extensively studied. These calixarenes possess hydrophobic and hydrophilic binding sites for guest molecules due to their internal surfaces and sulfonate groups. Their three-dimensional, flexible, and electron-rich cavities allow them to interact non-covalently with a wide range of biomolecules, making them promising for drug delivery applications [1]. However, there is a lack of information on their crystalline complexation with benzamidines.

Benzamidines, a basic class of water-soluble amidines, are reversible competitive inhibitors of serine proteases, like trypsin, and trypsin-like enzymes. Given the prevalence of the benzamidine group in pharmaceuticals, it is intriguing to explore how it interacts with *p*-sulfonatocalix[*n*]arenes under different conditions.

To investigate the formation of supramolecular host-guest complexes, *p*-sulfonatocalix[4]arene and *p*-sulfonatocalix[6]arene were successfully co-crystallized with benzamidine, methylbenzamidine, hydroxybenzamidine, and aminobenzamidine from a water and water/ethanol binary mixture. The crystallization conditions, particularly solvent type and time influenced the formation of different structures of calixarene-benzamidine complexes. For instance, the crystallization resulted in the C4S-benzamidine-sodium coordination complex. In its structure, the sodium cation coordinated with the upper and lower rim of the calixarene molecule. In addition, over time, the new crystals with a different host-guest stoichiometry were formed from the same vial. In the structure of this crystal occurred the deprotonation of one of the phenol groups of the macrocyclic host.

Furthermore, we examined how the crystallization method affected the formation of the host-guest assemblies and changes in the crystal structure. We applied the water "slurry" method to check the possibility of the formation of the new complexes and compared it with the structures obtained by the simple solution crystallization. The impact of various conditions on the diversity of *p*-sulfonatocalix[*n*]arene-benzamidine complexes will be further discussed.

Literature

[1] E. B. Noruzi et al., *European Journal of Medicinal Chemistry*, **15** (2020) 112121.

This work was supported by the Polish National Science Center, grant Preludium Bis 1 no. 2019/35/O/ST4/01865. The 4-month internship at the Molecular Engineering Group in Bologna was funded by the Polish National Agency for Academic Exchanges (NAWA), under agreement no. PPN/STA/2021/1/00073/U/DRAFT/00001.

B-46

RECENT DEVELOPMENTS IN HIGH PRESSURE TRANSESTERIFICATION AND ESTERIFICATION WITH SIMPLE ALCOHOLS

Paweł Lewkowicz, **Szymon Sobczak**

Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University,
Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznan, Poland

Esters are groups of compounds commonly known for their pleasant smells, that especially give them large range of uses in production of perfumes and in food industry. In typical laboratory conditions, esters are mostly obtained through Fisher's esterification and acid-catalyzed transesterification, both of which require strong acids with dehydrating properties, usually H_2SO_4.

A few years ago, a direct method for obtaining esters of fatty acids with methanol at its supercritical point was reported[1]. However, the mechanism behind this reaction, as well as the supercritical conditions of high temperature (523 K–673 K) and high pressure (10–25 MPa), at which this reaction occurs make it extremely energy intensive and difficult to control.

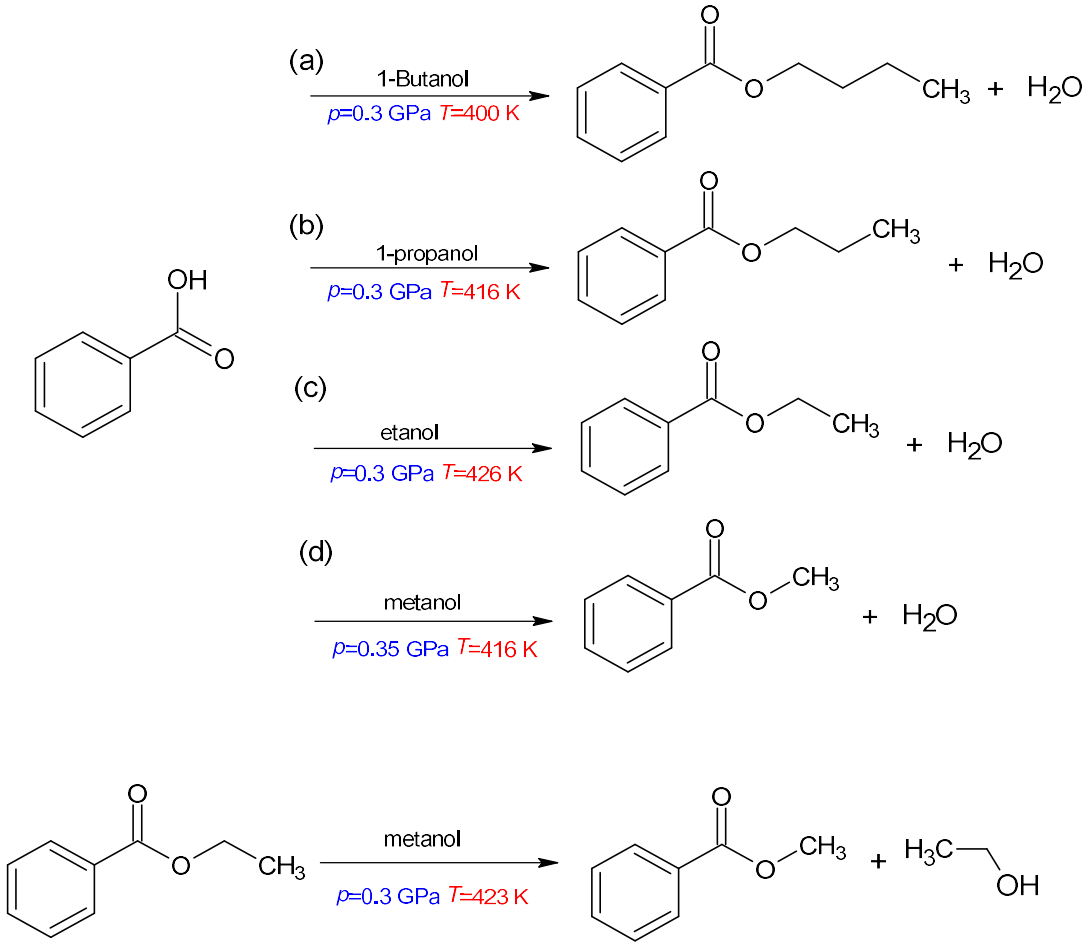


Fig. 1. High-pressure reactions of benzoic acid with (a) 1-butanol, (b) 1-propanol, (c) ethanol, (d) methanol and high-pressure reaction of ethyl benzoate with methanol.

B-46

Here, we introduce a novel approach to the esterification reaction with different alcohols under moderate pressure and temperature conditions. Using the example of esterification of benzoic acid with simple *n*-alcohols, such as methanol, ethanol, propanol, butanol in a diamond anvil cell (DAC)[2], we present a unique one-pot method for obtaining respective esters with full conversion without any additional chemical reagents. The reactions occurred at acid concentrations of 30-35% by weight, 0.3-0.35 GPa, and were heated only to 403-416 K. The use of the DAC and high yield of reaction allowed for the isochoric recrystallization of the obtained esters into a single-crystals, which were investigated by X-ray diffraction. Moreover, our successful attempts to conduct transesterification reactions at high pressure demonstrate that applying high pressure in esterification reactions can significantly increase yield[3], reduce it duration, and lower the overall process costs, all while ensuring environmental safety as the reaction is confined within the DAC.

References

[1] Z. Khan, F. Javed, Z. Shamair, A. Hafeez, T. Fazal, A. Aslam, W.B. Zimmerman, F. Rehman, *J. Ind. Eng. Chem.*, **103** (2021) 80–101.

[2] A. Katrusiak, *Acta Crystallogr. Sect. B*, **75** (2019) 918–926.

[3] S. Sobczak, P. Ratajczak, A. Katrusiak, Squeezing Out the Catalysts: A Sustainable Approach to Disulfide Bond Exchange in Aryl Disulfides, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **9**(20) (2021) 7171–7178.

B-47

HIGH-PRESSURE INSIGHTS INTO SOLVENT-SOLUTE INTERACTIONS

Szymon Sobczak, Andrzej Katrusiak

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Molecular interactions formed between solute and solvent can profoundly affect the optical spectra of solutions, altering the position, intensity, and shape of absorption and emission bands. Solvatochromic dyes, which are particularly sensitive to the physicochemical nature of the surrounding medium, manifest a strong, visible changes in their solution colour.[1] This phenomenon, known as solvatochromism, not only provides a visual representation of dye-solvent interactions, including hydrogen bonds, dipole-dipole, and van der Waals interactions but also offers deep insights into the electronic structure of the dye.

In this study, we employ high-pressure in-situ crystallization and high-pressure UV-vis spectroscopy to investigate the structure-property relationships of solvatochromic effects in the simplest pyridinium N-betaine dye (Figure 1), 4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolate, thereafter referred to as ET(1).[2] Our comprehensive examination of ET(1) in various solvent environments—methanol, ethanol, and acetone—under high pressure, reveals a close correlation between solvatochromism and solvatomorphism. We demonstrate that ET(1) preferentially crystallizes in the form of solvates, with the crystal colour reflecting that of the solutions. The observed piezosolvatochromic effects may be associated to the intricate interplay between solvent polarity, hydrogen bonding, molecular conformation, and crystal packing.[3]

This work not only advances our understanding of the solvatochromism process but also highlights the correlation between crystal structure and solute-solvent interactions, marking a significant step towards the practical application of solvatochromic compounds in materials science and nonlinear optoelectronics.

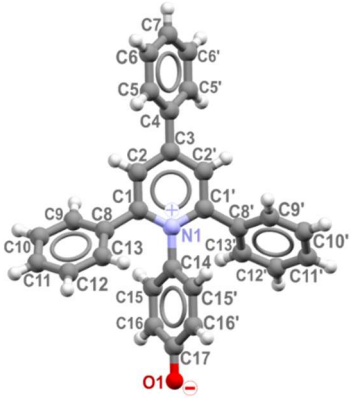


Fig. 1. Zwitterion of 4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)-phenolate, ET(1), investigated at high-pressure.

Bibiliography

[1] C. Reichardt, T. Welton, (2010) Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry Wiley.
[2] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **661** (1963) 1–37.
[3] S. Sobczak, A. Katrusiak, *IUCrJ*, **11** (2024).

B-48

STRUCTURAL AND ELECTRONIC BEHAVIOR OF RHODIUM β-DIKETONE COMPLEXES UNDER HIGH PRESSURE

Patryk Borowski[1], Damian Paliwoda[2], Carla Pretorius[3], Alice Brink[3], Andreas Roodt[3], Radosław Kamiński[1], Katarzyna N. Jarzembska[1]

[1] Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland
[2] European Spallation Source, Partikelgatan 2, 224 84 Lund, Sweden
[3] University of the Free State, Nelson Mandela Drive, 9300 Bloemfontein, South Africa

This study reports high-pressure synchrotron X-ray diffraction analyses of two model [Rh^I(β-diketone)$(CO)_2$ with variations: a CN-substituted acetylacetonato fragment (CNacac) and a diphenyl modification (dbm) (Fig.1). These complexes were extensively investigated both structurally and computationally, and compared with the parent [Rh(acac)(CO)2] compound. In the solid state, all systems exhibit effective dz^2 metal-metal interactions, forming structural column motifs.

(a) (b)

Fig. 1. Schematic representation of the studied Rh(I) complexes, (a) **Rh-dbm** and (b) **Rh-CNacac**.

The primary aim of the study was to thoroughly investigate high-pressure impact on metallophilic Rh···Rh interactions propagating in the examined crystal structures and further the effect of the observed structural changes on spectroscopic properties of the rhodium(I) organometallic compounds. The high-pressure synchrotron X-ray diffraction experiments showed that all cell dimensions decrease with the pressure increase with most significant percentage changes observed along the direction of the Rh···Rh columns. Thus, the metallophilic interactions are most notably affected by the increased pressure. The crystals were stable up to 3.31 GPa and 10 GPa for Rh-CNacac and Rh-dbm, respectively. In the case of Rh-dbm, both Rh···Rh distances reached about 2.95 Å at 10 GPa, while for Rh-CNacac a corresponding value of 2.94 Å was already achieved at 3.31 GPa.

The authors thank the SONATA BIS grant (2020/38/E/ST4/00400) of the National Science Centre in Poland for financial support. The Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (grant No. 285) is gratefully acknowledged for providing computational facilities. The access to ESRF was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education (decision No. DIR/WK/2016/19).

B-49

UNDERSTANDING THE HUGE NEGATIVE THERMAL EXPANSION OF 1,3-DIACETYLPYRENE

Aleksandra Zwolenik, Anna Makal

Biological and Chemical Research Centre, Faculty of Chemistry, University of Warsaw

1,3-diacetylpyrene is a model organic compound containing a large aromatic system. It is typical for this type of compounds to form strong intermolecular π-stacking interactions. In most cases, they are responsible for the physical properties of such a material. Various changes in these physical properties under the influence of external factors such as pressure or temperature can also be associated with changes in the geometry of such interactions.

In addition to π-stacking interactions, in the structure of 1,3-diacetylopyrene, there is also a network of C-H...O interactions between carbon and hydrogen atoms from the aromatic system and carbonyl oxygen from the adjacent molecule. However, these interactions are characterized by a very low energy, about -10 kJ/mol, which is 7 times less than the energy of π-stacking interactions in this structure [1]. Although they seem negligible, they play a very important role in understanding the mechanisms of abnormal behaviour of this compound, namely its negative linear thermal expansion, which means that in one direction the structure shrinks with increased temperature rather than expands. The obtained values of expansion coefficient in temperature range of 270-330 K are among the largest for organic compounds [2], so this matter was in need to through description. Careful examination of residual density maps showed very subtle effect near oxygen atoms, that could be relatively described by anharmonic atomic displacement [3]. This effect strongly increased with temperature and extinct with applied pressure. The link between the main direction of anharmonic displacement and C-H…O interactions allowed proposing of the mechanism of negative thermal expansion, similar to the one described by Cliffe and Goodwin [4].

Literature

[1] A. Zwolenik, D. Tchoń, A. Makal, *IUCrJ*, **11** (2024), https://doi.org/10.1107/S2052252524003634.
[2] A. D Bond, *Acta Cryst. B*, **77** (2021) 357–364.
[3] W. Kuhs, *AUST J PHYS.,* **41** (1988) 369–382.
[4] M. J. Cliffe, A.L. Goodwin, *J. Appl. Cryst.*, **45** (2012) 1321–1329.

B-50

THERMAL EXPANSION OF $Ni_3V_2O_8$ AND ITS ANISOTROPY IN THE HIGH TEMPERATURE RANGE 299-1323 K

Fiza Aziz[1], Roman Minikayev[1], Christine Martin[2], Wojciech Paszkowicz[1]

[1] *Instytut Fizyki, Polish Academy of Sciences, ul. Lotników 32/46. 02-668 Warsaw*
[2] *Laboratorie CHRISMAT, Normandie Université, Caen, 14050, France*

Metal orthovanadates with general formula ($A_3V_2O_8$ where A is divalent metal-ion like Mg, Mn, Co, Ni and Zn) are important due to their potential applications in energy storage devices and as a photocatalyst [1-2]. $Ni_3V_2O_8$ is a member of metal orthovanadate family that crystallize into orthorhombic crystal structure having *Cmca* space group (Z=4). Coordination polyhedrons A^{+2}, V^{-5} are octahedrons and tetrahedron formed by oxygen atoms, respectively [3-5]. Thermal behavior of only $Zn_3V_2O_8$ was studied by Tabero et al. [6]. In this work we study the crystal structure of Nickel orthovanadate ($Ni_3V_2O_8$) at high temperature range using X-ray powder diffraction method and Rietveld technique and gain insight into structural features that may be useful in understanding physical properties of such material. The refined lattice parameters of $Ni_3V_2O_8$ sample at room temperature (299 K) are *a=5.93413*(4) Å, *b=11.38373*(7)Å, *c=8.23859*(6) Å. The room temperature structural data match well (are highly consistent) with those reported earlier by powder and single crystal diffraction. The lattice parameters variation for the whole temperature range are 1.5 % for *a*, 0.9% for *b* and 1.1% for *c*. There will no phase transition observed at high temperature in case of $Ni_3V_2O_8$. We calculated coefficient of thermal expansion (TEC) using the lattice parameters over the whole temperature range. The average thermal expansion coefficient shows expansion anisotropy, with a larger expansivity in the *a*-direction. We also notice a variation in Ni-O and V-O bonds with temperature. The variation in Ni-O bond is about one order higher in magnitude than that of V-O bond, evidencing the high rigidity of V-O bonds. Moreover, we analyze the unit cell size variations with rising effective ionic volume of divalent A ion in the $A_3B_2O_8$ family (A= Ni, Mg, Zn, Co, Mn (experimental data) and also A = Cu, Cd (theoretical data), B = V or As).

Literature

[1] A. Gopal and C. Calvo, *Nature*, **238** (1972) 37.
[2] G. Renaudin et al., *Materials* (Basel), **10** (2017) 1–22.
[3] M. Zhang et al., *J. Mater. Chem.*, **22** (2012) 21686–21694.
[4] A. Benarafa et al., *Appl. Catal. A Gen.*, **196** (2000) 25–35.
[5] E. E. Jay et al., *J. Solid State Chem.*, **183** (2010) 2261–2267.
[6] P. Tabero, M. Bosacka, M. Kurzawa, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **65** (2001) 865–869.

B-51

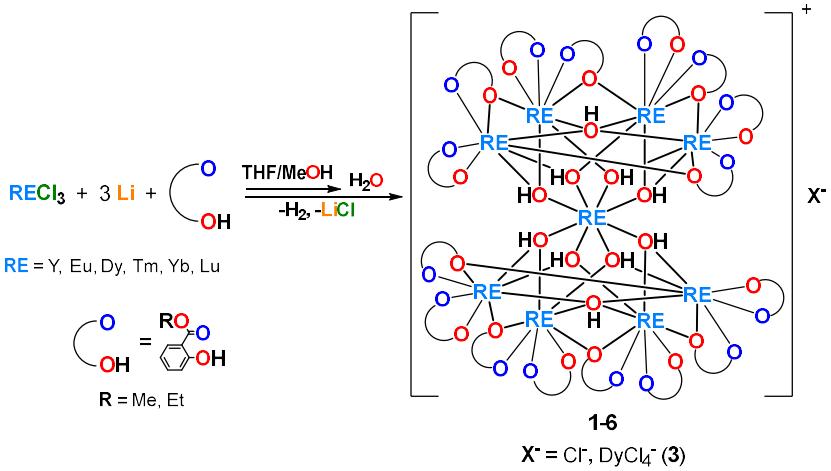
BADANIA STRUKTURALNE DZIEWIĘCIORDZENIOWYCH HYDROKSO KLASTRÓW METALI ZIEM RZADKICH

Adrian Kowaliński, **Rafał Petrus**

Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław

W ciągu ostatnich kilku lat duże zainteresowanie w chemii koordynacyjnej wzbudzają molekularne klastry metali ziem rzadkich (*ang.* MCAs, molecular cluster aggregates), ze względu na interesującą chemię strukturalną oraz szeroki zakres zastosowań praktycznych m.in. jako materiałów magnetycznych [1], elementów systemów chłodniczych [2], czujników i sond luminescencyjnych [3] lub katalizatorów w syntezie organicznej [4]. Od niedawna związki te są również rozpatrywane jako wysoce wydajne materiały optyczne nowej generacji, które posiadają właściwości fizykochemiczne charakterystyczne zarówno dla nanocząstek (*ang.* NPs, nanoparticles) jak i związków kompleksowych.

Powszechną metodą syntezy wielordzeniowych kompleksów metali ziem rzadkich jest kontrolowana hydroliza prostych soli REX_3 (dla X = NO_3^-, ClO_4^-) w obecności pomocniczych ligandów organicznych w warunkach kontrolowanego pH. W reakcjach tych struktura powstających kompleksów jest ściśle uzależniona od rodzaju użytego rozpuszczalnika, jonu RE^{III} lub liganda organicznego. Istotny wpływ na agregację związków wywiera również obecność anionowych templatów takich jak Cl^-, NO_3^-, ClO_4^- czy CO_3^{2-}.



Rys. 1. Synteza $[RE_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8(sal\text{-}R)_{16}]X$.

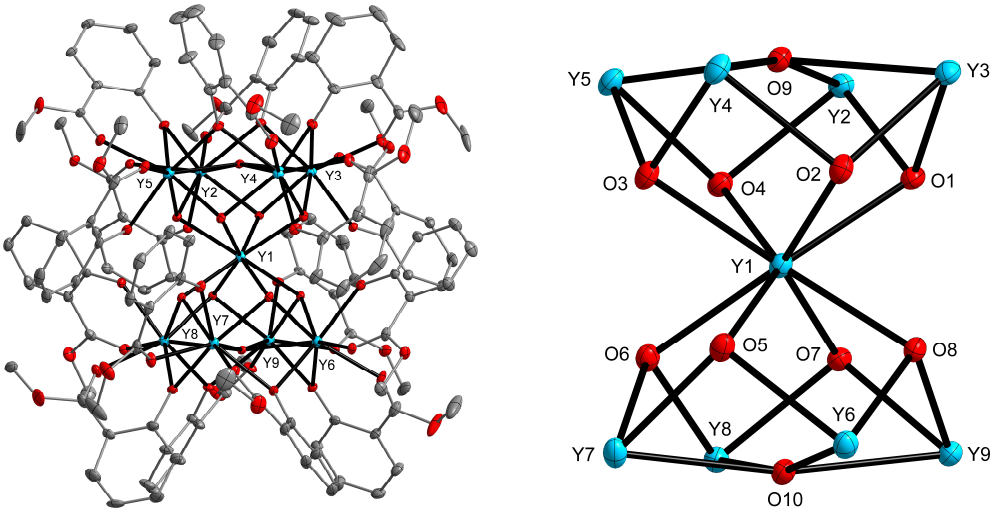
W ramach realizacji prac eksperymentalnych opracowaną efektywną metodę syntezy dziewięciordzeniowych związków $[RE_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8(sal\text{-}R)_{16}]X$ (RE = Y (46%), Eu (57%), Dy (64%), Tm (58%), Yb (75%), Lu (43%); X^- = Cl^- lub $DyCl_4^-$ (dla Dy); oraz R = Me lub Et) w bezpośredniej reakcji chlorków metali ziem rzadkich $RECl_3$ z $[Li_6(sal\text{-}Me)_6]$ [5] lub $[Zn_4(sal\text{-}Me)_8]$ [6] w mieszaninie $THF/ROH/H_2O$ (dla R = Me, Et). Otrzymano w ten sposób serię izostrukturalnych związków, w których dziewięć jonów RE^{III} połączonych przez dwa mostkowe ligandy μ_4-OH oraz osiem μ_3-OH tworzy motyw klepsydry $\{RE_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8\}^{17+}$, do

którego koordynuje 16 anionów aromatycznych sal-R budujących kation $[RE_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8(sal\text{-}R)_{16}]^+$ (*Rysunek 1.*).

Ze względu na wykorzystanie mieszaniny MeOH/EtOH do krystalizacji **1-6**, obserwowano częściową (dla Y) lub całkowitą (dla Dy) transestryfikację liganda salicylanu metylu (*Rysunek 2*).

Rdzeń centralny w związkach **1-6** tworzony jest przez dwie piramidy $\{RE_5\}$, posiadające wspólny wierzchołek w atomie RE1, które skręcone są względem siebie o ok. 45°. Peryferyjne atomy metali (RE2-RE9) przyjmują geometrię podwójnie powiększonego pryzmatu trygonalnego podczas gdy centralny atom RE1 otoczony ośmioma donorowymi atomami tlenu (μ_3-OH) przyjmuje geometrię antypryzmatu kwadratowego.

Przeprowadzona analiza metrycznych parametrów odstępstwa (*S*) geometrii wielościanów koordynacyjnych względem geometrii brył modelowych (z ang. Continuous Shape Measures) ujawniła występowanie nieznacznej deformacji geometrii koordynacyjnej wokół atomów RE1 (*S*(SAPR) = 0.025 – 0.067) w **1-6**. Tożsame parametry wyznaczone dla atomów RE2-RE9 ujawniły występowanie poważniejszych odkształceń geometrycznych wielościanów w związkach **1-6** (1.842 – 2.411 dla **1**, 1.774 – 2.421 dla **2**, 1.735 – 2.617 dla **3**, 1.792 – 2.295 dla **4**, 1.497 – 2.475 dla **5**, 1.721 – 2.470 dla **6**).



Rys. 2. Struktura $[Y_9(\mu_4\text{-}OH)_2(\mu_3\text{-}OH)_8(sal\text{-}R)_{16}]Cl$ (dla R = Me (0.38, Et(0.62).

Warto podkreślić, że otrzymane związki **4** i **6** są pierwszymi dziewięciordzeniowymi związkami Tm^{III} lub Lu^{III}. Podczas gdy związek **4** jest pierwszym przykładem kompleksu Lu^{III} o nuklearności większej niż 5.

Literatura

[1] J. W. Sharples, Y. Z. Zheng, F. Tuna, E. J. McInnes, D. Collison, *Chem. Comm.*, **47** (2011) 7650.
[2] M. Yao, L. Cai, X. Deng, W. Zhang, S. Liu, X. Cai, *New J. Chem.*, **42** (2018) 17652.
[3] X. Li, Y. Wang, J. Xie, X. Yin, M. A. Silver, Y. Cai, H. Zhang, L. Chen, G. Bian, J. Diwu, Z. Chai, S. Wang, *Inorg. Chem.*, **57** (2018) 8714.
[4] Z. Pan, Z. Weng, X. Kong, L. Long, L. Zheng, *Coord. Chem. Rev.*, **457** (2022) 214419.
[5] R. Petrus, P. Fałat, P. Sobota, *Dalton Trans.*, **49** (2020) 866.
[6] R. Petrus, P. Sobota, *Dalton Trans.*, **42** (2013) 13838.

B-52

ANALIZA DEFEKTÓW STRUKTURALNYCH W MONOKRYSTALICZNYCH ODLEWACH Z NADSTOPU NIKLU

Robert Paszkowski[1], Sławomir Kołodziej[1], Kamil Gancarczyk[2]

[1] Instytut Inżynierii Materiałowej, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów
[2] Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego, Politechnika Rzeszowska, ul. W. Pola 2, 35 959 Rzeszów

Nadstopy niklu wyróżniają się wyjątkowymi właściwościami mechanicznymi podczas pracy w ekstremalnie wysokich temperaturach oraz odpornością na zużycie w agresywnych środowiskach [1]. Ze względu na te cechy, znajdują one zastosowanie w przemyśle lotniczym i energetycznym, m.in. w produkcji łopatek silników lotniczych i turbin gazowych.

Materiałem użytym do badań były cienkościenne próbki pozyskane z zamków łopatek lotniczych wykonanych z monokrystalicznego stopu niklu CMSX-4, otrzymanego przez technikę kierunkowej krystalizacji w Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej.

Zastosowanie topografii rentgenowskiej przy wykorzystaniu mikroogniskowego źródła rentgenowskiego umożliwiło rejestrację dwuwymiarowego rozkładu defektów, w szczególności granic niskokątowych, oraz orientacji struktury dendrytycznej powstającej w procesie krystalizacji. Dodatkowo, strukturę dendrytyczną zbadano za pomocą dedykowanego dyfraktometru firmy Freiberg Instruments EFG-Berlin [2]. Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono także przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego, co pozwoliło na analizę morfologii obszarów dendrytycznych i międzydendrytycznych.

Metoda anihilacji pozytonów została wykorzystana do analizy rozkładu defektów w obszarach zidentyfikowanych za pomocą topografii rentgenowskiej, co umożliwiło identyfikację wakansów i ich skupisk. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że wykorzystanie mikroskopii elektronowej, metod rentgenowskich oraz anihilacji pozytonów umożliwia wszechstronną ocenę i charakteryzację defektów w obszarze zamka, który bezpośrednio sąsiaduje z selektorem, z którego defekty są dziedziczone do pozostałych fragmentów łopatki.

Dalsze badania mogą przyczynić się do optymalizacji procesu wytwarzania łopatek z nadstopów niklu poprzez redukcję defektów powstałych w trakcie wzrostu dendrytów. Ta optymalizacja może prowadzić do poprawy wytrzymałości i trwałości łopatek, co jest kluczowe dla ich skutecznego funkcjonowania w wymagających warunkach pracy silników lotniczych i turbin gazowych. Rozwój technologii produkcji i badań nadstopów niklu może w rezultacie przynieść lepsze parametry techniczne i wydłużyć żywotność komponentów wykonanych z tych materiałów.

Literatura

[1] R.C. Reed, The Superalloys: Fundamentals and Applications, Cambridge Univ. Press, UK (2006)
[2] A. Onyszko, J. Sieniawski, W. Bogdanowicz, H. Berger, *Sol. St. Phen.*, **177** (2013) 203–204.

B-53

COMPOSITIONAL VARIABILITY AND STRUCTURAL PROPERTIES OF COPPER MANGANESE OXIDE

Jolanta Darul, Paweł Piszora

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

Copper manganese oxides are compounds with interesting physical and catalytic properties. One of the proposed applications is their use as an environmentally material for the reduction of heavy metals, e.g. $CuMn_2O_4$@ZrO_2 nanocomposites were applied for the visible-light-driven reduction of Cr(VI) [1]. Moreover, $CuMn_2O_4$ is used to produce composite chemiresistive gas sensors, so-called e-noses [2]. The usefulness of copper-manganese spinels and related (multi-phase) $Cu_xMn_{3-x}O_4$ materials as catalysts in many industrially important processes is also well known [3].

Preparation methods influence the composition, structural and catalytic properties of various $Cu_xMn_{3-x}O_4$ catalysts with different Cu/Mn ratios. In the $Cu_xMn_{3-x}O_4$ spinel structure, Cu(I) and Mn(II) strongly favor tetrahedral sites, while Cu(II) and Mn(IV) favor octahedral sites. Mn(III) ions can migrate between spinel sites A (tetrahedral) and B (octahedral), in any proportion.

The physical and catalytic properties of copper manganese oxides result mainly from the presence in their structure of two Jahn-Teller ions Mn^{3+} (elongated polyhedra) and Cu^{2+} (elongation or shortening). In such a complicated system it is difficult to predict the crystallographic structure of the compound, which changes both with the Cu/(Cu+Mn) ratio and the synthesis temperature.

In this work, we focus on tuning the structural properties of $CuMn_2O_4$ by changing the chemical composition in the range of $0.3300 < (Cu/Cu+Mn) < 0.3467$. Structural analysis of copper manganese oxides was performed using the Rietveld method and the GSAS software.

Literature

[1] M. R. Alotaibi, *Appl. Nanosci.*, **13** (2023) 5579–5588.
[2] M. Kodu, R. Pärna, T. Avarmaa, I. Renge, J. Kozlova, T. Kahro, R. Jaaniso, *Chemosensors*, **11**(8) (2023) 460.
[3] L. Kótai, V. M. Petruševski, L. Bereczki, K. A. Béres, *Catalysts*, **13**(1) (2023) 129.

B-54

ANALIZA SKŁADU ŚWIEŻYCH I ZUŻYTYCH ZIMNYCH OGNI METODAMI PXRD & ICP-OES W ASPEKCIE BEZPIECZNEGO ICH UŻYTKOWANIA

Albert Berent, Andrzej Żarczyński, Waldemar Maniukiewicz, Jakub Kubicki, Wojciech Wolf, Małgorzata I. Szynkowska-Jóźwik

Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-543 Łódź

Zimne ognie są powszechnie używane podczas różnorodnych uroczystości, takich jak urodziny, rocznice, Nowy Rok czy wesela, ze względu na swoje efektowne i widowiskowe właściwości. Znane są od wieków, ale wciąż cieszą się niesłabnącą popularnością [1-4].

Celem badań była szczegółowa analiza składu chemicznego w zakresie metali oraz ocena bezpieczeństwa użytkowania zimnych ogni dostępnych na rynku polskim. Badania wykonano na pięciu - średnich próbach świeżych zimnych ogni i pięciu - średnich próbach spalonych, pochodzących od różnych producentów, m.in. metodą dyfraktometrii proszkowej (PXRD). Do analiz składu fazowego stosowano dyfraktometr polikrystaliczny X`PERT PRO MPD firmy PANanalytical, ze źródłem promieniowania CuKα uzyskiwanego w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Ocenę składu fazowego badanych prób wykonano przy pomocy programu X`Pert High Score (ver. 4.9) oraz bazy standardów proszkowych ICDD PDF2 (ver. 2020). Analizy zawartości metali w próbach świeżych i spalonych zimnych ogni wykonano metodą atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES), po uprzednim roztworzeniu ich w wodzie królewskiej.

W ramach realizacji pracy, zbadano skład fazowy zimnych ogni, jak i produktów ich spalania, a także pierwiastkowy w zakresie zawartości metali. Analizy te pozwoliły na identyfikację ich głównych składników oraz potencjalnych domieszek. Wyniki badań wskazują, że podstawowymi składnikami wszystkich analizowanych świeżych próbek zimnych ogni były azotan baru i żelazo. Dodatkowo, w różnych proporcjach, wykryto obecność pierwiastków, jak glin, wapń, sód, potas, bor, a nawet węgiel w formie grafitu. W zużytych zimnych ogniach stwierdzono obecność, m.in. glinianu baru ($BaAl_2O_4$). Badania wykazały, że rodzaje składników nie zależą od producenta. Skład świeżych jak i zużytych zimnych ogni okazał się bowiem dość zbliżony.

Jednym z kluczowych aspektów badań była ocena potencjalnych zagrożeń związanych z użytkowaniem zimnych ogni. Obecność znacznych ilości szkodliwego pierwiastka, jakim jest bar, budzi obawy dotyczące zdrowia użytkowników. Bar jest wysoce szkodliwy dla ludzi i zwierząt, a jego występowanie w zimnych ogniach może nieść ryzyko zatrucia w przypadku wdychania zawierającego go dymu lub nieostrożności podczas kontaktu ze świeżymi produktami, a także z resztkami po ich spaleniu [2-6]. Minimalna doustna dawka śmiertelna baru dla człowieka wynosi około 10 mg/kg dla chlorku baru i około 60 mg/kg dla węglanu baru [2-4]. Należy pamiętać, że produkty spalania zimnych ogni mogą prowadzić także do lokalnego zanieczyszczenia środowiska. Bardzo ważnym aspektem - którego dotąd nie rozpatrywano jest utylizacja odpadów, czyli pozostałości po wykorzystanych zimnych ogniach. Sugerujemy, aby punkty sprzedaży, a także organizatorzy pokazów zimnych

ogni i fajerwerków, prowadzili selektywną zbiórkę odpadów powstających przy ich wykorzystaniu, aby nie powodować zanieczyszczania środowiska pozostałościami zawierającymi toksyczny bar. Koszty tej zbiórki mogłaby pokrywać opłata kaucyjna na poziomie kilkunastu procent ceny produktu, tj. zimnych ogni i fajerwerków zawarta w ich cenie, zwracana dostawcom odpadów zawierających związki baru.

Literatura

[1] W. Witkowski, A. Maranda, L. Szymańczyk, W. Żmuda, *Chemik*, **66**(1) (2012) 64–72.
[2] A. Sapota, M. Skrzypińska-Gawrysiak, *Podst. Met. Oceny Środ. Pracy*, **1**(47) (2006) 39–64.
[3] B. Kukfisz, J. Rakus, R. Piec, *Mat. Wysokoenerget.*, **11**(2) (2019) 123–132.
[4] J. Biegańska, *Ekol. Tech.*, **3** (2003) 78–82.
[5] C. H. Johnson, V. J. Van Tassel, *Ann. Emerg. Med.*, **20** (1991) 1138–1143.
[6] J.C. Pennington, M. J. Brannon, *Thermochim. Acta*, **384** (2002) 163–172.

B-55

NOWE APROKSYMANTY MAGNETYCZNYCH FAZ KWAZIKRYSTALICZNYCH KRYSTALIZUJĄCE W UKŁADZIE JEDNOSKOŚNYM (C2/m)

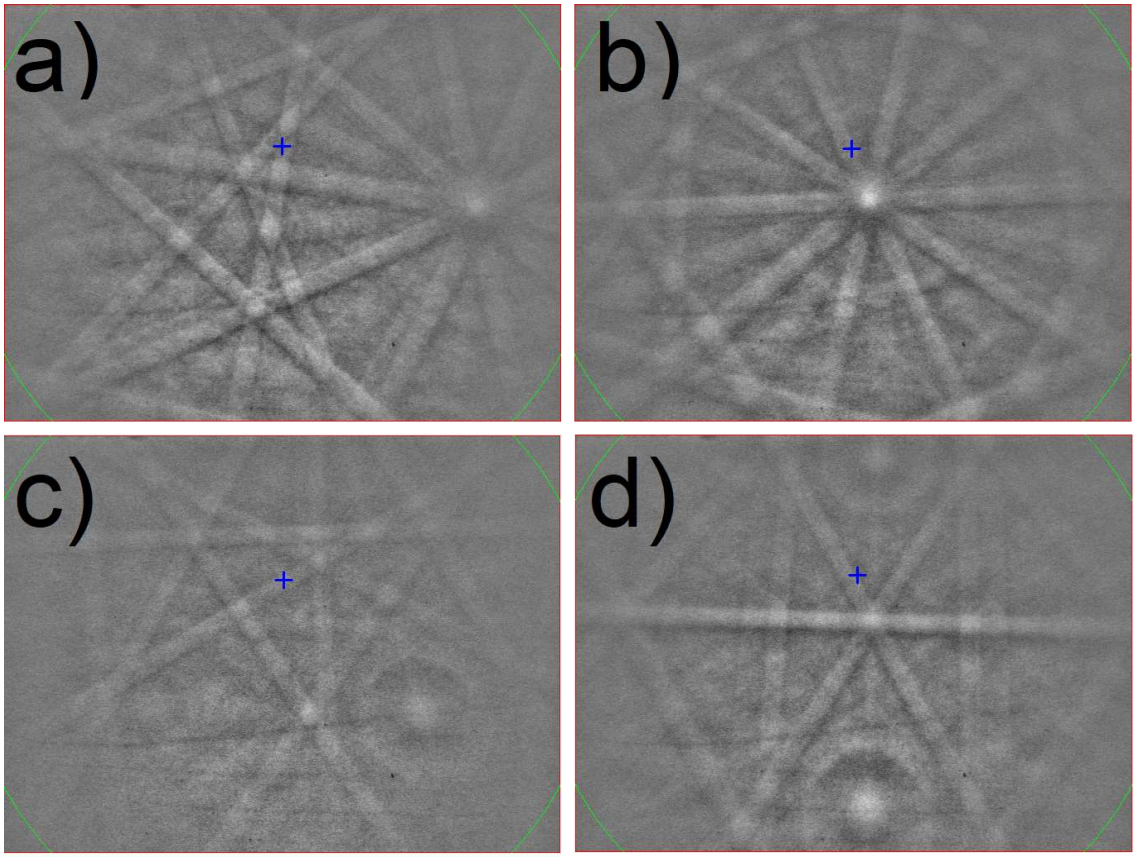
Piotr J. Bardziński[1,2,3], Marek Weselski[2], Paul D. Asimow[3], Jinping Hu[3]

[1] Faculty of Fundamental Problems of Technology, Wrocław University of Science and Technology,Wrocław, Poland
[2] Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Wrocław, Poland
[3] Division of Geological and Planetary Sciences, Caltech, Pasadena, USA

Kwazikryształy, charakteryzujące się brakiem symetrii translacyjnej i zdolnością do wykazywania zakazanych symetrii obrotowych w skali makroskopowej, zwykle są otoczone w przestrzeni składów przez ich krystaliczne odpowiedniki znane jako aproksymanty. Aproksymanty te mogą zawierać podobne klastery atomowe do kwazikryształu, prezentujące zakazaną symetrię obrotową na poziomie atomowym, lecz znajdujące się wewnątrz komórki elementarnej kryształu o dużych wartościach stałych sieciowych, zazwyczaj powyżej 14 Angstremów. Materiały o takiej konfiguracji mogą wykazywać potencjalnie interesujące właściwości fizyczne, takie jak egzotyczny porządek magnetyczny czy nietypowy transport elektronowy [1]. Steurer [2] wykazał, że jednoskośna siec krystaliczna może być powiązana z dekagonalnym kwazikryształem poprzez relację grupa-podgrupa. W wielu pracach literaturowych zidentyfikowano fazy międzymetaliczne, które krystalizują w grupie przestrzennej C2/m z nominalną stechiometrią Al13TM4 lub Al76.5TM23.5, gdzie TM oznacza jeden lub więcej metali przejściowych. Związki uznawane za aproksymanty quazikryształu o tej strukturze obejmują: Al81.4Cr3.3Fe15.3 [3], Al76.5Ru23.5, Al76.5Ru20.0Ni3.5 i Al76.5Ru17.6Ni5.9 [4].

W niniejszej pracy opisujemy wyniki krystalizacji topnikowej (flux growth) kryształów o morfologii płytkowej o składzie: Al76Fe23, Al74.2Fe21.5Cu4.3, Al70Fe27Cu3 i Al64Fe24Cu9Si9, krystalizujących w układzie jednoskośnym. Nasza procedura eksperymentalna obejmuje odwirowanie, dekantację oraz użycie tygli korundowych w układzie Canfielda utrzymywanych powyżej temperatury topnienia fluksu glinowego, a następnie hartowanie w wodzie o temperaturze pokojowej. Każda z syntetyzowanych stechiometrii reprezentuje różne warunki początkowe procesu krystalizacji topnikowej. Obecność faz zgodnych ze stechiometrią hodowanych monokryształów została potwierdzona za pomocą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii i długości falii w szybko zestalanych i równowagowych stopach wielofazowych. Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) wskazuje na obecność osi dziesięciokrotnej, charakterystycznej dla dekagonalnej fazy kwazikrystalicznej, w fazach stopów szybko zestalanych. Jednak monokrystaliczna dyfrakcja rentgenowska wykazała, że odpowiadające monokryształy zawsze krystalizują w grupie przestrzennej C2/m. W związku z tym monokryształy hodowane uzyskane metoda topnikową są aproksymantami dodekaedrycznych kwazikryształów uzyskanych na drodze szybkiego zestalania wlewków stopów stechiometrycznych. Ta obserwacja może sugerować, że faza dekagonalna jest metastabilna i przechodzi przez przejście kwazikryształ–aproksymant w trakcie procesu krystalizacji topnikowej lub też etapu dekantacji. W przeciwieństwie do tego zauważyliśmy, że paramagnetyczna faza

aproksymantowa, Al71Fe9Cu20, ulega przemianie podczas obróbki cieplnej, tworząc pozornie stabilną fazę dekagonalną Al70.5Fe24.0Cu5.5, w której zaobserwowano słabe właściwości ferrimagnetyczne w temperaturze pokojowej.



Rys. 1. Typowy wzór dyfrakcji elektronów (EBSP) dla monokryształów oraz próbek wielofazowych poddanych wygrzewaniu; o różnej orientacji ziaren, przedstawiający zakazaną oś 10-krotną (a,b) dekagonalnego QC oraz płaszczyznę zwierciadlaną (d); środek wzoru jest oznaczony niebieskim krzyżykiem.

Bibliografia

[1] Goldman, A. I., Magnetism in icosahedral quasicrystals: current status and open questions. *Science and technology of advanced materials*, **15**(4) (2014) 044801.

[2] Steurer, W., Twenty years of structure research on quasicrystals. Part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals *Z. Kristallogr*., **219** (2004) 391–446.

[3] Demange, V., Ghanbaja, J., Beeli, C., Machizaud, F., Dubois, J. M., Study of decagonal approximant and γ-brass-type compounds in Al–Cr–Fe thin films. *Journal of materials research*, **19**(8) (2004) 2285–2297.

[4] Murao, R., Genba, M., Sugiyama, K., Sun, W., The Structure of an Al-Ni-Ru Monoclinic Phase Al13(Ru, Ni)4. *Materials transactions*, **52**(7) (2011) 1344–1348.

NARODOWE CENTRUM NAUKI

Opisane badania zostały sfinansowane przez Narodowe Centrum Nauki (NCN) w ramach grantu badawczego nr 2020/36/C/ST5/00007.

B-56

THE DISTRIBUTION OF THE LATTICE PARAMETER AND ANGULAR COMPONENTS OF PRIMARY CRYSTAL ORIENTATION IN SINGLE-CRYSTALLINE TURBINE BLADES

Jacek Krawczyk*, Włodzimierz Bogdanowicz

Institute of Materials Engineering, Faculty of Science and Technology, University of Silesia in Katowice, 75 Pułku Piechoty 1a St., 41-500 Chorzów, Poland
**e-mail: jacek.krawczyk@us.edu.pl*

Turbine engines for aerospace applications are among the most complicated mechanical assemblies. The engines must operate at exceptionally high temperatures to meet increasing performance and economical standards. The blades are exposed to temperatures close to the melting point of the raw material. To prevent overheating, they are cooled internally by air that circulates through complex passages within the blades. However, the intricate design of these passages allows for the creation of different types of crystal defects during directional crystallization.

Nowadays, turbine blades are most often manufactured using superalloys based on cobalt or nickel, e.g., the commercial superalloy CMSX-4®. The CMSX-4® superalloy is characterized by high mechanical strength, phase stability, and oxidation resistance, especially at high temperatures. The blades made of CMSX-4® are characterized by high phase stability, homogeneity of dendritic microstructure, and resistance to high-temperature corrosion and creep.

Tested single-crystalline cored turbine blades made of CMSX-4® superalloy were obtained by directional crystallization using the Bridgman technique. The withdrawal rate was 3 mm/min. The primary dendrites formed during crystallization were grown along the preferred crystal orientation of [001]-type, which should parallel the blade's withdrawal direction and the vertical blade axis Z.

The influence of the blade geometry on lattice parameter distribution and the angular components distribution of the dendrites' primary orientation was analyzed based on changes at two levels of alterations in the shape of the blade cross-section – the level of the root chamfer and the level of root–airfoil connection. Near both levels, the change in the angular components appears simultaneously. For the section far from the continuer extension, the changes of components that describe the rotation of the [001] direction about the blade axis are generally greater, indicating the dendrites' higher rotation than their tilting during growth. In the areas of root over which the airfoil was not located and which were close to the cooling bores, the bends of the dendrites and changes in the lattice parameter were much greater than the changes in regions of the root distanced from the bores. Near the levels at which significant changes in the angular components occurred, there were local changes in the lattice parameter ranging from 0.002 Å to 0.006 Å. Increasing the distance from the continuer extension may be one reason for the increase in the changes and value of the angle that describes the deviation of the [001]-type direction from the main axis of the blade.

References

[1] J. Krawczyk, W. Bogdanowicz, J. Sieniawski, *Materials*, **16**(1) (2023) 112.
[2] J. Krawczyk, W. Bogdanowicz, J. Sieniawski, *Materials*, **16**(13) (2023) 4892.

B-57

WPŁYW DEFICYTÓW TLENOWYCH NA STRUKTURĘ KRYSTALICZNĄ STAŁYCH NOŚNIKÓW TLENU O STRUKTURZE TYPU PEROWSKITU

Rafał Łysowski*, Ewelina Ksepko*

Politechnika Wrocławska
Katedra Inżynierii i Technologii Procesów Chemicznych
ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław
**e-mail: rafal.lysowski@pwr.edu.pl, ewelina.ksepko@pwr.edu.pl*

Perowskity są materiałami o wzorze ogólnym ABX_3 i strukturze analogicznej do minerału o tej samej nazwie ($CaTiO_3$). W strukturze perowskitu, kation centralny (A) jest otoczony czterema oktaedrami anionów (X) w centrum których znajduje się kation (B). Z uwagi na łatwości w tworzeniu nowych związków oraz modyfikację składu istniejących, perowskity są obecnie szeroko badanymi materiałami do potencjalnych zastosowań w elektronice (jako np. elektrody, kondensatory lub kropki kwantowe) oraz energetyce (głównie ogniwa słoneczne).

Niektóre z perowskitów są zdolne do tworzenia deficytów tlenowych w sieci krystalicznej, w odpowiedzi na zmianę ciśnienia parcjalnego tlenu w atmosferze, oraz na zmianę temperatury otoczenia. Wówczas taki materiał będzie związkiem niestechiometrycznym, o wzorze ogólnym $ABO_{3-\delta}$. Ze względu na tą zdolność oraz związaną z nią możliwość transportu anionów poprzez zdefektowaną sieć krystaliczną, tego typu materiały mogą znaleźć zastosowanie jako np. membrany do transportu tlenu oraz stałe nośniki tlenu w procesie spalania w chemicznej pętli tlenkowej (ang. Chemical Looping Combustion).

W przedstawionych badaniach, przeprowadzono analizę zmian struktury krystalicznej perowskitu, otrzymanego na bazie żelaza i strontu, w reakcji na pojawianie się deficytów tlenowych w sieci krystalicznej. Ilość wprowadzonych deficytów tlenowych oszacowano za pomocą aparatury termograwimetrycznej (TGA), obserwując zmiany masy perowskitu w funkcji temperatury procesu. Analizę struktury krystalicznej przeprowadzono za pomocą proszkowej dyfraktometrii rentgenowskiej oraz metody Rietvelda z wykorzystaniem programu FullProf.

Podziękowanie: Praca została sfinansowana w ramach projektu NCN nr 2020/37/B/ST5/01259.

B-58

THE INFLUENCE OF WAVE FUNCTION'S BASIS SET ON THE FIT OF MULTIPOLE MODEL TO WAVE FUNCTION

Vladislav Ignatev, Paulina Dominiak

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

The Multipolar Atom Types from Theory and Statistical clustering (*MATTS*) databank [1, 2] is an advanced tool which applies Transferable Aspherical Atom Model (*TAAM*) [3] for crystal structures refinement. Such a method helps to describe the asphericity of atomic electron densities and helps to interpret diffraction data better than refinement approaches based on spherical atoms approximation.

The generation of MATTS data can be briefly described as follows: calculation of wave functions of experimental geometries of the molecules, generation of structure factors by analytical Fourier transform of wave functions and multipole refinement of generated structure factors. The features of the wave function used in our approach have a significant impact on resulting multipole model. That is why in this study we decided to investigate, how the wave function's basis set size will influence the charge density quality of multipole model fitted to wave function.

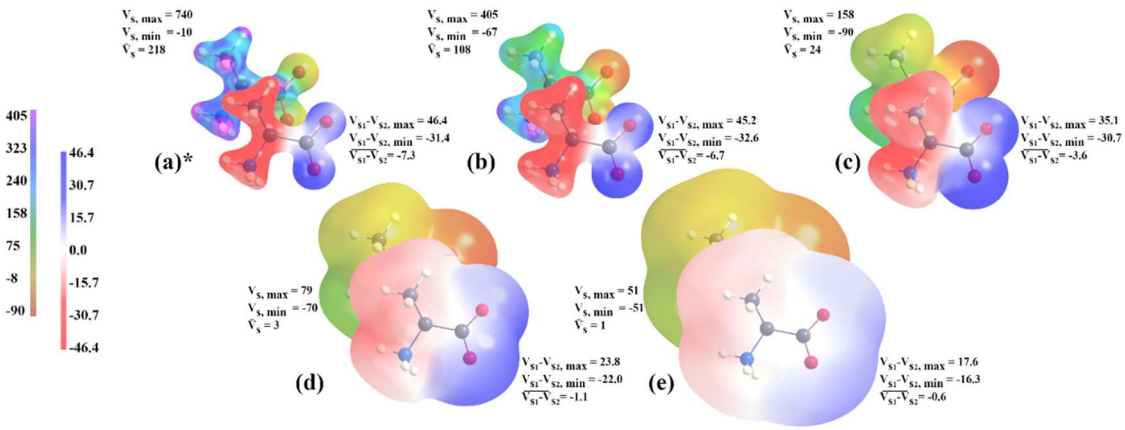


Fig. 1. Iso-density surfaces of L-alanine with reference electrostatic potential (**background**) and with difference between reference electrostatic potential and electrostatic potential of multipole model based on Def2TZVP basis set mapped on it (**foreground**) (iso-density surfaces values: **a** – 0.1 a.u., **b** – 0.05 a.u., **c** – 0.01 a.u., **d** – 0.001 a.u., **e** – 0.0001 a.u.; electrostatic potential values are given in kcal/mol; $\mathbf{V_{s,max}}$, $\mathbf{V_{s,min}}$ and $\mathbf{\bar{V}_s}$ denote maximum, minimum and average electrostatic potential values on a given surface; *for 0.1 a.u. surface positive electrostatic potential values are truncated to 405 kcal/mol).

We examined a number of basis sets from different families (6-31G**, Def2SVP, Def2TZVP, cc-pVDZ-PP/cc-pVDZ, cc-pVTZ-PP/cc-pVTZ and UGBS1P) within the B3LYP DFT functional framework. In order to evaluate the multipole's model charge density quality, we compared resulting multipole model and wave function based on UGBS1P basis set (the reference) using charge density related parameters. For this purpose, we used correlation between electrostatic potentials, atomic electron populations, electrostatic potential values averaged over molecular surfaces and crystallographic R-factors as parameters for comparison.

The results of the study show that switching from double-zeta to higher-zeta basis sets within our approach has a positive impact on multipole model's charge density.

Literature

[1] P. M. Rybicka, et. al., *J. Chem. Inf. Model.*, **62**(16) (2022) 3766–3783. doi:10.1021/acs.jcim.2c00145
[2] K.K. Jha, et al., *Journal of Chemical Information and Modeling*, **62**(16) (2022) 3752-3765. doi:10.1021/acs.jcim.2c00144
[3] J. M. Bąk, et al., *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, **67**(2) (2011) 141–153. doi:10.1107/s0108767310049731

This research was funded by National Science Centre, Poland 2020/39/I/ST4/02904. Also, we acknowledge PLGrid (HPC Centers: ACK Cyfronet AGH, WCSS) for providing computer facilities and support within computational grant no. PLG/2023/016287.

B-59

QUARTER CENTURY OF THE STATISTICAL METHOD IN CRYSTALLOGRAPHY

Janusz Wolny, Radosław Strzałka, Ireneusz Bugański, Joanna Śmietańska-Nowak

AGH University of Krakow, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Krakow, Poland

Higher-dimensional crystallography first introduced to modulated crystals by de Wolff, Janner, and Janssen is about to celebrate 50 years. The discovery of quasicrystals by Dan Shechtman recently celebrated 40 years. Also, just above 25 years ago the first paper on the statistical method with a concept of the average unit cell was published [1,2], the date since a real-space analysis of quasicrystals and other aperiodic systems was introduced. The basic idea behind the AUC approach is to describe the aperiodic system in real space (3D), rather than going to high dimensions. Atoms (replaced by atomic surfaces in multidimensional crystallography) are represented here by statistical distributions of positions calculated with respect to some reference grids. The structure factor is obtained by a Fourier transform of the distributions [3].

Since its development, the AUC approach has found its application to structure and diffraction description of modulated crystals, aperiodic sequences (like Thue-Morse sequence without Bragg-like diffraction spectrum), cluster aperiodic coverings, decagonal and icosahedral quasicrystals. About 10 quasicrystalline structures were refined in real space. The AUC method due to its functioning in the real space found also a very good application in modeling disorder (phonons and phasons) in quasiperiodic systems. Recently, the concept of avoiding high dimensions was transferred to special relativity, where it was shown that all relativistic phenomena can be obtained by Newtonian dynamics (in 3D) of variable-mass systems with no need of going to 4-dimensional Minkowski spacetime.

In this poster presentation, the 25 years of crystallography of aperiodic systems in real space will be briefly summarized with the most prominent examples of its application presented [4].

Literature

[1] J. Wolny, *Phil. Mag. A*, **77** (1997) 395.
[2] J. Wolny, *Acta Cryst. A*, **54** (1998) 1014.
[3] R. Strzalka, I. Buganski, J. Wolny, *Crystals*, **6** (2016) 104.
[4] J. Wolny, I. Buganski, R. Strzałka, J. Smietanska-Nowak, A. Wnek, *Isr. J. Chem.*, (2024) (published online).

B-60

IS ABSOLUTE STRUCTURE REALLY ABSOLUTE? (CONTINUATION)

Andrzej Olczak

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

Naming notions and phenomena is an important part of scientific activity. The name can facilitate or hinder apprehension of the sense of a given notion or phenomenon. It may also facilitate or hinder communication and dissemination of scientific knowledge. The term *absolute structure* used in crystallography is exceptionally badly crafted. Nine years ago, at this conference, I presented some comments on this notion and other closely related concepts such as *inversion twin* and *racemic twin* [1]. There have been some changes since then, some for the better, some for the worse. Positives include, for example, the fact that the number of structures described as racemic twins for non-Sohncke space groups, especially in IUCr journals, has decreased significantly. On the other hand, nomenclature restrictions have been imposed, which greatly limit the description of the inversion twins for non-chiral structures. It used to be possible to use a rotation operation to describe such a twin. It seemed then that it would be a good practice to describe inversion twins for achiral structures with additional information about the rotation operations mapping the twin components onto each other, in order to emphasize the identity of both components of the twin. Unfortunately, after some time the the usage of rotation matrices in TWIN instruction during the refinement resulted in a type C alert in the checkcif validation routine, then it was elevated to a type B alert, and now it is a type A alert. This type of restrictive policy perpetuates a false belief about unsuperposability of twin components and leads to misunderstandings. A good example of such a misunderstanding is a passage from S. Parsons' article:

> A non-centrosymmetric crystal structure cannot be superimposed on its inverted image, and determination of absolute structure amounts to assigning a particular non-centrosymmetric crystal structure to one of two possible structures which are related by inversion. [2]

The above statement is clearly incorrect for non-Sohncke space groups, beacause, in fact in this case the "opposing" crystal structures are identical. Such statements and misunderstandings are a consequence of unintuitive naming in which words are given meanings that are inconsistent with their commonly accepted meanings.

References

[1] A. Olczak, 57 Konwersatorium Krystalograficzne, (2015) 16.
[2] S. Parsons, *Tetrahedron Asymmetry*, **28** (2017) 1304–1313.

LISTA ZAREJESTROWANYCH UCZESTNIKÓW KONWERSATORIUM
LIST OF THE REGISTERED PARTICIPANTS

Julia	Alberska	-	Uniwersytet Warszawski
Fiza	Aziz	Mgr	Instytut Fizyki PAN w Warszawie
Piotr Józef	Bardziński	Dr inż.	Politechnika Wrocławska
Elżbieta	Bartoszak-Adamska	Dr hab.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Martyna	Barut	student	Uniwersytet Wrocławski
Tamara	Bednarchuk	Dr	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Anna	Ben	Mgr	Uniwersytet Łódzki
Mark	Benson	Dr	Rigaku Europe SE
Agata	Bialonska	Dr hab.	Uniwersytet Wrocławski
Jakub	Bielczyński	Mgr	Uniwersytet Wrocławski
Justyna Aleksandra	Biesaga	Mgr	Uniwersytet Wrocławski
Weronika	Bogdał	Mgr	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Marta	Bogdan	Mgr inż.	Politechnika Łódzka
Patryk	Borowski	Mgr	Uniwersytet Warszawski
Emilia	Bronikowska	Lic.	Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Ida	Bruchmann	Lic.	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Iwona	Bryndal	Dr	Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu
Krzysztof	Brzeziński	Dr hab.	Instytut Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu
Armand	Budzianowski	Dr	Narodowe Centrum Badań Jądrowych w Otwocku
Ireneusz	Bugański	Dr	Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Anna	Bujacz	Dr hab.	Politechnika Łódzka
Grzegorz	Bujacz	Prof. dr hab.	Politechnika Łódzka
Karolina	Bukała	Mgr	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Ewa	Bukowska	mgr	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Helena Lidia	Butkiewicz	Dr inż.	Uniwersytet Warszawski

Lilianna	Chęcińska	Dr hab.	Uniwersytet Łódzki
Jarosław	Chojnacki	Prof. dr hab.	Politechnika Gdańska
Sylwia	Cholewa	student	Uniwersytet Wrocławski
Arkadiusz	Ciesielski	Dr	Uniwersytet Warszawski
Patryk	Czapnik	Mgr	Uniwersytet Łódzki
Marek	Daszkiewicz	Dr hab.	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Aleksandra	Deptuch	Dr	Instytut Fizyki Jądrowej PAN im. Henryka Niewodniczańskiego w Krakowie
Krystyna	Deresz	Mgr	Uniwersytet Warszawski
Ryszard	Diduszko	Dr	Narodowe Centrum Badań Jądrowych w Otwocku
Dawid	Drozdowski	Mgr inż.	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Joanna	Drwęska	Mgr	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Michał	Duda	Dr	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Maciej	Ejnik	Inż.	Politechnika Gdańska
Roman	Gajda	Dr	Uniwersytet Warszawski
Anna	Gągor	Dr hab.	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Roman	Gladyshevskii	Prof. dr hab.	Lwowski Uniwersytet Narodowy im. Iwana Franki
Marek	Gnypek	Mr.	Labsoft Sp. z o.o.
Mateusz	Gołdyn	Dr	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Szymon	Grabowski	Mgr	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Magdalena Klaudia	Grzegórska	Mgr	Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Adrianna	Gumienna	Mgr	Uniwersytet Wrocławski
Natalia	Halaba	Lic.	Uniwersytet Łódzki
Katarzyna	Helios	Dr inż.	Politechnika Wrocławska
Felix	Hennersdorf	Dr	Rigaku Europe SE
Maciej	Hodorowicz	Dr hab.	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Anna	Hoser	Dr hab.	Uniwersytet Warszawski
Valeryia	Hushcha	Lic.	Uniwersytet Łódzki
Vladislav	Ignatev	Mgr	Uniwersytet Warszawski
Emilia	Iłowska	Dr	Uniwersytet Gdański
Piotr	Jakieła	Mgr	Malvern Panalytical
Natasza	Jakubik	-	Uniwersytet Warszawski

Jan	Janczak	Prof. dr hab.	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Rafał Stanisław	Janicki	Dr hab.	Uniwersytet Wrocławski
Katarzyna Natalia	Jarzembska	Dr hab.	Uniwersytet Warszawski
Róża	Jastrzębska	Inż.	Uniwersytet Warszawski
Izabela	Jendrzejewska	Dr hab.	Uniwersytet Śląski w Katowicach
Adrian	Jones	Dr	Rigaku Europe SE
Anna	Kaleta	Dr	Instytut Fizyki PAN w Warszawie
Karolina	Kałduńska	Mgr	Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Michał Dominik	Kamiński	Lic.	Uniwersytet Warszawski
Radosław	Kamiński	dr inż.	Uniwersytet Warszawski
Daniel Michał	Kamiński	Dr hab.	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Zbigniew	Karczmarzyk	Dr hab.	Uniwersytet w Siedlcach
Marta	Karpiel	Mgr	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Zbigniew	Kaszkur	Prof. dr hab.	Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie
Oskar	Kaszubowski	Mgr	Uniwersytet Wrocławski
Andrzej	Katrusiak	Prof. dr hab.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Michał	Kaźmierczak	Dr	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Marta	Kilichowska	Mgr	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Agnieszka	Kiliszek	Dr hab.	Instytut Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu
Vasyl	Kinzhybalo	Dr	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Zuzanna	Kobylarz	brak	Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk
Andrzej	Kochel	Dr hab.	Uniwersytet Wrocławski
Adrian Krzysztof	Kowaliński	Mgr inż.	Politechnika Wrocławska
Dorota	Kowalska	Dr	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Andrzej	Kowalski	Dr	Rigaku Europe SE
Anna	Kozakiewicz-Piekarz	Dr	Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Anna	Koziol	Prof. dr hab.	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie

Kateryna	Kravets	Mgr	Instytut Chemii Fizycznej PAN w Warszawie
Jacek	Krawczyk	Dr hab.	Uniwersytet Śląski w Katowicach
Marta	Krawczyk	Dr	Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu
Monika	Krawczyk	Dr	Uniwersytet Wrocławski
Kamil	Kruk	Mgr	Anton Paar Poland
Joanna	Krzeszczakowska	Dr	Uniwersytet Warszawski
Dominika	Krzeszewska	Mgr inż.	Politechnika Łódzka
Szymon	Krzywda	Dr hab.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Maria	Książek	Dr	Uniwersytet Śląski w Katowicach
Maciej	Kubicki	Prof. dr hab.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Anil	Kumar	Dr	Uniwersytet Warszawski
Paulina	Kurowska	Lic.	Uniwersytet Wrocławski
Łukasz	Kurowski	student, inż.	Politechnika Gdańska
Joachim	Kusz	Prof. dr hab.	Uniwersytet Śląski w Katowicach
Anna	Kwiecień	Dr	Uniwersytet Medyczny im. Piastów Śląskich we Wrocławiu
Paweł	Lewkowicz		Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Tadeusz	Lis	Prof. dr hab.	Uniwersytet Wrocławski
Wiesław	Łasocha	Prof. dr hab.	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Rafał	Łysowski	Mgr inż.	Politechnika Wrocławska
Sebastian	Machowski	Mgr	Testchem
Izabela	Madura	Dr hab.	Politechnika Warszawska
Anna	Makal	Dr hab.	Uniwersytet Warszawski
Natalina	Makieieva	Mgr	Uniwersytet Opolski
Maura	Malińska	Dr	Uniwersytet Warszawski
Vladyslav	Maliuzhenko	Mgr	Uniwersytet Wrocławski
Magdalena	Małecka	Dr hab.	Uniwersytet Łódzki
Eddy	Martin	PhD	Bruker AXS
Martyna	Mateja-Pluta	Mgr	Instytut Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu
Karolina	Matuszak	Mgr inż.	Politechnika Wrocławska
Liliana	Mazur	Dr hab.	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Adrian	Mermer	Dr	-
Maja	Mielcarz	Lic.	Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Jakub	Misiurek	3 rok studiów I stopnia	Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie
Maja	Morawiak	Dr	Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie

Tadeusz	Muzioł	Dr	Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Ha	Nguyen	Mgr	Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie
Maciej	Nielipiński	Mgr inż.	Politechnika Łódzka
Przemysław	Nogły	Dr	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Patryk	Nowak	Mgr inż.	Uniwersytet Gdański
Przemysław	Nowak	Mgr inż.	Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN w Łodzi
Maurycy	Nowak	.	Uniwersytet Warszawski
Karol	Okła	Mgr	Uniwersytet Jana Kochanowskiego w Kielcach
Andrzej	Olczak	Dr hab.	Politechnika Łódzka
Paweł	Ołówek	Mgr	Rigaku Europe SE
Marta	Orlikowska	Dr	Uniwersytet Gdański
Wojciech	Paszkowicz	Prof. dr hab.	Instytut Fizyki PAN w Warszawie
Robert	Paszkowski	Dr inż.	Uniwersytet Śląski w Katowicach
Ewa	Patyk-Kaźmierczak	Dr	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Martyna	Pęczek	Inż.	Uniwersytet Warszawski
Alicja	Pichlak	Mgr	Uniwersytet Wrocławski
Izabela	Pieróg	Mgr	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Anna	Pietrzak	Dr	Politechnika Łódzka
Agnieszka J.	Pietrzyk-Brzezińska	Dr	Politechnika Łódzka
Patrycja	Piękoś	Mgr	Uniwersytet Wrocławski
Paweł	Piszora	Dr hab.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Tomasz	Poręba		Lozanna
Kinga	Potempa	Mgr	Uniwersytet Warszawski
Mykhaylo	Potopnyk	Dr hab.	Instytut Chemii Organicznej PAN w Warszawie
Kamila Anna	Pruszkowska	Dr	Uniwersytet Warszawski
Anna	Pyra	Dr	Uniwersytet Wrocławski
Andrii	Pyrih	Dr	Uniwersytet Medyczny im Karola Marcinkowskiego w Poznaniu
Piotr	Rejnhardt	Dr	Uniwersytet Warszawski
Szymon Dariusz	Rogaczewski	student	Uniwersytet Wrocławski
Anna	Rosa	Mgr	Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie
Magdalena Natalia	Rowińska	Mgr	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Paulina	Rybicka	Mgr	Uniwersytet Warszawski
Marcin	Sadłowski	Dr	Malvern Panalytical

Anna	Sadocha	Mgr	Uniwersytet Warszawski
Patrycja	Schab	Mgr inż.	Politechnika Łódzka
Bartosz	Sekuła	Dr hab.	Politechnika Łódzka
Svitlana V.	Shishkina	Dr	SSI Institute for Single Crystals NAS of Ukraine
Mariia	Shyshkina	Mgr	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Miłosz	Siczek	Dr	Uniwersytet Wrocławski
Tomasz	Sierański	Dr	Politechnika Łódzka
Tymoteusz	Skadorwa	Lic.	Uniwersytet Wrocławski
Stanisław Jan	Skrzypek	Prof. dr hab.	Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Vernon	Smith	Dr	Bruker AXS
Szymon	Sobczak	Dr	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Paulina	Sobczak	Mgr inż.	Politechnika Łódzka
Ryszard	Sobierajski	Dr hab.	Instytut Fizyki PAN w Warszawie
Przemysław	Starynowicz	Prof. dr hab.	Uniwersytet Wrocławski
Wojciech	Stawski	Dr	University of Oxford
Monika	Sternal	Mgr	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Szymon	Stolarek	Mgr inż.	Xenocs SAS
Vitali	Stsiapura	Dr	Uniwersytet Warszawski
Jarosław	Sukiennik	Mgr inż.	Politechnika Łódzka
Adrian	Sulich	Dr	Instytut Fizyki PAN w Warszawie
Kinga	Suwińska	Prof. dr hab.	Uniwersytet Kardynała Stefana Wyszyńskiego w Warszawie
Małgorzata	Szczesio	Dr hab.	Politechnika Łódzka
Kornelia	Szymańska	Lic.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Anna	Ściuk	Mgr	Uniwersytet Jagielloński w Krakowie
Katarzyna	Ślepokura	Dr hab.	Uniwersytet Wrocławski
Joanna	Śmietańska-Nowak	Dr	Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Marcin	Świątkowski	Dr	Politechnika Łódzka
Monika Karolina	Świniuch	Inż.	Politechnika Wrocławska
Minxue	Tang	Dr	European XFEL
Paweł E.	Tomaszewski	Dr	Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego PAN we Wrocławiu
Agata	Trzęsowska-Kruszyńska	Dr hab.	Politechnika Łódzka
Kamil	Urbański	Mgr inż.	Anton Paar Poland
Doriana	Vinci	Dr	Karlsruhe Institute of Technology / Institute of Microstructure Technology

Marcela	Wątor	Lic.	Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
Ewa	Wieczorek-Dziurla	Mgr	Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu
Jakub	Wojciechowski	Dr	Rigaku Europe SE
Andrzej	Wojtas	Dr	PROTO Manufacturing Europe
Wojciech	Wolf	Prof. dr hab.	Politechnika Łódzka
Janusz	Wolny	Prof. dr hab.	Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
Krzysztof	Woźniak	Prof. dr hab.	Uniwersytet Warszawski
Patryk	Wróbel	Mgr inż.	Labsoft Sp. z o.o.
Karol	Wydra	Mgr	Uniwersytet Wrocławski
Waldemar	Wysocki	Dr	Uniwersytet w Siedlcach
Jan	Zaręba	Dr	Politechnika Wrocławska
Anna	Zep	Dr	Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie
Marta	Zezula	Dr inż.	Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie
Maciej	Zieliński	Dr	Narodowe Centrum Badań Jądrowych w Otwocku
Aleksandra	Zwolenik	Mgr	Uniwersytet Warszawski
Andrzej	Żarczyński	Dr inż.	Politechnika Łódzka
Ewa	Żesławska	Dr hab.	Uniwersytet Pedagogiczny w Krakowie

INDEKS AUTORÓW PRAC / INDEX OF AUTHORS

Czcionką pogrubioną zaznaczono autorów prezentujących, *czcionką pochyłą* współautorów.
Presenting authors are shown in **bold font**, co-authors *in italics*.