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

# 49 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting

Sesja Naukowa Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego

Wrocław, 28 - 30 VI 2007

# 49 Konwersatorium Krystalograficzne Sesja Naukowa PTK Wrocław, 28 – 30 VI 2007

Program Streszczenia komunikatów Lista uczestników i autorów prac

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

#### Organizatorzy:

Komitet Krystalografii PAN (komkryst.int.pan.wroc.pl) Polskie Towarzystwo Krystalograficzne (www.chemia.uj.edu.pl/ptk/) Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN (www.int.pan.wroc.pl)

#### Sponsor:

Oxford Diffraction Ltd. (www.oxford-diffraction.com)

#### Komitet Organizacyjny Konwersatorium:

Adam Pietraszko - przewodniczący, Kazimierz Łukaszewicz - honorowy przewodniczący, Ewa Bukowska, Marek Daszkiewicz, Anna Gągor, Wasyl Kindżybało, Małgorzata Kucharska, Ryszard Kubiak, Jan Janczak, Marek Paściak, Julia Stępień-Damm, Alicja Waśkowska, Marek Wołcyrz.

#### Komitet Organizacyjny Sesji Naukowej PTK:

Maria Gdaniec, Stanisław Hodorowicz, Barbara Oleksyn, Adam Pietraszko, Katarzyna Stadnicka, Marek Wołcyrz.

Tematyka Konwersatorium obejmuje badania podstawowe i stosowane dotyczące idealnej i realnej struktury kryształów prowadzone za pomocą promieniowania rentgenowskiego uzyskiwanego zarówno tradycyjnymi metodami jak i w synchrotronach, badania przy użyciu neutronów i elektronów, zagadnienia symetrii, przemian fazowych i wzrostu kryształów, nowe metody badawcze i obliczeniowe oraz wszelkie inne aspekty krystalografii. Konwersatorium stanowi forum wymiany poglądów wszystkich polskich krystalografów.

Komitety Organizacyjne 49 Konwersatorium Krystalograficznego oraz Sesji Naukowej PTK dziękują wszystkim uczestnikom za udział w konferencjach. Życzymy owocnych obrad i miłego pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Organizatorzy Konwersatorium dedykują tegoroczną edycję konferencji jej inicjatorowi i współtwórcy Profesorowi Kazimierzowi Łukaszewiczowi w 80. rocznicę urodzin

# **PROGRAM KONWERSATORIUM**

# Czwartek, 28 czerwca 2007 r.

9:15	OTWARCIE KONWERSATORIUM	
9:20 - 9:40	<u>Anna Brzuszkiewicz</u> , Anna Bujacz, Zbigniew Ciunik Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski; Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka <b>"Białkowy inhibitor proteaz serynowych z nasion kąkolu polnego</b> <i>Agrostemma githago</i> – AGTI II oraz jego kompleks z trypsyną PPT"	0-1
9:40 – 10:00	Agnieszka Wojtkowiak, Kamil Witek, Jacek Hennig, Mariusz Jaskólski Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; Laboratorium Patogenezy Roślin, Instytut Biochemii i Biofizyki PAN, Warszawa; Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań "Krystalograficzna identyfikacja miejsc wiążących oligosacharydy w 1,3-β-glukanazie z <i>Solanum tuberosum</i> "	0-2
10:00 – 10:25	<u>Marek L. Główka</u> , Małgorzata Szczesio, Joanna Bojarska, Krystyna Kozłowska Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka <b>"Topologia wiązań wodorowych w dimerach gramicydyny"</b>	0-3
10:25 – 10:45	Zbigniew Karczmarzyk i Wiesław Malinka Instytut Chemii, Akademia Podlaska, Siedlce; Katedra i Zakład Chemii Leków, Akademia Medyczna, Wrocław "Badania strukturalne arylopiperazynowych pochodnych izotiazolo- pirydyny o działaniu przeciwbólowym"	O-4
10:45 – 11:10	Izabella Mossakowska i <u>Grażyna Wójcik</u> Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska <b>"Badania struktur i oddziaływań w kryształach molekularnych metodą obliczeniowego przewidywania struktur krystalicznych"</b>	0-5
11:10 – 11:40	PRZERWA	
11:40 – 12:00	<u>Krystyna Jabłońska-Ławniczak</u> Instytut Fizyki PAN, Warszawa <b>"Europejski rentgenowski laser na swobodnych elektronach – nowe światło dla badań strukturalnych"</b>	0-6
12:00 – 12:20	<u>Jerzy B. Pełka</u> i Ryszard Sobierajski Instytut Fizyki PAN, Warszawa <b>"Rentgenowski laser na swobodnych elektronach – zapowiedź</b> rewolucji w wyznaczaniu struktury makromolekuł"	0-7

12:20 – 12:50	<u>Svitłana Stelmakh</u> , Ewa Grzanka, Stanisław Gierlotka, Bogdan Pałosz Instytut Wysokich Ciśnień PAN, Warszawa "Nanokryształy w dyfrakcji: nowy materiał, stara metoda, nowa informacja"	O-8
12:50 – 13:10	<u>Adam Pietraszko</u> i Anna Gągor Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Microscopic mechanism of silver diffusion in high temperature phase of prustite - Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub> "	0-9
13:10 – 13:30	<u>Kamil Dziubek</u> i Andrzej Katrusiak Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań <b>"Dlaczego cząsteczki chloroformu i bromoformu w wysokociśnienio- wych fazach krystalicznych są uporządkowane polarnie"</b>	O-10
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:20	<u>Henryk Drozdowski</u> Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań <b>"Znaczenie krystalografii we współczesnej rentgenowskiej analizie strukturalnej cieczy"</b>	0–11
15:20 – 15:40	<u>Mirosław Gilski</u> Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań i Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań <b>"Zdalne sterowanie pomiarami synchrotronowymi"</b>	0-12
15:40 – 15:55	Andrzej Olech, <u>Paweł Serda</u> , Stanisław Hodorowicz, Katarzyna Stadnicka Wydział Chemii; Środowiskowe Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Pakiet programów wspomagających wyznaczanie grupy</b> <b>przestrzennej</b> "	0–13
15:55 – 16:25	<u>Frank van Meurs</u> Bruker AXS BV, Delft, The Netherlands <b>"Recent achievements in the development of single crystal diffraction</b> solutions"	O-14
16:25 – 16:55	Marcus J. Winter Oxford Diffraction Ltd., Abingdon, U.K. "Advances in X-ray crystallography"	0-15
17:00 – 19:00	SESJA PLAKATOWA – A	

19:00 SPOTKANIE TOWARZYSKIE

# Piątek, 29 czerwca 2007 r.

9:00 - 9:20	<u>Anna Bujacz</u> , Grzegorz Bujacz, Izabela Redzynia Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka "Crystal structures of Fc fragment of monoclonal antibody IgG1 in complexes with ligands"	0-16
9:20 - 9:40	Anna Kropidłowska, Jan Janczak, <u>Barbara Becker</u> Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska; Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "[{CuSSi(OBu') <sub>3</sub> } <sub>2</sub> (2,2'-bipy)] – polimeryczna struktura silanotiolanu miedzi(I) z 2,2'-bipirydylem jako dodatkowym ligandem"	0-17
9:40 – 10:00	<u>Sławomir Domagała</u> i Krzysztof Woźniak Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski <b>"Analiza eksperymentalnych gęstości elektronowych tetraazamakro- cyklicznych kompleksów miedzi(II) i niklu(II)"</b>	0-18
10:00 – 10:20	<u>Marcin Podsiadło</u> i Andrzej Katrusiak Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań "Directional halogen… halogen interactions revealed in dihalo- methanes structures determined at varied conditions"	0-19
10:20 – 10:40	PRZERWA	
10:40 – 10:55	<u>Zbigniew Wiśniewski</u> , Ludwik Górski, Dariusz Zasada, Jacek J. Milczarek Instytut Energii Atomowej, Otwock-Świerk; Wydział Nowych Technologii i Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa "Zależność pomiędzy strukturą a właściwościami materiałów przewodzących jonowo otrzymywanych na bazie jodku srebra"	0-20
10:55 – 11:10	<u>Stanisław J. Skrzypek</u> , Marcin Goły, Wiktoria Ratuszek, Adam Bunsch Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków <b>"Skład fazowy i naprężenia własne w technologicznych warstwach</b> <b>przemysłowych</b> "	0-21
11:10 – 11:20	<u>Sylwia Zelek</u> , Maciej Hodorowicz, Stanisław Hodorowicz Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Ludwik Zejszner – pierwszy polski krystalograf?"</b>	0-22
11:30 – 13:30	SESJA PLAKATOWA – B	

13:30 – 15:00 OBIAD

# PROGRAM SESJI NAUKOWEJ POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO

# Piątek, 29 czerwca 2007 r.

15:00 – 15:10	OTWARCIE SESJI <u>Stanisław Hodorowicz</u> – prezes PTK Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków	
15:10 – 15:40	<u>Janusz Wolny</u> Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków <b>"25 lat kwazikryształów"</b>	S-1
15:40 – 16:00	<u>Andrzej Zięba,</u> Magdalena Makarewicz Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków <b>"Krystalografia tkanin"</b>	S-2
16:00 – 16:15	<u>Andrzej Olech</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków "Regionalne znaczenie terminu <i>sieć</i> w polskiej terminologii krystalograficznej"	S-3
16:15 – 16:45	PRZERWA	
16:45 – 18:15	Dyskusja panelowa na temat polskiego synchrotronu i jego zastosowań krystalograficznych Prowadzący: Edward A. Görlich Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków We wstępie do dyskusji wezmą udział m.in. Andrzej Burian (UŚ), Edward A. Görlich (UJ), Mariusz Jaskólski (UAM), Krzysztof Lewiński (UJ), Maria Lefeld-Sosnowska (UW), Wojciech Paszkowicz (IF PAN), Adam Pietrasz- ko (INTIBS PAN), Witold Ryba-Romanowski (INITBS PAN) i Jacek Szade (UŚ)	S-4
18:30	WALNE ZEBRANIE SPRAWOZDAWCZE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO	

# Sobota, 30 czerwca 2007 r.

# WARSZTATY "PROBLEMY ZBLIŹNIACZEŃ W BADANIACH STRUKTURY KRYSZTAŁÓW"

9:15 – 9:45	<u>Maria Gdaniec</u> Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań <b>"Zbliźniaczenia kryształów – wprowadzenie"</b>	S-5
9:45 – 10:30	Mathias Meyer Oxford Diffraction Poland "Using CrysAlisPro with twin-data"	S-6
10:30 – 11:15	<u>Maria Gdaniec</u> Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań <b>"Bliźniaki – nie ma się czego bać!</b> "	S-7
11:15 – 11:45	PRZERWA	
11:45 – 13:15	3-minutowe wystąpienia uczestników i ćwiczenia praktyczne	
13:15 – 13:30	PODSUMOWANIE I ZAKOŃCZENIE SESJI PTK	

13:30 OBIAD

**REFERATY** ORAL PRESENTATIONS

### BIAŁKOWY INHIBITOR PROTEAZ SERYNOWYCH Z NASION KĄKOLU POLNEGO *AGROSTEMMA GITHAGO* - AGTI II ORAZ JEGO KOMPLEKS Z TRYPSYNĄ PPT

### <u>Anna Brzuszkiewicz</u><sup>1</sup>, Anna Bujacz<sup>2</sup>, Zbigniew Ciunik<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław <sup>2</sup>Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Białkowe inhibitory proteaz serynowych są interesującym przedmiotem badań naukowców ze względu na ich rolę w hamowaniu aktywności enzymów proteolitycznych biorących udział w licznych procesach zachodzących we wszystkich organizmach.

Z nasion kąkolu polnego *Agrostemma githago* wyizolowano inhibitor trypsyny o masie 18601 Da nazwany AGTI II [1]. Zaklasyfikowano go do rodziny inhibitorów kanonicznych typu Kunitza. Wyznaczona wartość stałej asocjacji AGTI II z  $\beta$ -trypsyną bydlęcą i trypsyną wieprzową jest na poziomie 10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>.

AGTI II krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie C2 zarówno w stanie wolnym jak i w kompleksie z trypsyną wieprzową (AGTI II:PPT). Do krystalizacji kompleksu użyto roztworu AGTI II i enzymu w stosunku molowym 1:1.

Model struktury przestrzennej AGTI II zbudowano stosując program ARP/wARP i udokładniano programami Refmac5 z pakietu CCP4 [2], CNS [3] i COOT [4]. Końcowe wskaźniki rozbieżności dla struktury AGTI II (rys.1.) rozwiązanej przy wykorzystaniu danych o rozdzielczości 1,61 Å wynosiły R = 0,189 i  $R_{free} = 0,237$ .

Do rozwiązania struktury krystalicznej kompleksu AGTI II:PPT (rys.2.) wykorzystano metodę podstawienia cząsteczkowego stosując program MolRep z pakietu AutoRickshaw [5], wykorzystując jako model wstępny do obliczeń krystalograficznych parametry strukturalne inhibitora STI w kompleksie z trypsyną wieprzową w kryształach rombowych (STI:PPT PDB: 1avw) [6]. Następnie parametry strukturalne inhibitora STI zamieniono na model AGTI II i ostatecznie uzyskano rozwiązanie dla zbioru danych pomiarowych o rozdzielczości 1,78 Å. Obliczone końcowe wskaźniki rozbieżności wynosiły R = 0,159 i R<sub>free</sub> = 0,198.

Struktury przestrzenne AGTI II określone w kryształach wolnego inhibitora oraz w kompleksie z trypsyną wieprzową są do siebie bardzo podobne.

Struktura krystaliczna AGTI II charakteryzuje się obecnością 4 antyrównoległych arkuszy  $\beta$  połączonych długimi pętlami oraz jednym krótkim odcinkiem helisy 3<sub>10</sub>. Sześć łańcuchów  $\beta$  buduje antyrównoległą beczkę  $\beta$ . Jest ona przykryta z jednej strony przez inne sześć łańcuchów  $\beta$ , które przyjmują strukturę trójłopatowego śmigła  $\beta$ . Wzdłuż osi beczki  $\beta$  istnieje pseudo trójkrotna oś symetrii. W przypadku AGTI II w stanie wolnym beczka  $\beta$  jest przykryta z drugiej strony przez dwa krótkie łańcuchy  $\beta$ , które nie są obecne w strukturze AGTI II:PPT. W kompleksie inhibitora z enzymem również helisa 3<sub>10</sub> znajduje się w innym miejscu niż w AGTI II w stanie wolnym. W strukturze krystalicznej inhibitora istnieje jeden mostek disiarczkowy między resztami Cys38-Cys81.

W strukturze AGTI II i AGTI II:PPT pętla aktywna inhibitora przyjmuje tzw. konformację kanoniczną i jest stabilizowana przez szereg oddziaływań reszt

aminokwasowych pętli inhibitora z resztą N12 inhibitora, cząsteczkami wody, znajdującymi się w otoczeniu pętli oraz w przypadku AGTI II:PPT także oddziaływaniami z resztami łańcucha trypsyny. Obecność tej pętli tłumaczy aktywność hamującą inhibitora wobec proteaz serynowych, co potwierdza oddziaływanie łańcucha bocznego lizyny K61 z pętli inhibitora z triadą katalityczną H55, D99 i S192 z centrum aktywnego trypsyny.



Rys.1. Struktura krystaliczna AGTI II w stanie wolnym.



Rys. 2. Struktura krystaliczna AGTI II w kompleksie z trypsyną wieprzową (AGTI II:PPT) w otoczeniu jonów siarczanowych.

- [1] A. Brzuszkiewicz, praca doktorska, 2007.
- [2] Collaborative Computational Project, N. 4 (1994) Acta Cryst. D50, 760-763.
- [3] Brunger, A.T., Adams, P.D., Clore, G.M., DeLano, W.L., Gros, P., Grosse-Kunstleve, R.W., Jiang, J.S., Kuszewski, J., Nilges, M., Pannu, N.S. (1998) Acta Cryst. D54: 905–921.
- [4] Emsley, P., Cowtan, K. (2004) Acta Crys. D60, 2126-2132.
- [5] Panjikar, S., Parthasarathy, V., Lamzin, V. S., Weiss, M. S. & Tucker, P. A. (2005) Acta Cryst. D61, 449-457.
- [6] Song, H.K., Suh, S.W. (1998) J. Mol. Biol. 275, 347-363.

# KRYSTALOGRAFICZNA IDENTYFIKACJA MIEJSC WIĄŻACYCH OLIGOSACHARYDY W 1,3-β-GLUKANAZIE Z SOLANUM TUBEROSUM

### Agnieszka Wojtkowiak<sup>1</sup>, Kamil Witek<sup>2</sup>, Jacek Hennig<sup>2</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań <sup>2</sup>Laboratorium Patogenezy Roślin, Instytut Biochemii i Biofizyki, PAN, Warszawa <sup>3</sup>Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej, PAN, Poznań

Hydrolazy glikozydowe należą do szeroko rozpowszechnionej grupy enzymów posiadających zdolność do hydrolizy wiązania glikozydowego. Obecnie wyróżnia się ponad 100 rodzin w obrębie tej grupy enzymów. 1,3- $\beta$ -Glukanaza z ziemniaka należy do rodziny 17. Dotychczasowe badania wykazały, że białka należące do tej rodziny posiadają strukturę cylindra  $\alpha/\beta$  lecz nie przeprowadzono dotąd badań strukturalnych wyjaśniających sposób wiązania oligosacharydów przez tę rodzinę enzymów.

1,3-β-Glukanaza z ziemniaka jest białkiem o masie 35,5 kDa. Hydrolizuje wiązanie 1,3-β-glikozydowe w glukanach, lecz tylko w przypadku kiedy kolejno po sobie występuje około 5 reszt glukozy połączonych wyłacznie tym typem wiązania. Taki typ polisacharydów jest rzadko spotykany w przyrodzie. 1,3-β-Glukanazy ulegają ekspresji w roślinach podczas trwania infekcji patogenami i mogą być odpowiedzialne za hydrolizę ścian komórkowych grzybów. Na podstawie ich aktywności enzymy te sklasyfikowano jako białka PR (pathogenesis related proteins). Homologiczne enzymy z innych gatunków roślin takich jak banany, pomidory, oliwki wywołują odpowiedź alergiczną u ludzi.

Strukturę natywnej 1,3-β-glukanazy z ziemniaka rozwiązałam metodą podstawienia cząsteczkowego stosując jako model strukturę homologicznego białka z jęczmienia. Zarejestrowane dane dyfrakcyjne pozwoliły na udokładnienie struktury z rozdzielczością 1,26 Å. Cechą charakterystyczną tego białka jest głęboka bruzda biegnąca wzdłuż całej cząseczki o długości około 35 Å i głębokości 10 Å. Rozmiary tej bruzdy sugerują, że enzym może zakotwiczyć w niej do siedmiu reszt glukozowych z łańcucha polisacharydowego.

W celu zbadania sposobu wiązania substratu z enzymem przeprowadziłam krystalizację zmutowanej formy białka z odpowiednim heksasacharydem. W zmutowanej formie białka kwas glutaminowy pełniacy rolę reszty nukleofilowej został zamieniony na alaninę tak, aby otrzymać nieaktywną formę enzymu. Dane dyfrakcyjne dla kompleksu enzym-substrat zostały zarejestrowane z rozdzielczością 1,55 Å. Otrzymana wysokiej jakości mapa gęstości elektronowej pozwoliła na zidentyfikowanie związanego z enzymem trisacharydu oraz stwierdzenie, że mutacja reszty nukleofilowej nie zahamowała całkowicie aktywności białka. Trisacharyd będący produktem hydrolizy użytego do krystalizacji heksasacharydu wiąże się z białkiem w miejscu przyłączenia nieredukującego końca polisacharydu. Oddziaływanie to zachodzi dzięki utworzeniu sieci wiązań wodorowych pomiędzy grupami hydroksylowymi reszt glukozy i hydrofilowymi aminokwasami białka oraz dzięki kontaktom typu C-H... $\pi$  pomiędzy grupami alifatycznymi jednostek glukozowych liganda a pierścieniami aromatycznych reszt aminokwasowych wyściełających ściany wnęki katalitycznej.

# TOPOLOGIA WIĄZAŃ WODOROWYCH W DIMERACH GRAMICYDYNY

### Marek L. Główka, Małgorzata Szczesio, Joanna Bojarska i Krystyna Kozłowska

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

Peptydy o naprzemiennej konfiguracji aminikwasów  $D,L,D,L,D,L,D,L,\dots$ charakteryzuje tendencja do tworzenia dimerów za pomocą wiązań wodorowych. Powstały dimer odpowiada topologicznie antyrównoległej  $\beta$ -kartce, obecnej w wielu białkach. Ze względu na zatłoczenie wywołane występowaniem łańcuchów bocznych aminokwasów tylko po jednej stronie  $\beta$ -kartki, następuje skręcanie dimeru z utworzeniem kolejnych wiązań wodorowych aż do zamknięcia dimeru w postać rurki zwanej kanałem gramicydynowym. W zależności od stopnia skręcenia mogą się tworzyć różne schematy wiązań wodorowych dające kanały o różnych średnicach (Rysunek).

Do chwili obecnej rentgenograficznie znaleziono w kryształach gramicydyn tylko trzy typy takich kanałów, w których <u>zawsze dwie antyrównolegle ustawione</u> <u>cząsteczki gramicydyny</u> splatają się podobnie jak to ma miejsce w podwójnej nici DNA. - Pierwszy typ kanału zbudowany z <u>lewoskrętnych</u> helis jest w środku pusty (ma małą średnicę) [1-2].

- Drugi jest zbudowany z <u>lewoskrętnych</u> helis o większej średnicy zawierających wewnątrz wodę oraz jednowartościowe kationy [3-5].

- Typ trzeci, o analogicznych rozmiarach, identycznym upakowaniu w krysztale oraz zawartości kanału jak typ drugi, ale zbudowany z helis <u>prawoskrętnych</u> [6-9].

Zaproponujemy prosty zapis topologiczny wiązań wodorowych w znanych strukturach oraz przedyskutujemy możliwość istnienia innych dimerów gramicydyny, o czym świadczą wyniki badań NMR w roztworze.

- [1] D.A. Langs, *Science* **241** (1988) 188-191.
- [2] D.A. Langs, G.D. Smith, C. Courseille, G. Précigoux, M. Hospital, *Proc. Natl. Acad. Sci.-USA* 88, (1991) 5345-5349.
- [3] B.A. Wallace, K. Ravikumar, Science, 241 (1988) 182-187.
- [4] B.A. Wallace, W.A. Hendrickson, K. Ravikumar, Acta Cryst. B46 (1990) 440-446.
- [5] D.A. Doyle, B.A. Wallace, J. Mol. Biol., 266 (1997) 963-977.
- [6] B.M. Burkhart, R.M. Gassman, D.A Langs, W.A. Pangborn, W.L. Duax, Biophys. J. 75 (1998) 2135.
- [7] B.M. Burkhart, R.M. N. Li, Langs, W.A. Pangborn, W.L. Duax, Proc. Natl. Acad. Sci.USA, 95 (1998) 12950.
- [8] M.L. Główka, A. Olczak, J. Bojarska, M. Szczesio, W.L. Duax, B.M. Burkhart, W.A. Pangborn, D.A., Langs, D.A. Z. Wawrzak, *Acta Cryst.* D61 (2005) 433.
- [9] A. Olczak, M.L. Główka, M. Szczesio, J. Bojarska, W.L. Duax, B.M. Burkhart, Z. Wawrzak, Acta Cryst. D63 (2007) 319.



Schemat wiązań wodorowych w kryształach wolnej gramicydyny (Langs) [1-2].



Schemat wiązań wodorowych w kryształach kompleksów gramicydyny o <u>prawoskrętnych</u> helisach w dimerach (Duax [6-7] & Główka [8-9]).

# BADANIA STRUKTURALNE ARYLOPIPERAZYNOWYCH POCHODNYCH IZOTIAZOLOPIRYDYNY O DZIAŁANIU PRZECIWBÓLOWYM

# Zbigniew Karczmarzyk<sup>1</sup> i Wiesław Malinka<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce <sup>2</sup>Katedra i Zakład Chemii Leków, Akademia Medyczna, ul. Tamka 1, 50-137 Wrocław

Arylopiperazynowe(piperydynowe) pochodne izotiazolopirydyny o wzorze ogólnym (I) wykazują zróżnicowaną aktywność przeciwbólową w testach farmakologicznych [1, 2]. Znaczącym efektem przeciwbólowym (2-10 razy większym od kwasu acetylosalicylowego) charakteryzują się przede wszystkim pochodne piperazynowe, gdzie R = 4-NO<sub>2</sub>, 2-Cl, 2-F, 3-CF<sub>3</sub>, podczas gdy np. ich analogi, gdzie R = H, 2-OCH<sub>3</sub>, 2-CH<sub>3</sub>, są praktycznie pozbawione działania przeciwbólowego.



Badania strukturalne i SAR wykazały, że konformacja fragmentu arylopiperazynowego w związkach (I), efekt podstawnika (R) i steryczny, rozkład potencjału elektrostatycznego i związany z nim rozkład ładunku w tym fragmencie są czynnikami, które mogą mieć wpływ na aktywność farmakologiczną preparatów. Podstawowe dane strukturalne i konformacyjne cząsteczek otrzymano z badań metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej [3], a ich parametry elektronowe zostały obliczone metodami półempirycznymi (AM1) i *ab initio* (RHF SCF 6-31G\*\*) chemii kwantowej.

- W. Malinka, Z. Karczmarzyk, M. Sieklucka-Dziuba, M. Sadowski, Z. Kleinrok, *Il Farmaco*, 56 (2001) 905.
- [2] W. Malinka, P. Świątek, B. Filipek, J. Sapa, A. Jezierska, A. Koll, *Il Farmaco*, **60** (2005) 961.
- [3] Z. Karczmarzyk, W. Malinka, Acta Cyst., E61 (2005) 03559.

# BADANIE STRUKTUR I ODDZIAŁYWAŃ W KRYSZTAŁACH MOLEKULARNYCH METODĄ OBLICZENIOWEGO PRZEWIDYWANIA STRUKTUR KRYSTALICZNYCH

### Izabella Mossakowska, Grażyna Wójcik

Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław e-mail: izabela.mossakowska@pwr.wroc.pl

Metody przewidywania struktur krystalicznych rozwijane są od ponad 20 lat. Coraz częściej ukazujące się publikacje na temat przewidywań struktur krystalicznych świadczą nie tylko o rozwoju technik obliczeniowych, ale również o ich praktycznym wykorzystaniu. Założony przez S. Price ośrodek CPOSS (Control and Prediction of the Organic Solid State) w Londynie, którego celem jest rozwój metod obliczeniowych dotyczących przewidywania struktur krystalicznych związków organicznych, zgromadził informacje na temat publikowanych związków znajdowanych metodami optymalizacji energii. Przewidywania struktur znajdują zastosowanie. Pierwszym i najważniejszym celem jakie mają spełnić jest przewidywanie potencjalnie nowych materiałów, w postaci nieznanych polimorficznych odmian krystalicznych.

Przewidywania struktur krystalicznych przeprowadza się metodą polegającą na minimalizacji energii struktur krystalicznych. Właściwa struktura wyszukiwana jest wśród struktur o najniższej energii. Wyniki przedstawiane otrzymano wykorzystując program *Polymorph Predictor* [1] zaimplementowany do programu *Cerius*<sup>2</sup> [2].

Proces przewidywania struktur można podzielić na 6 etapów:

Przygotowanie jednostki asymetrycznej i wprowadzenie właściwego pola siłowego.
Symulacja upakowania metodą *Monte Carlo* [3] przeprowadzona osobno dla każdej wybranej grupy przestrzennej.

3) Analiza klasterów - grup struktur krystalicznych o podobnej budowie, szukanie lokalnych minimów energii

4) Optymalizacja energii z uwzględnieniem wszystkich stopni swobody cząsteczek.

5) Analiza klasterów zoptymalizowanych struktur krystalicznych.

6) Sprawdzenie wiarygodności przewidzianych struktur krystalicznych.

Przewidywania struktur krystalicznych przeprowadzono dla 33 monopodstawionych pochodnych nitrobenzenu. Były to izomery *orto-, meta-* i *para-* następujących związków: dinitrobenzenów, nitrofenoli, nitroanilin, chloro-, bromo-, jodonitrobenzenów, nitrobenzaldehydów, metylonitrobenzenów, nitrobenzonitryli, nitrobenzoizonitryli i kwasów nitrobenzoesowych. Udało się odtworzyć prawie 40% struktur tych związków. Odtworzenie struktur krystalicznych okazało się trudne w przypadku struktur, w których tworzą się wiązania wodorowe. Nie udało się odtworzyć struktur krystalicznych odpowiadających metastabilnym formom polimorficznym.

Stwierdzono duży wpływ energii elektrostatycznej na końcowy wynik obliczeń. Ładunki policzone na poszczególnych atomach cząsteczki swobodnej często nie odzwierciedlają rozkładu gęstości ładunków w krysztale. W przedstawionej pracy bardziej pracochłonne i dokładne obliczenia ładunków metodami kwantowymi nie zawsze poprawiały wynik końcowy, m.in. z tego powodu, że one też dotyczą cząsteczki swobodnej.

W kilku przypadkach wyniki otrzymane pozwoliły przewidzieć z dużym prawdopodobieństwem istnienie odmian polimorficznych i ich strukturę krystaliczną.

Trwają prace nad lepszym opisem oddziaływań międzycząsteczkowych w polu siłowym poprzez wprowadzenie danych z obliczeń kwantowo-chemicznych uzyskanych dla rzeczywistych struktur krystalicznych odmian polimorficznych *p*-nitrofenolu [4].

- [1] F. J. J. Leusen, J. Cryst. Growth, 166 (1996) 900.
- [2] Cerius<sup>2</sup>, Molecular Simulations Inc., San Diego, CA, 1997.
- [3] R. J. Gdanitz, Chem. Phys. Lett., 190 (1992) 391.
- [4] G. Wójcik, I. Mossakowska, J. Szymczak, S. Roszak, J. Leszczyński, 23rd European Crystallographic Meeting, Acta Cryst. A62 (2006) 180.

# EUROPEJSKI RENTGENOWSKI LASER NA SWOBODNYCH ELEKTRONACH – NOWE ŚWIATŁO DLA BADAŃ STRUKTURALNYCH

#### Krystyna Jabłońska – Ławniczak

### Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02 668 Warszawa jablo@ifpan.edu.pl

Na początku XXI-ego wieku obserwujemy rewolucyjny rozwój źródeł spójnego promieniowania krótkofalowego, otwierający dla badaczy fundamentalnie nowe obszary nauki. Powstały już i są budowane nowe lasery na swobodnych elektronach (nazywane też źródłami synchrotronowymi IV-tej generacji) pracujące w zakresach nadfioletu próżniowego (np. Free elektron LASer in Hamburg, DESY - FLASH) i promieniowania rentgenowskiego (np. Linac Coherent Light Source - LCLS w Stanford) - niedostępnych dla klasycznych laserów. Szczytowa jasność tych źródeł przewyższa o ponad 8 rzędów wielkości jasność źródeł promieniowania synchrotronowego. Ich promieniowanie ma wysoki stopień spójności przestrzennej a czas trwania impulsu zmniejszono ponad tysiąckrotnie z ~100 ps do ~10 fs. Parametry nowych źródeł światła daleko wykraczają poza możliwości fizyczne źródeł synchrotronowych III-ciej generacji i łączą w sobie najlepsze cechy laserów i synchrotronów. Źródła te stwarzają nowe możliwości fali, czasu trwania impulsów oraz ogromnej ilości fotonów w impulsie pozwala na badanie procesów zachodzących jednocześnie w dwu skalach atomowych – czasu i przestrzeni.

Projekt budowy Europejskiego Rentgenowskiego Lasera na Swobodnych Elektronach (X-Ray Free Elektron Laser – XFEL) przewyższa swoimi parametrami wszystkie inne budowane obecnie lub planowane. Będzie on w najbliższym 20-leciu jedynym o takich parametrach technicznych.

W ramach projektu XFEL do dyspozycji naukowców oddane zostanie 5 pracujących równocześnie linii optycznych. Każda z nich będzie dostarczać promieniowanie o innych parametrach fizycznych, różniące się czasem trwania impulsu, stopniem spójności, długościa emitowanej fali świetlnej itp. Linie optyczne nie będą dedykowane konkretnym doświadczeniom. Będzie można do nich podłączać różne stacje doświadczalne, dostosowując je do potrzeb naukowców. Celem eksperymentów dyfrakcyjnych będzie pokazanie jak materia ulega reorganizacji podczas reakcji chemicznych i fizycznych. Marzeniem chemików i fizyków jest rejestracja procesu formowania molekuł i nowych struktur, poznanie czynników, które są odpowiedzialne za te procesy, zmierzenie czasu trwania takiego procesu oraz określenie atomów, które biorą w nim udział, wpływu środowiska w którym reakcje zachodzą. Wszystko to stanie się możliwe gdy do dyspozycji naukowców zostanie oddane źródło XFEL. Femtosekundowa koherentna dyfrakcja rentgenowska posłuży także do poznania struktury dużych molekuł biologicznych, wirusów czy też komórek, bez konieczności ich krystalizowania. Rozszerzy to możliwości badawcze na szeroką gamę obiektów biologicznych i innych, których nie udawało się do tej pory odpowiednio wykrystalizować. Omówiony zostanie również pokrótce planowany udziału Polski w budowie i eksploatacji Europejskiego Rentgenowskiego Lasera na Swobodnych Elektronach (XFEL - http://xfel.desy.de/).

# RENTGENOWSKI LASER NA SWOBODNYCH ELEKTRONACH – ZAPOWIEDŹ REWOLUCJI W WYZNACZANIU STRUKTURY MAKROMOLEKUŁ

#### Jerzy B. Pełka, Ryszard Sobierajski

### Instytut Fizyki PAN, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa e-mail: pelkay@ifpan.edu.pl

Szybki rozwój silnych źródeł promieniowania IV generacji, krótkofalowych laserów na swobodnych elektronach (FEL – Free Electron Lasers), otworzył nowe perspektywy badania materii i procesów w niej zachodzących. Szczególnie interesujące z punktu widzenia przyszłych zastosowań są konstruowane obecnie w kilku miejscach na świecie przestrajalne źródła FEL, pracujące w zakresie rentgenowskich długości fal od ok. 6 nm aż do 0.1 nm i poniżej (X-FEL). Pierwszy z takich laserów może rozpocząć pracę już w przyszłym roku, a w 2012 r. planuje się zakończenie budowy europejskiego źródła XFEL w Desy (Hamburg), w którego rozwoju uczestniczy również Polska. Będą one emitować impulsy spójnego promieniowania o szczytowej mocy rzędu 10<sup>9</sup>-10<sup>14</sup> W i o czasie trwania kilku - kilkudziesięciu femtosekund. W tym zakresie długości fal nie istniały dotąd silne źródła o tak wyjątkowej kombinacji parametrów [1].

Oczekuje się, że lasery X-FEL radykalnie przyczynią się do postępu w wielu dziedzinach nauki i technologii. Szczególne nadzieje wiąże się z nowymi metodami precyzyjnego wyznaczania struktury makromolekuł w czasie nieporównanie krótszym niż ma to miejsce obecnie. Oparte są one na całkowicie odmiennej, w stosunku do tradycyjnych metod krystalografii, idei wyznaczania struktury na podstawie obrazów dyfrakcyjnych pojedynczych molekuł [2]. Dla biologii molekularnej i dyscyplin pokrewnych oznacza to możliwość określania struktury wielkich cząsteczek biologicznie aktywnych, np. białek, bez konieczności krystalizacji materiału badawczego. Zastosowanie lasera X-FEL pozwoli uprościć metody doświadczalne i zmniejszyć ryzyko degradacji próbek, umożliwi także skrócenie czasu badań o ponad 2 rzędy wielkości – do dni i tygodni.

Prezentacja ma na celu zwięzłe przedstawienie zasad nowej metody wyznaczania struktury makromolekuł z zastosowaniem laserów X-FEL. Omówione zostaną również wykonane ostatnio eksperymenty, m.in. z udziałem autorów, za pomocą lasera FLASH w Hamburgu (laser FEL emitujący w zakresie XUV, jest jednocześnie konstrukcją prototypową dla Europejskiego Lasera XFEL) [3,4]. Doświadczenia te w istotny sposób potwierdziły słuszność teoretycznych założeń nowej metody analizy strukturalnej.

- [1] M. Altarelli et al., DESY, Hamburg XFEL Technical Design Report No. DESY 2006-067, 2006.
- [2] R. Neutze *et al.*, *Nature* (London) **406** (2000) 752.
- [3] V. Ayvazyan et al., Eur. Phys. J. D 37 (2006) 297.
- [4] S.P. Hau-Riege, H.N. Chapman, J. Krzywinski, R. Sobierajski, et al., Phys. Rev. Lett., 98 (2007) 145502.

# NANOKRYSZTAŁY W DYFRAKCJI: NOWY MATERIAŁ, STARA METODA, NOWA INFORMACJA

### Svitlana Stelmakh, Ewa Grzanka, Stanisław Gierlotka i Bogdan Pałosz

Instytut Wysokich Ciśnień PAN, ul. Sokołowska 29/37, 01-0142 Warszawa

Zrozumienie szczególnych właściwości materiałów jest praktycznie niemożliwe bez poznania ich budowy atomowej. W dziedzinie nanomateriałów powszechne jest przyjęcie (cichego) założenia, że nano-kryształ jest małym-mono-kryształem. Przyjmuje się takie (wygodne) założenie pomimo tego, że każdy wie intuicyjnie, iż budowa nanokryształu nie może być identyczna z mono-kryształem, choćby tylko dlatego, że wykazują one szereg unikalnych cech, któych nie da się opisać przy użyciu "zwykłych" parametrów właściwych dla struktury krystalicznej (parametry sieci, grupa przestrzenna, czyniki temperaturowe etc.). Praktycznie jedynym źródłem informacji o budowie atomowej nanokryształów jest eksperyment dyfrakcyjny. Z uwagi na dostępne techniki doświadczalne właściwą dla poznania budowy atomowej nanokryształów jest dyfraktometria proszkowa. Dyfrakcja jako zjawisko fizyczne przebiega tak samo na małych i na dużych obiektach (makro- i nano-), i z tej racji prowadzenie badań nano-kryształów nie wymaga wprowadzenia specjalnych technik pomiarowych. Problem z badaniami nanokryształów polega na interpretacji dyfraktogramów: zastosowanie do nanomateriałów konwencjonalnych metod opracowywania danych doświadczalnych prowadzi nieuchronnie do błędnej ich interpretacji.

Źródłem błędów w dyfraktometrycznych badaniach nanokryształów jest:

- (1) stosowanie przybliżonych wzorów opisujących dyfrakcję w postaci refleksów Bragga: długość koherencji jest większa niż rozmiar obiektu, oraz
- (2) przyjęcie założenia, że nano-kryształ ma budowę jednorodną: właściwym modelem nano-kryształu jest ziarno, które składa się z części wewnętrzej (core) oraz otaczającej warstwy powierzchniowej (shell) o budowie różnej od wnętrza.

Ze względu na (1) i (2) położenia maksimów natężenia na dyfraktogramach podlegają przesunięciom względem położeń pików Bragga idealnej sieci. Dlatego też przypisywane tym położeniom parametry sieci stają się wartościami pozornymi. Ten efekt może być wykorzystany dla określenia budowy nano-kryształu opisanego modelem core-shell, poprzez wyznaczenie wartości pozornych parametrów sieci, *alp*, (*apparent lattice parametr*) dla indywidualnych maksimów natężenia (pozornych refleksów Bragga) i analizę charakterystycznego kształtu funkcji przedstawiającej zmiany *alp* ze wzrostem wektora (kąta) dyfrakcji [1].

Ze względu na różnice budowy atomowej pomiędzy wnętrzem (core) i powierzchnią nano-ziaren (shell), amplitudy drgań termicznych atomów we wnętrzu i na powierzchni nanokryształów różnią się między sobą [2]. Podobnie opis zmian strukturalnych nano-kryształów zachodzących w warunkach wysokich ciśnień wymaga uwzględnienia różnych ściśliwości we wnętrzu i na powierzchni ziaren [3].

- [1] B.Palosz, S.Stelmakh, E.Grzanka, S. Gierlotka, W.Palosz, Z.Kristallogr. (2007) in the press
- [2] S.Stelmakh, E.Grzanka, M.Wojdyr, Th.Proffen, S.C.Vogel, T.W.Zerda, W.Palosz, B. Palosz, Z. Kristallogr. 222 (2007) 174.
- [3] J.Zhang, Y.Zhao, B,Palosz, Appl. Phys. Lett. 90, (2007) 043112.

## MICROSCOPIC MECHANISM OF SILVER DIFFUSION IN HIGH TEMPERATURE PHASE OF PRUSTITE - Ag<sub>3</sub>AsS<sub>3</sub>

### Adam Pietraszko and Anna Gągor

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

Prustite is a naturally occurring mineral that attracts considerable attention for its technological applications in acoustoelectronics and nonlinear optics as well as for the wide variety of interesting physical phenomena such as, *e.g.* superionic conduction, modulated and ferroelectric phases. Although the low temperature phases of this compound are reasonably well understood, there is considerable speculation in the literature about the microscopic mechanism of silver diffusion in high temperature phases [1,2].

In order to establish the ionic conduction mechanism at the atomic level in the high temperature and superionic phase the detailed structure analysis based on a singlecrystal X-ray diffraction has been performed in the range of 295-695 K. The results have been confirmed with the electrical conductivity data. The temperature dependent conductivity of single-crystal prustite has been measured over the temperature range from 300 to 545 K by means of impedance spectroscopy. A first order phase transition has been found to occur at temperature above 502 K.

Elastic X-ray diffraction allows to determine anharmonic displacement of ions in superionic crystals. The measured intensities contain information about the average distribution of atoms about their equilibrium positions and also enable to determine an effective one-particle potential in which the atoms are moving. Therefore, possible diffusion paths for the silver ions have been found in prustite with the use of the final structure model and refined anharmonic probability function. On the basis of these data we determined the potential along the conduction path and calculated the potential barrier. It occurred that the value of the barrier 0.5eV is identical with the activation energy of conductivity. It was also found that the superionic phases transition is isostructural and effective pseudo potentials are almost independent of temperature. This implies that even in superionic phase the silver sublatice is ordered. Thus, the phase transition to superionic phase can be related to local symmetry change induced by the lattice dynamics.

The paper was supported by the grant 3 T08A 079 27 from the Committee of Scientific Research in Poland.

#### References

K.A. Schonau and S.A.T. Redfern Journal of Applied Physics, (2000), 12
T.D. Kruszelnicka, Solid State Physics, (1980), 22

# DLACZEGO CZĄSTECZKI CHLOROFORMU I BROMOFORMU W WYSOKOCIŚNIENIOWYCH FAZACH KRYSTALICZNYCH SĄ UPORZĄDKOWANE POLARNIE

#### Kamil Dziubek i Andrzej Katrusiak

Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Krystalizacja achiralnych lub racemicznych cząsteczek w niecentrosymetrycznych grupach przestrzennych pozostaje wyzwaniem dla badaczy zajmujących się inżynierią krystaliczną. Kryształy charakteryzujące się polarnym i niecentrosymetrycznym upakowaniem cząsteczek są interesujące ze względu na możliwość ich stosowania w optyce nieliniowej i wykorzystania jako przewodników optoelektronicznych. Jednakże jedynie 10-15% związków chemicznych o achiralnych cząsteczkach krystalizuje w niecentrosymetrycznych grupach przestrzennych [1], [2].

Cząsteczki chloroformu i bromoformu, będących względnie prostymi pochodnymi metanu, są sztywne, o trwałych momentach dipolowych. Pod ciśnieniem atmosferycznym chloroform krzepnie w 210 K krystalizując w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *Pnma* ( $\alpha$ -CHCl<sub>3</sub>) [3]. W zakresie od temperatury krzepnięcia do temperatury wrzenia ciekłego azotu nie stwierdzono przemiany fazowej. Natomiast w krystalicznym bromoformie zaobserwowano ciekawą sekwencję przemian fazowych. Badania neutronograficzne deuterowanego bromoformu [4] ujawniły, że pomiędzy 281 K (temperatura krzepnięcia), a 268 K tworzy się faza  $\alpha$  o symetrii grupy przestrzennej *P6*<sub>3</sub>/*m*, zbudowana z warstw cząsteczek nieuporządkowanych względem płaszczyzny (001). Poniżej 268 K  $\alpha$ -bromoform przekształca się w uporządkowaną trójskośną formę  $\beta$ , o symetrii grupy przestrzennej *P* $\overline{1}$ . Szybkie schłodzenie CDBr<sub>3</sub> do temperatury wrzenia ciekłego azotu daje uporządkowaną trygonalną fazę  $\gamma$ , krystalizującą w grupie przestrzennej *P* $\overline{3}$ . Faza ta, ogrzana do temperatury wyższej niż 193 K, ulega nieodwracalnej przemianie do fazy  $\beta$ .

Chcąc uzupełnić diagramy fazowe CHCl<sub>3</sub> i CHBr<sub>3</sub> o zakres wysokiego ciśnienia przeprowadzono badania rentgenograficzne monokryształów wyhodowanych w komorach z kowadełkami diamentowymi w 0,62 i 0,75 GPa (CHCl<sub>3</sub>), oraz 0,20 i 0,35 GPa (CHBr<sub>3</sub>). Chloroform w 0,62 GPa krystalizował w znanej uprzednio fazie  $\alpha$ , co jest zgodne z wynikami wstępnych badań wysokociśnieniowych przeprowadzonych w 1968 roku przez Fourme'a [5]. Natomiast w 0,75 GPa tworzyła się nowa, polarna faza krystalizująca w grupie przestrzennej  $P6_3$  ( $\beta$ -chloroform). W bromoformie, zarówno w 0,20 jak i w 0,35 GPa powstawała nowa faza  $\delta$ , izostrukturalna z  $\beta$ -CHCl<sub>3</sub>. Co ciekawe, wszystkie wspomniane struktury, z wyjątkiem  $\alpha$ -CHCl<sub>3</sub>, zbudowane są z analogicznych warstw cząsteczek trihalometanów powiązanych motywami halogen…halogen…halogen o kształcie trójkąta równobocznego [6] i charakteryzujących się jednakowym zwrotem wszystkich grup CH.

Oddziaływania występujące w kryształach chloroformu i bromoformu można także interpretować stosując izopowierzchnie gęstości elektronowej z naniesioną barwną skalą potencjału elektroststycznego. W ten sposób wyróżnione są obszary

z dodatnim i ujemnym potencjałem, i uwidoczniona jest agregacja cząsteczek porzez siły elektrostatyczne (Rys. 1).



Rys. 1. Ułożenie warstwy (001) cząsteczek w strukturze  $\beta$ -chloroformu. Barwna skala na izopowierzchniach gestości elektronowej (0,001 a.u) obrazuje potencjał elektrostatyczny od wartości dodatnich (kolor niebieski) do ujemnych (kolor czerwony). Obliczenia ab initio na poziomie DFT z zasto-sowaniem funkcjonału B3LYP w bazie funkcyjnej 6-311++G(d,p) przeprowadzono za pomocą programu GAUSSIAN03 [7].

- [1] B. K. Saha, A. Nangia, J.-F. Nicoud, Cryst. Growth Des., 6 (2006) 1278-1281.
- [2] E. Pidcock, Chem. Comm., (2005) 3457-3459.
- [3] R. Fourme, M. Renaud, C. R. Acad. Sc. Paris, 263 (1966) 69-72.
- [4] R. Myers, B. H. Torrie, M. J. Powell, J. Chem. Phys., 79 (1983) 1495-1504.
- [5] R. Fourme, J. Appl. Cryst. 1 (1968) 23-30.
- [6] A. Anthony, G.R. Desiraju, R.K.R. Jetti, S.S. Kuduva, N.N.L. Madhavi, A. Nangia, R. Thaimattam, V.R. Thalladi, *Cryst. Eng.*, 1 (1998) 1-18.
- [7] Frisch, M. J. et al. (2003) GAUSSIAN03, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh PA.

# ZNACZENIE KRYSTALOGRAFII WE WSPÓŁCZESNEJ RENTGENOWSKIEJ ANALIZIE STRUKTURALNEJ CIECZY

### Henryk Drozdowski

Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 85, 61-614 Poznań, e-mail: riemann@amu.edu.pl

Precyzyjna znajomość parametrów i budowy przestrzennej cząsteczek jest punktem wyjściowym w rentgenowskiej metodyce badań strukturalnych cieczy. Modele przestrzenne cząsteczek można konstruować jeżeli znana jest ich struktura chemiczna, długości wiązań oraz promienie van der Waalsa dla atomów i grup funkcyjnych [1,2]. Kształt cząsteczek określa się trzema wartościami promienia  $\bar{r}_0$ , które wynikają z rzutów ortogonalnych cząsteczki na trzy wzajemnie prostopadłe płaszczyzny (rys. 1) [3].

Obrazy rozpraszania promieniowania rentgenowskiego w cieczach, powstałe przy zastosowaniu metod dyfrakcyjnych, są bezpośrednio związane z upakowaniem atomów i cząsteczek. Te obrazy dyfrakcyjne dają informację o najbliższym uporządkowaniu atomów i cząsteczek. Parametrami charakteryzującymi najbliższe uporządkowanie są wartości najbliższych odległości, określających promienie sfer koordynacyjnych, liczby koordynacyjne oraz stopień uporządkowania. Promień pierwszej sfery koordynacyjnej jest najmniejszą średnią odległością międzycząsteczkową w cieczy.

Wartość średniej najmniejszej odległości międzycząsteczkowej  $\overline{R}$  może być wyznaczona bezpośrednio na podstawie doświadczalnej funkcji rozkładu natężenia promieniowania rozproszonego [4]. Ilościowa interpretacja tej funkcji opiera się na ustaleniu położenia głównych maksimów natężenia promieniowania rozproszonego  $\Theta_{max}$  i zastosowaniu wzoru:

$$\overline{R} = \frac{7.73}{S_{max}} - 0.3, \qquad (1)$$

który określa średnią najmniejszą odległość centrów cząsteczek rozpraszających. Wartość  $S_{max} = 4\pi \sin \Theta / \lambda$  związana jest z długością fali  $\lambda$  i z kątem  $\Theta_{max}$  odczytywanym bezpośrednio z kątowego rozkładu natężenia obrazu dyfrakcyjnego. Wzór powyższy obowiązuje dla głównych maksimów, gdyż tylko one są wynikiem interferencji międzycząsteczkowej uwarunkowanej rozpraszaniem na sąsiadujących cząsteczkach.

W cieczach nie występuje trójwymiarowa periodyczność struktury, więc pojęcie komórki elementarnej, w takim znaczeniu jak dla ciał krystalicznych, nie istnieje. Aperiodyczny charakter budowy wewnętrznej cieczy sprawia, iż w materiałach tych łamane jest prawo wymiernych wskaźników oraz zasada translacji. Odmienność budowy wewnętrznej cieczy jest powodem interesujących właściwości fizycznych i chemicznych cieczy.

Można jednak wprowadzić pojęcie sferycznej pseudokomórki elementarnej [5]. Ze względu na sferyczną symetrię rozkładu cząsteczek w cieczy, znajomość wartości  $\overline{R}$  oraz objętości własnej cząsteczki  $V_0$  umożliwia wyznaczenie średniego współczynnika upakowania  $\overline{k}$  na podstawie zależności [6]:

$$\bar{k} = \bar{n} \, \frac{V_0}{\bar{V}},\tag{2}$$

gdzie  $\overline{n}$  jest średnią liczbą cząsteczek w cieczy, zawartą w objętościach  $\overline{V}$ , które ograniczono do objętości pierwszej, drugiej i trzeciej sfery koordynacyjnej o promieniach odpowiednio  $\overline{r_1}$ ,  $\overline{r_2}$ ,  $\overline{r_3}$  [7]. Objętość własną cząsteczek  $V_0$  wyznacza się [8] za pomocą wartości inkrementów objętości odpowiadających udziałom poszczególnych atomów w objętości ogólnej.

Znajomość współczynnika upakowania cząsteczek  $\overline{k}$ , ze względu na jego sens fizyczny [6], odgrywa ważną rolę przy rozwiązywaniu struktury najbliższego uporządkowania w cieczach. Porównanie średnich wartości współczynników upakowania cząsteczek w cieczach i w kryształach molekularnych prowadzi do nierówności

$$k_c < k_k, \tag{3}$$

gdzie  $k_c$  jest średnim współczynnikiem upakowania cząsteczek w cieczach, a  $k_k$  – współczynnikiem upakowania w kryształach organicznych. W fazie ciekłej cząsteczki mają do dyspozycji niemal dwukrotnie większy obszar przestrzeni aniżeli w kryształe [7]. W cieczach upakowanie i siły oddziaływania międzycząsteczkowego są mniejsze niż w kryształach.



Rys. 1. Model struktury cząsteczki  $\alpha$  – metylonaftalenu  $C_{10}H_7 - CH_3$  w trzech

rzutach ortogonalnych /  $\overline{R}_{C}$  =(1,80±0,01) Å;  $\overline{R}_{H}$  =1,17±0,01) Å / [3]

- [1] A.I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals*, Izd. Nauka, Moskwa 1971.
- [2] A.I. Kitaigorodsky, Organiczeskaja Kristałłochimija, Izd. AN SSSR 1955.
- [3] H. Drozdowski, Chem. Phys. Letters, 351 (1-2), 53-60 (2002).
- [4] Voigtlaender-Tetzner, Z. Phys., 150, 215 (1958).
- [5] A. Mikusińska-Planner, J. Mol. Liq., 31, 203 (1986).
- [6] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 40 (4), 421-434 (2002).
- [7] H. Drozdowski, Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej, seria Fizyka nr 75, Wyd. Nauk. UAM 2001.
- [8] A.I. Kitaigorodsky, The Theory of Crystal Structure of Organic Molecules, Cornell University Press, Ithaca-New York 1979.

### ZDALNE STEROWANIE POMIARAMI SYNCHROTRONOWYMI

### Mirosław Gilski

Wydział Chemii Uniwersytetu im. A. Mickiewicza i Centrum Badań Biokrystalograficznych Instytutu Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu

Współczesna krystalografia, w szczególności krystalografia białek, swój szybki rozwój zawdzięcza w dużej mierze dostępności do promieniowania synchrotronowego. Od pewnego czasu, duże ośrodki synchrotronowe, wyposażają swoje linie pomiarowe w zdalnie sterowane roboty, które potrafią precyzyjnie umieścić kryształ w wiązce, wycentrować go oraz zarejestrować dane dyfrakcyjne. Jednocześnie rozwijane jest oprogramowanie, które pozwala w inteligentny sposób integrować i sterować wszystkimi modułami linii synchrotronowej [1]. Problemy logistyczne i wysoki stopień skomplikowania pomiarów synchrotronowych skłaniają do poszukiwania nowych rozwiązań i sposobów jeszcze bardziej efektywnego wykorzystania istniejących zasobów. Jedna z propozycji polega na wysłaniu pocztą kurierską zamrożonych w ciekłym azocie kryształów białkowych do ośrodka synchrotronowego i przeprowadzeniu pomiarów za pośrednictwem łączności internetowej. Program komputerowy o nazwie DNA (automate**D** collectio**N** of dat**A**), umożliwiający taką operację, powstaje w ramach projektu BioXHIT Unii Europejskiej. Program ten zaprojektowany jest w celu pełnej automatyzacji procesu rejestracji i procesowania danych dyfrakcyjnych.

W listopadzie 2006 r. z siedziby Centrum Badań Biokrystalograficznych (CBB) w Poznaniu przeprowadzono po raz pierwszy całkowicie zdalny pomiar dyfrakcyjny w największym europejskim ośrodku synchrotronowym ESRF w Grenoble [2]. Łączność pomiędzy CBB i ESRF nawiązano za pośrednictwem Internetu, a oprogramowanie DNA umożliwiło operowanie linią synchrotronową i kryształami białkowymi w Grenoble za pośrednictwem klawiatury i myszy komputera osobistego. W trakcie takiej sesji pomiarowej istnieje możliwość sprawdzenia jakości kryształów, monitorowania i zmieniania parametrów linii pomiarowej oraz zarejestrowania danych dyfrakcyjnych. Efekty takiego w pełni kontrolowanego pomiaru, w postaci obrazów dyfrakcyjnych i wyników procesowania danych, można kilka minut później zobaczyć na ekranie komputera. Ten udany eksperyment otwiera perspektywy dla prowadzenia synchrotronowych pomiarów krystalograficznych praktycznie z dowolnego miejsca, dając przy tym możliwość pełnej kontroli nad prowadzonym eksperymentem.

#### Literatura

[1] A. Beteva et al. Acta Cryst. (2006) D62, 1162-1169

[2] M. Jaskolski, M. Gilski, Academia (2007) 2(10), 8-11

# PAKIET PROGRAMÓW WSPOMAGAJĄCYCH WYZNACZANIE GRUPY PRZESTRZENNEJ

# Andrzej Olech<sup>a</sup>, <u>Paweł Serda<sup>b</sup></u>, Stanisław Hodorowicz<sup>a</sup>, Katarzyna Stadnicka<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>b</sup>Uniwersytet Jagielloński, Środowiskowe Laboratorium Analiz Fizykochemicznych i Badań Strukturalnych, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków e-mail: olech@chemia.uj.edu.pl

Oprogramowanie współczesnych dyfraktometrów z reguły zawiera procedury ustalające typ sieci Bravais'go i dopuszczalne grupy dyfrakcyjne, już ze wstępnych danych pomiarowych. W pewnych przypadkach sugerowane rezultaty są niejednoznaczne, a nawet błędne, zarówno z powodu uproszczeń w stosowanych algorytmach, jak i szumów i przesunięć systematycznych obecnych we wszystkich wynikach pomiarów (tu: położeń refleksów dyfrakcyjnych i ich intensywności).

W takich wypadkach może oddać usługi wytworzony przez nas pakiet programów do rozszerzonej analizy statystycznej danych dyfrakcyjnych. W skład tego pakietu wchodzą trzy odrębne moduły, a zasada działania ich wszystkich polega na rachunkowym wykonaniu wszystkich możliwych porównań dostępnych danych, w ten sposób, w jaki dokonuje się testów hipotez statystycznych, a następnie odpowiednim podsumowaniu wyników.

Dane startowe dla pierwszego modułu (programu o nazwie BL, od <u>B</u>ravais Lattice) stanowią parametry sieci wraz z ich odchyleniami standardowymi. Mogą one dotyczyć zarówno monokryształu jak i proszku, i być otrzymane dowolnym, poprawnie działającym programem. Jedynym warunkiem jest, aby dotyczyły dowolnie wybranej komórki, niekoniecznie zredukowanej, ale koniecznie prymitywnej, i były wyznaczone bez narzucania jakichkolwiek więzów (czyli tak jak w przypadku układu trójskośnego). Testy statystyczne zawarte w programie BL pozwalają określić tzw. charakter sieci poprzez obliczenie prawdopodobieństw, z jakimi są spełniane relacje wiążące elementy macierzy Niggli'ego. Relacje te, wymagane dla każdego z 44 rodzajów charakterów sieci, w konsekwencji pozwalają ustalić typ sieci Bravais'go (jeden z 14 możliwych dla klasycznych kryształów).

Pozostałe dwa moduły operują na pliku zarejestrowanych intensywności refleksów dyfrakcyjnych, wraz z ich odchyleniami standardowymi, wywskaźnikowanych już w konwencjonalnym dla danej sieci układzie współrzędnych, ustalonym przez wcześniejsze badanie programem BL. Program LC (od Laue Class) testuje równość intensywności refleksów zależnych poprzez poszczególne potencjalne elementy symetrii punktowej. Testy te pozwalają na przypisanie prawdopodobieństw wystąpienia dla każdej z 11 klas Lauego. Program LC ma więc zastosowanie jedynie do danych monokrystalicznych. Ostatni moduł, program ES (Extinction Symbol), kontynuuje testowanie pełnego zbioru danych dyfrakcyjnych pod kątem występowania wygaszeń systematycznych wszystkich rodzajów. Te testy pozwalają z kolei na określenie tzw. typu symbolu ekstynkcyjnego. Weryfikacja jest dokonywana w sensie ilościowym, przez podanie prawdopodobieństw wystąpienia każdego z możliwych 219 symboli ekstynkcyjnych (uwzględniając również niestandardowe ustawienia w ukła-dach jednoskośnym, rombowym i trygonalnym). Program ten może więc być użyty również do testowania danych proszkowych, pod warunkiem zastosowania pełnego zbioru danych, dla którego proces wskaźnikowania pozwolił wyznaczyć również intensywności słabych i potencjalnie wygaszonych refleksów. Warunkiem powodzenia przy korzystaniu z programów LC oraz ES jest dysponowanie pełnym zbiorem danych dyfrakcyjnych, nie ograniczonym poprzez jakąś wcześniejszą decyzję a priori o rejestracji tylko refleksów z pewnej części sfery Ewalda.

Typowe zastosowania prezentowanego pakietu programów obejmują m. in.:

- a) wspomaganie prawidłowego przebiegu eksperymentu dyfrakcyjnego dla monokryształu o nieznanej strukturze;
- b) wyszukiwanie struktur nie poddających się klasycznemu opisowi, jak struktury z modulacją, nieporządkiem, czy podstawieniami, struktury z dodatkowymi lokalnymi elementami symetrii, wykazujące pseudosymetrię itp.;
- c) testowanie jakości źródeł promieniowania rentgenowskiego, dyfraktometrów i ich oprogramowania, z wykorzystaniem kryształów wzorcowych, o znanym typie grupy przestrzennej, nie wykazujących znaczącej ekstynkcji i cechujących się stabilnością parametrów sieci, znanych z dużą dokładnością.

Prezentowany pakiet programów został, w swojej nowej wersji, zaopatrzony w wygodny graficzny interface użytkownika i działa w systemie Windows (od wersji Windows 95 wzwyż). Do celów badawczych, dla użytkowników akademickich, jest on dostępny bezpłatnie od autorów drogą e-mail.

# **RECENT ACHIEVEMENTS IN THE DEVELOPMENT OF SINGLE CRYSTAL DIFFRACTION SOLUTIONS**

### Frank van Meurs

#### Bruker AXS BV, Oostsingel 209, 2612 HL Delft, The Netherlands

Bruker AXS is involved in design, development, manufacturing, installation and maintenance of Advanced X-ray Solutions in the application fields of X-ray Fluorescence (XRF), Microanalysis, Powder Diffraction (XRD) and Single Crystal Diffraction (SCD).

Over the past decades the development of single crystal diffraction systems has undergone fundamental changes. After the first automatic single crystal diffractometers have appeared on the market (~1970) for about a decade companies have been working almost exclusively on the development of software. The next decade can be characterized by small steps in hardware improvements and the first 2-D detectors were developed. Of these, the most revolutionary have been the **Xentronics** and **FAST** both real time detectors (former products of Nicolet and Nonius, respectively). Thereafter Imaging Plates took over the 2-D detector part of the market; primarily the biocrystallography part of the market. In the middle of the 90's CCD-detectors came onto the market and brought many changes, in speed, quality and mode of operation.

Surprisingly, the progress did not change the requirements on the sample and beam size, while with the modern detectors samples that have long considered being intractable can now be considered routine structures. Since a few years only crystallographers, or increasingly chemists, have discovered that there are just as many (or even more) samples that have to be put on the side now, while they have some, if not all, of the solution within reach. With modern CCD-detectors much smaller samples can be measured successfully with Cu-radiation than with Mo. The interaction between matter and radiation, reflection intensity, increases with the ratio Lambda(Cu)/Lambda(Mo)-cubed, while the moving from Mo- to Cu-radiation. The absorption effects are proportional to the sample volume. The fact that all CCD-detectors produce signals which are proportional with the photon energy of the radiation is largely outweighed by the lower noise produced in modern CCD-cameras or even better in Microgap detectors. The ÅXIOM 200 is such a Microgap detector.

Other areas which will help pursuing the route to solve ever smaller single crystal sample are X-ray sources and optics. With the new products developed in these areas we do not only serve these experiments, but also help reducing the cost of ownership (less maintenance), increase the up-time and protect the environment (by consuming less energy and water).

Apart from other recent innovation, we will present the Åxiom: A new type of imaging detector for X-ray crystallography based upon resistive Microgap technology. These Micropattern detector technologies have originally been developed for highenergy particle physics experiments<sup>1</sup>. Some of the detectors of this type, such as the VÅNTEC, are already on the market in other Bruker AXS powder diffraction products. For single crystal diffraction experiments, we now offer a 20 cm large 2D detector (Figs. 1 and 2.)



Fig. 1. The ÅXIOM200 Detector.



Fig. 2. ÅXIOM Diffraction pattern of Thaumatin.

Recently Bruker AXS has also introduced the MicroSTAR Ultra (Figure 3). The MICROSTAR ULTRA delivers far more photons to your sample than any other home source. With twice the intensity of the most powerful competitor, the MICROSTAR ULTRA is comparable to second generation beam lines. High intensity and unprecedented stability make the MICROSTAR ULTRA the first choice for biological crystallography. With its revolutionary Hypercool<sup>TM</sup> anode design\*, innovative electron optics\* and unequalled HELIOS X-ray optics, the MICROSTAR ULTRA delivers over 8 x  $10^{10}$  X-rays/mm<sup>2</sup>-sec. This incredible intensity is combined with the best beam characteristics available: uniform cross section, selectable divergence and superb spectral purity. Screening very small or weakly diffracting crystals, collecting data to higher resolution, SAD phasing at home: the MICROSTAR ULTRA makes it possible to easily investigate samples that were previously impossible to analyze in the home laboratory. With state-of-the-art electronics and the novel Hypercool<sup>TM</sup> anode, the MICROSTAR ULTRA is extremely stable and dependable. The ULTRA offers the highest uptime of any generator, providing X-rays whenever you need them.



Fig. 3. Performance of MicroSTAR ULTRA compared with conventional rotating anode generators.

#### References

- <sup>1</sup> Bachman S., Bressan A., Ropelski L., Sauli F., Nuclear Physics A, 2000, 663, 1069C-1072C.
- \* Patent pending

# ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

### Marcus J. Winter

#### Oxford Diffraction Ltd., 68 Milton Park, Abingdon, Oxfordshire OX14 4RX, U.K.

For many years - since the origins of Oxford Diffraction as KUMA Diffraction (Wrocław), we have led developments in crystallography – most especially in the areas of X-ray source and CCD area detector design. Most recently, the unique and R&D100 award-winning 'Gemini' instruments have brought immense flexibility and convenience with the availability of twin, co-mounted sources – so availing, on a fully automatic and almost instantly-changeable basis, both Mo K $\alpha$  and Cu K $\alpha$ . Therefore, the vast bulk of all applications in chemical and biological crystallography can now be supported using a single Gemini instrument. A number of examples will be provided.

As a complement in support of most effective home-laboratory and synchrotron data-collection, Oxford Diffraction has most recently introduced the PX Scanner instrument. The PX Scanner allows firstly optical visualisation and then automatic in situ X-ray inspection of crystals as they grow in multi-well plates. This direct X-ray diffraction quality assessment of putative protein crystals before they are harvested from multi-well plates prevents false identification of diffraction-quality crystals and discriminates from other objects such as amorphous precipitate. This has considerable benefits for the structural biologist practising X-ray crystallography in terms of reduced consumption of protein, time and resource savings, as well as improved scientific outcomes. Several examples are described of experimental in-situ X-ray diffraction of real-life protein crystals in various stages of growth and of various sizes (as small as a few tens of microns) to illustrate the ability to process the X-ray data. Practical issues such as plate absorption and scattering are discussed and it is shown how these are overcome. Finally a discussion is presented of how the new instrument informs the methodology of crystallisation screening and optimisation as well as pre-synchrotron crystal screening and how this leads to increased productivity.

## CRYSTAL STRUCTURES OF Fc FRAGMENT OF MONOCLONAL ANTIBODY IgG1 IN COMPLEXES WITH LIGANDS

### A. Bujacz, G. Bujacz, I. Redzynia

Institute of Technical Biochemistry, Technical University of Łódź, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, Poland

Monoclonal antibodies (MAb), due to their high selectivity to the target-specific receptors, are recently used as main anticancer drug components, as well as being utilized in many diagnostic tests. Their production is very expensive because of high costs of the purification process. Our research is a part of the European AIMs Project, the goal of which is to develop innovative, interactive materials, which could optimize cost-effective processes of MAb purification. The current methods of MAb purification are based on chromatography columns with protein A agarose. This material is universal for a wide range of antibodies; however, it is expensive and impractical for use in purification on an industrial scale.

As a source of Fc we used an anticancer drug - Herceptin, in which monoclonal antibody IgG1 is the active component. We performed the cleavage of IgG1 [1] using papain to obtain the isolated Fc fragment, which after purification, concentration and buffer exchange was crystallized with ligands. Crystals were measured on the EMBL synchrotron, using R,R-2,3-butanediol as a cryoprotectant.

We determined a number of crystal structures of the Fc complexes with ligands from two leading groups: "cauliflower" peptidomimic and triazine derivatives. All structures were solved in the  $P2_12_12_1$  space group. In the asymmetric unit, there are 2 monomers (A,B) creating a homodimer, the shape of which is reminiscent of a twisted horseshoe. The interactions of chains A and B in the crystal lattice are not identical. Chain A is involved in more crystal contacts and chain B has a better access to the water channels. The unit cell contains four homodimers, related by three perpendicular two-fold



screw axes. The domains of each monomer (CH2, CH3) possess predominantly  $\beta$  architecture. The CH2 domains are naturally glycosylated and a proper distance between them is maintained through the polysaccharide chains interactions. The "cauliflower" peptidomimic ligands interact with the CH2 domain of chain B close to the linker region with CH3, but the triazine derived ligands have fewer binding sites.

The structural information of the Fc-ligand complexes can lead to the designing of a new generation of active components for chromatographic columns, which will significantly reduce the overall costs of monoclonal antibody production.

#### References

 Cresswell C, Newcombe AR, Davies S, Macpherson I, Nelson P, O'Donovan K, Francis R.Biotechnol Appl. Biochem; 2005, pg.163-8

# [{CuSSi(OBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(2,2'-bipy)] - POLIMERYCZNA STRUKTURA SILANOTIOLANU MIEDZI(I) Z 2,2'-BIPIRYDYLEM JAKO DODATKOWYM LIGANDEM

Anna Kropidłowska<sup>1</sup>, Jan Janczak<sup>2</sup> i <u>Barbara Becker<sup>1</sup></u>

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk Instytut Niskich Temperatur i Badań StrukturalnychPolskiej Akademii Nauk P Nr 1410, 50-950 Wrocław 2

Homoleptyczny cyklo-tetrakis-tri-*tert*-butoksysilanotiolan miedzi(I) -  $[CuSSi(OBu^{t})_{3}]_{4}$  - zsyntezowany, scharakteryzowany strukturalnie i opisany w 1990 roku był pierwszym silanotiolanem Cu, jaki w ogóle otrzymano [1]. Związek ten (Rys.1), dzięki koordynacji miedzi tylko przez dwa ligandy silanotiolanowe (L.K.=2),



stwarzał realną szansę wypróbowania możliwości otrzymania pierwszych kompleksów heteroleptycznych – takich, gdzie obok liganda silanotiolanowego można byłoby też znaleźć ligandy innego typu i liczba koordynacyjna zwiększałaby się do L.K.=3÷4.

Rys. 1 Tetrameryczny silanotiolan miedzi

Próby takie powiodły się. Co więcej, w bardzo prostej reakcji:

$$[CuSSi(OBut)_3]_4 + 4L_2 =$$
  
= 4 [{CuSSi(OBu<sup>t</sup>)\_3}L\_2]

udało się otrzymać dwa monometaliczne związki kompleksowe, dla których L.K.=3


Wynik reakcji był inny, gdy zamiast fenantroliny został użyty 2,2'-bipirydyl (L<sub>2</sub>), gdyż stechiometria powstałego produktu odpowiadała wzorowi [{CuSSi(OBu<sup>l</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>bipy].

Znany jest tylko jeden kompleks o podobnym składzie:



 $[{Cu(SC_6H_2-Pr^i-2,4,6)}_2(bipy)] [4], w którym tylko \frac{1}{2} atomów miedzi wiąże bipirydyl!$ 

Bipirydyl jst jednym z najczęściej stosowanych ligandów. Często "zakłada się", że ma właściwości bardzo podobne do fenantroliny. W roztworze jednak, wskutek swobodnej rotacji, przyjmuje formę trans, dopiero chelatowanie metalu wymusza drugi układ.

## Struktura [{CuSSi(OBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(bipy)] jest polimeryczna i inna od pozostałych!

W strukturze są dwa atomy niezależne - Cu1 i Cu2. Cu2 jest obsadzony połówkowo i tworzy się polimer. Dodatkowo, tylko jeden z pierscieni bipirydylu jest niezależny, drugi tworzy się poprzez odbicie w środku symetrii.



### Literatura

- [1] B. Becker, W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, Polyhedron 9 (1990) 1659.
- [2] B. Becker, W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, *Polyhedron* 11 (1992) 613.
- [3] B. Becker, W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, *Inorg. Chim. Acta* 214 (1993) 9.

[4] D.Ohlmann, C.M.Marchand, H.Schonberg, H.Grutzmacher, H.Pritzkow, Z. Anorg Allg. Chem. 622 (1968) 1349.

# ANALIZA EKSPERYMENTALNYCH GĘSTOŚCI ELEKTRONOWYCH TETRAAZAMAKROCYKLICZNYCH KOMPLEKSÓW MIEDZI(II) I NIKLU(II)

### Sławomir Domagała, Krzysztof Woźniak

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

W niniejszej prezentacji przedstawiamy własności eksperymentalnych i teoretycznych rozkładów gęstości elektronowej w tetraazamakrocyklicznych kompleksach miedzi(II) i niklu(II). Kompleksy te służą jako podstawowe podjednostki do syntezy nowych związków chemii supramolekularnej takich jak: bismakrocykle o konformacji face-to-face, zawierające oddziaływujące ze sobą jony metali w identycznej koordynacji, czy katenany lub rotaksany oparte na bismakrocyklach i - na przykład eterach koronowych. Niestety, rzetelne pomiary gęstości elektronowych i udokładnienie multipolowe było możliwe jedynie dla niektórych, modelowych kompleksów monomakrocyklicznych, ponieważ jedynie te związki krystalizują i rozpraszają promieniowanie rentgenowskie dostatecznie dobrze (przykład na Rysunku 1a).

Dla wybranych związków zostały zbadane topologiczne właściwości gęstości elektronowej  $\rho(\mathbf{r})$  i laplasjanu gęstości elektronowej  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  w punktach krytycznych wiązań. Ponadto określono ciągły rozkład - $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  wzdłuż wybranych wiązań i przedstawiono grafy atomowe laplasjanu dla jonów metali. Dla kompleksu zawierającego jon Ni(II) została wykonana analiza błędów  $\rho(\mathbf{r})$  i  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  (Rysunek 1c). Dla wybranych układów policzono eksperymentalne ładunki atomowe metodą AIM. Ponadto w prezentacji zostaną przedstawione ogólne rozważania dotyczące wpływu fluktuacji  $F_0^2$  i  $\sigma(F_0^2)$  na rezultaty otrzymywane z udokładnień multipolowych.



**Rysunek 1.** (a) Cząsteczka **16Ni**, (b) mapy ujemnego laplasjanu [eÅ<sup>-5</sup>] w płaszczyźnie zdefiniowanej przez centrum metaliczne i cztery atomy azotu w cząsteczce **16Ni**, (c) mapy błędów funkcji  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  [eÅ<sup>-5</sup>] w płaszczyźnie molekuły **16Ni**.

# DIRECTIONAL HALOGEN···HALOGEN INTERACTIONS REVEALED IN DIHALOMETHANES STRUCTURES DETERMINED AT VARIED CONDITIONS

#### Marcin Podsiadło and Andrzej Katrusiak

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

The role of interactions between halogen atoms in molecular crystals is still not fully known and understood. There are several theories, that halogen bonding is a noncovalent interaction, based on the electrostatic attraction of neighbouring molecules. They may be considerably stronger than van der Waals interactions and vital for the molecular arrangement [1, 2]. According to other theories short intermolecular halogen…halogen distances are formed in molecular crystals as a result of molecular packing [3]. Hence we have studied a series of simple dihalomethanes, the small molecules of which allow to reveal hardly disturbed basic rules governing halogen…halogen forces, their role for the crystal symmetry and properties.

We have found that dihalomethanes exhibit phase transitions and systematic isostructural relations, as summarized in Table 1. For example  $CH_2Cl_2$  and pressure-frozen phase of  $CH_2BrCl$  crystallize in space group *Pbcn*, while  $CH_2Br_2$ ,  $CH_2BrI$  and low-temperature phases of  $CH_2BrCl$  and  $CH_2I_2$  in space group C2/c.  $CH_2I_2$  exhibits polymorphism and also forms polar crystals in space group *Fmm2*.

CH <sub>2</sub> -	Cl	Br	Ι
Cl	Pbcn	<i>Pbcn*</i> ; <i>C</i> 2/ <i>c</i> *	Pnma; Pna2 <sub>1</sub> ; Fmm2*
Br	<i>Pbcn</i> *; <i>C</i> 2/ <i>c</i> *	C2/c	$C2/c^*$
Ι	Pnma; Pna2 <sub>1</sub> ; Fmm2*	$C2/c^*$	C2/c; Fmm2

Table 1. Space-group symmetries of dihalomethane crystals.

\* disordered phases

The electrostatic potential is strongly anisotropic on the surfaces of the halogen atoms: a positive cap is opposite to the C-halogen bond, and a negative ring perpendicular to this bond (Fig. 1). Owing to this distribution of charges the electrostatic attraction between halogen atoms has been observed in molecular arrangement in all the dihalomethanes crystal structures. We have employed high-pressure for investigating the crystal structure of  $CH_2CII$ , and for understanding the molecular formation and properties.

The structure of CH<sub>2</sub>CII, *in situ* pressure-frozen in a diamond anvil cell, has been determined by X-ray single-crystal diffraction at 1.10, 1.29, 2.33 and 1.56 GPa. Isothermally compressed CH<sub>2</sub>CII froze in orthorhombic space-group *Pnma*, isostructural to the low-temperature phase III of deutered analogue CD<sub>2</sub>CII [4]. Isochorically at 1.56 GPa CH<sub>2</sub>CII froze into orthorhombic phase V, space group *Fmm2*, isostructural to the high-pressure structure of CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>, with Cl and I atoms disordered. In Fig. 1 the structural relation between phases III and V of CH<sub>2</sub>CII has been presented.

The major and minor radii of the iodine and chlorine atoms [5], also corresponding to the negative and positive electrostatic potential on the molecular surface (color scale spans from -58.66 to 118.56 kJ/mol in FIg. 1a), have been indicated in red and blue, respectively. The molecular and van der Waals dimensions have been represented in scale. Electrostatic potential mapped on the molecular surface in Fig. 1b have been calculated for CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> molecule – color scale spans from -46.87 (red color) to 112.44 kJ/mol (blue color).

The transition between the  $CH_2CII$  phases III and V reveals the directional character of halogen...halogen interactions, and also a contribution for weak C–H...halogen hydrogen bonds. The change from the centrosymmetric to a polar space group is a consequence of the mechanism of this transition.



Figure 1. The pressure frozen  $CH_2CII$  crystal structures of: (a) phase III at 1.10 GPa/295 K, one layer of molecules perpendicular to *b* with shortest intermolecular I···I and Cl···I distances marked by dashed lines; (b) phase V at 1.56 GPa/295 K, one layer of disordered molecules perpendicular to *a* with shortest intermolecular halogen···halogen distances (dashed lines). The displacement ellipsoids are marked with the 50% probability.

#### References

- [1] P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma, J. S. Murray, J. Mol. Model., 13 (2007), 305-311.
- [2] M. Podsiadło, K. Dziubek, M. Szafrański, A. Katrusiak, Acta Cryst. B, 62 (2006), 1090-1098.
- [3] O. V. Grineva, P. M. Zorky, Zh. Fiz. Khim., 72 (1998), 714-720.
- [4] B. H. Torrie, O. S. Binbrek, R. von Dreele, Mol. Phys., 79 (1993), 869-874.
- [5] S. C. Nyburg, C. H. Faerman, Acta Cryst. B, 41 (1985), 274-279.

# ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY STRUKTURĄ A WŁAŚCIWOŚCIAMI MATERIAŁÓW PRZEWODZĄCYCH JONOWO OTRZYMYWANYCH NA BAZIE JODKU SREBRA

Zbigniew Wiśniewski<sup>1,2)</sup>, Ludwik Górski<sup>1)</sup>, Dariusz Zasada<sup>2)</sup> i Jacek. J. Milczarek<sup>1)</sup>

 <sup>1)</sup>Instytut Energii Atomowej, 05-400 Otwock – Świerk, Polska
 <sup>2</sup> Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. Gen S. Kaliskiego 2, 00 - 908 Warszawa, Polska

Przewodniki superjonowe stanowią mało znaną choć niezwykle interesującą grupę materiałów. Charakteryzują się one przewodnictwem elektrycznym zbliżonym do przewodnictwa półprzewodników elektronowych jednak w odróżnieniu od nich przewodnictwo elektryczne nie jest związane z ruchem lekkich i praktycznie punktowych elektronów lecz za pośrednictwem posiadających znaczną objętość i masę jonów. W przypadku prezentowanych tu materiałów – jonów srebra.

W przedstawionej tu pracy zanalizowano wpływ struktury na przewodnictwo materiałów opisywanych wzorem xAgI-(1-x)(Ag<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>). Materiały te znalazły charakteryzują się ekstremalnie wysokim elektrycznym przewodnictwem jowym w temperaturze pokojowej, jak również są istotne z punktu widzenia zastosowań praktycznych ponieważ są używane w konstrukcji ogniw zasilających rozruszniki serca [1]. Większość dotychczasowych badań koncentrowała się na materiałach dla których wartość x znajdowała się w przedziale 0,5-0.8 w przypadku których materiał ten jest amorficzny. W opisywanej tu pracy zbadano również materiały dla których x zawierał się w przedziałach 0.0- 0.5 i 0.8-1.0.

Badane materiały otrzymano w następujący sposób. Najpierw odważono składniki wejściowe w strechiometrycznych ilościach, następnie wymieszano je i umieszczono w porcelanowych tyglach i wygrzano w temperaturze ok 800 °C - 900°C. Po stopieniu materiałów wylano je między dwie stalowe płyty uzyskując w ten sposób efekt szybkiego chłodzenia z fazy ciekłej. Otrzymane próbki miały postać płasko – równoległych płytek o grubości ok. 1 mm.

Strukturę materiału zbadano metodami dyfrakcji rentgenowskiej, dyfrakcji neutronów, elektronowej mikroskopii transmisyjnej i mikroskopii optycznej.

Do badań elektrycznych wycięto z próbek krążki o średnicy 12 mm. Następnie napylono na nie srebrne elektrody. Samego pomiaru właściwości elektrycznych dokonano metodą spektroskopii impedancyjnej dokonując pomiaru impedancji próbki w zakresie częstości od 1 do 10<sup>5</sup>Hz.

Na podstawie opisywanych badań stwierdzono, że w materiałach o niskiej zawartości jodku można wyróżnić przynajmniej dwie fazy. Jedną fazę stanowi materiał amorficzny a drugą stanowią kolumnowe kryształki Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. Ponieważ procesowi krystalizacji Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> towarzyszy kurczenie się materiału, struktura otrzymywanych próbek zawierała liczne pory. W przypadku materiałów o średniej zawartości jodku srebra otrzymywane materiały były amorficzne. Dalsze zwiększanie udziału jodku srebra prowadzi z kolei do pojawiania się wytrąceń fazy  $\beta$  AgI. Faza ta jest z punktu widzenia właściwości elektrycznych izolatorem. W tym przypadku nie zaobserwowano pojawienia się porów.

Badania elektryczne wykazały, że istnieje zależność pomiędzy obecnością faz krystalicznych w badanych materiałach, zawartością jodku srebra a przewodnictwem elektrycznym. Wzrost ilości jodku srebra powoduje wzrost przewodnictwa elektrycznego zarówno w dla układów zawierających wytrącenia  $Ag_2MoO_4$  jak i w przypadku materiałów amorficznych. Największym przewodnictwem rzędu 1 S/cm charakteryzują się próbki amorficzne o maksymalnej zawartości jodku srebra. Dla materiałów w których x>0.9 wzrost ilości jodku srebra prowadzi z kolei do obniżenia przewodnictwa. Związane to jest z faktem, że ilość przewodzących jonów srebra w fazie amorficznej nie zwiększa się ze wzrostem x ponieważ wprowadzany "dodatkowy" jodek srebra wytrąca się w postaci nieprzewodzących kryształków  $\beta$ -AgI co prowadzi do blokowania tzw kanałów przewodnictwa.





Rys. 1. Przewodniki superjonowe opisywane wzorem xAgI-(1-x)(Ag<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>), gdzie x wynosi w przypadku zdjęcia A- 0.3, B-0.6, C-0.9.

### Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy. Grant 3T08D04530

#### Literatura:

[1] P.S.S Passard, M. Z. Munshi, *Handbook of Solid States Batteries and Capacitors* by Word Scientific Pub Co (1995)

# SKŁAD FAZOWY I NAPRĘŻENIA WŁASNE W TECHNOLOGICZNYCH WARSTWACH POWIERZCHNIOWYCH

#### Stanisław J. Skrzypek, Marcin Goły, Wiktoria Ratuszek, Adam Bunsch

## AGH Kraków, Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Pomiary dyfraktometryczne zawartości austenitu szczątkowego i wartości makroskopowych naprężeń własnych wykonano na próbkach dostarczonych w formie gotowych pierścieni łożyskowych wykonanych ze stali 100Cr6. Pierścienie różniły się mechaniczną obróbką powierzchniową (wygładzanie, szlifowanie). Zawartości austenitu szczątkowego i wartości makroskopowych naprężeń własnych określano w tym samym punkcie pierścieni i była to w przybliżeniu elipsa o wymiarach ok. 2 x 3 mm na powierzchni wewnętrznej pierścienia.

Zawartości austenitu w badanym materiale określono metodą rentgenowskiej ilościowej analizy fazowej (RIAF) [1,3].

Pomiary dyfrakcyjne zostały wykonane na dyfraktometrze D8-Advance z wykorzystaniem filtrowanego promieniowania lampy kobaltowej. Wykonano przeglądowy zapis dyfraktometryczny w zakresie kątowym obejmującym odbicia dyfrakcyjne od płaszczyzn {111}, {200}dla austenitu (faza  $\gamma$ , Fe $_{\gamma}$ ) oraz {110}, {200} i {211}dla ferrytu (faza  $\alpha$ , Fe $_{\alpha}$ ).

Zawartość austenitu w badanych próbkach wyznaczano metodą bezpośredniego porównania całkowitych intensywności odbić pary linii dyfrakcyjnych 111 austenitu i 110 ferrytu na podstawie wzoru [1]:

$$V_{\gamma} = \frac{C \cdot \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}}}{1 + C \cdot \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}}} \cdot (1 - V_{w})$$

gdzie: V<sub>γ</sub> - zawartość austenitu szczątkowego, I<sub>γ</sub> - całkowita intensywność piku 111γ, I<sub>α</sub> - całkowita intensywność piku 110α, C, - współczynnik zależny od składu stali oraz warunków pomiaru (C=R<sub>α</sub>/R<sub>γ</sub>=1,3), V<sub>w</sub> - zawartość węglików w stali (w badanym przypadku V<sub>w</sub>=6,5 % obj.[1])

Odpowiednio zmodyfikowany w/w wzór stosowano dla 5-ciu linii dyfrakcyjnych od płaszczyzn {111} i {200} austenitu oraz {110}, {200} i {211} martenzytu. Przykładowe zapisy linii dyfrakcyjnych przedstawiono na rys. 1.

Aby mierzyć rzeczywiste i bezwzględne sprężyste odkształcenie/naprężenie sieci krystalicznej próbki, konieczny jest pomiar odległości między płaszczyznami  $d_{hkl}$  w odpowiednich kierunkach półprzestrzeni nad próbką. W tym celu stosuje się odpowiednie systemy nachyleń próbki (układu współrzędnych próbki S(i)) względem układu pomiarowego L(i) i względem płaszczyzny dyfrakcji. Dalsze szczegóły można znaleźć w literaturze na ten temat, m.in. [2, 4].

Rentgenowskie metody dyfrakcyjne opierają się na pomiarze rzeczywistych odkształceń sprężystych (rys.2.) sieci krystalicznej poszczególnych faz tworzywa krystalicznego i często używane są jako wzorcowe lub weryfikujące w stosunku do

innych metod pomiaru. W omawianym przypadku zastosowano klasyczna metodę " $sin^2\psi$ " oraz zmodyfikowana wersję "g- $sin^2\psi$ " [4, 5, 6]



Rys. 1. Dyfraktometryczne zapisy warstw powierzchniowych zarejestrowane w geometrii Bragga-Brentana (BB) oraz w geometri stałego kata padania dla katów 3, 5, 9, 15 i 20°.

Rentgenowska metoda dyfrakcyjna " $sin^2 \psi$ " umożliwia określenie kierunków i wartości naprężeń głównych, a także pomiar anizotropowych stałych sprężystości E<sub>hkl</sub> i v<sub>hkl</sub> związanych z tzw. rentgenowskimi stałymi sprężystości 1/2S<sub>2</sub> (hkl) i S<sub>1</sub> (hkl)

gdy w eksperymencie dysponujemy znanym zewnętrznym naprężeniem.



Rys. 2. Pomierzone odkształcenia sieci krystalicznej przy użyciu refleksów {211} dla próbki GJ5y1/2  $\sigma_x$ = {-}515+-30 MPa.

Pomiary makronaprężeń własnych mogą mieć zastosowanie w kontroli jakości produkcji, w diagnostyce części maszyn i w pracach naukowo-badawczych.

Wyniki pomiarów wykazały, że zastosowana metoda obróbki powierzchniowej wywołała

przemianę fazowa austenitu szczątkowego % obj., natomiast warstwy powierzchniowe po obróbce mechanicznej zawierały 5,5÷11% obj.

Zarówno przemiana fazowa austenitu szczątkowego jak i mikro-deformacje pochodzące od skrawania tarczą szlifierską przyczyniły się do powstania wewnętrznych naprężeń własnych o wartościach od +108 MPa do -713 MPa.

#### Literatura

- Karp J., Pofelska-Filip I. "Rentgenowska ilościowa analiza fazowa (RIAF) austenitu w stalach" -Hutnik, 6, 253 (1979)
- [2] S.J. Skrzypek, J. Karp, K. Chruściel: Automatyczny pomiar makronaprężeń własnych. *Przegląd Mechaniczny* z.20, (1989), s.13-15
- [3] B.D. Cullity: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich ,PWN, Warszawa 1964
- [4] S.J. Skrzypek: New methodological Approach in Surface Residual Stress Examinations, *Inżynieria Materiałowa* Nr 4,(1998),1035-1038
- [5] S.J. Skrzypek: Nowe możliwości pomiaru makro-naprężeń własnych w materiałach przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania, ROZPRAWY i MONOGRAFIE 108, Uczelniane Wyd. Nauk.-Dydaktyczne AGH, Kraków 2002
- [6] S.J. Skrzypek, A. Baczmański, W. Ratuszek, E. Kusior: "New approach to stress analysis based on grazing-incidence X-ray diffraction" *Journal of Applied Crystallography* 34 (2001), 427-435

## LUDWIK ZEJSZNER – PIERWSZY POLSKI KRYSTALOGRAF?

## Sylwia Zelek, Maciej Hodorowicz, Stanisław Hodorowicz

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

W pracy przedstawiona jest sylwetka Ludwika Zejsznera, profesora mineralogii na Uniwersytecie Jagiellońskim w wieku XIX. Ludwik Zejszner był pierwszym polskim uczonym, który doktoryzował się z problematyki krystalograficznej oraz pionierem polskiego nazewnictwa krystalograficznego.

Uczeń Ch. S. Weissa i G. Rose wprowadził do uniwersyteckiego nauczania elementy krystalografii całkowicie odpowiadające współczesnemu mu stanowi wiedzy. W jego akademickim podręczniku zatytułowanym *Początki mineralogii według układu Gustawa Rose, na krystalizacyi i składzie chemicznym opartego* podane są po raz pierwszy w polskiej literaturze przedmiotu układy krystalograficzne i wskaźniki Weissa, a także zdefiniowane miedzy innymi pojęcia: krawędzi, kąta bryłowego, postaci pojedynczych i złożonych, izomorfizmu i polimorfizmu.

#### Literatura:

Pisma L. Zejsznera z 15.I, 2.III, 28.V. 1830, Archiwum Uniwersytetu Jagiellońskiego, Syg. S I 460;
 S. Czarniecki (1964). Zarys historii geologii na Uniwersytecie Jagiellońskim, Uniwersytet Jagielloński, Wydawnictwo Jubileuszowe, T. XIV.

[3] S. Czarniecki (1861). Notaty Ludwika Zejsznera i ich znaczenie dla badań nad historią geologii w Polsce, Studia i materiały z dziejów nauki polskiej, Seria C, Z. 4.

[4] L. Zejszner (1833). Systemat minerałów według zasad J. J. Berzeliusa.

[5] L. Zejszner (1861). Początki mineralogii według układu Gustawa Rose, na krystalizacyi i składzie chemicznym opartego.

SESJA NAUKOWA PTK SCIENTIFIC SESSION OF THE POLISH CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

# 25 LAT KWAZIKRYSZTAŁÓW

## Janusz Wolny

## Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH w Krakowie

W 1982 roku Dan Shechtman odkrył nowy rodzaj struktury krystalicznej materii, którą z biegiem czasu nazwano strukturą kwazikrystaliczną. Cechą charakterystyczną tej struktury jest widmo dyfrakcyjne: "krystaliczne piki" tworzące obrazy dyfrakcyjne o zabronionej symetrii. Po "wielu perypetiach publikacyjnych" Shechtman zdołał przekonać swoich współpracowników i wraz z całym zespołem opublikował wyniki będące w całkowitej sprzeczności do fundamentalnych faktów wynikających z klasycznej krystalografii.

W referacie, poza krótkim rysem historycznym, omówione zostaną trzy najważniejsze metody opisu struktur kwazikrystalicznych: analiza wielowymiarowa, użycie metod statystycznych, prowadzących do średniej komórki elementarnej, oraz opis struktury za pomocą przekrywających się klastrów. Równoważność tychże metod dla struktur idealnych pokazana zostanie na modelowej strukturze kwazikrystaliczne, jaką jest dwuwymiarowa struktura Penrose'a. Mimo upływającego czasu, zasadnicze pytanie "jak są rozmieszczone atomy?" nie doczekało się jednoznacznej odpowiedzi.

## **KRYSTALOGRAFIA TKANIN**

## Andrzej Zięba<sup>1</sup>, Magdalena Makarewicz<sup>2</sup>

## <sup>1</sup>Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH Kraków <sup>2</sup>Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków

Dyfrakcja światła na tkaninach stanowi makroskopowy model dyfrakcji promieniowania X na kryształach, wykorzystywany przez wielu wykładowców [1]. Rodzajami tkanin dającymi szczególnie wyraziste obrazy dyfrakcyjne są tkaniny do sitodruku [2] i tkaniny metalowe. Powstaje pytanie: na czym polegają podobieństwa i różnice geometrycznych symetrii kryształów i tkanin, oraz jaki jest związek symetrii tkaniny z jej obrazem dyfrakcyjnym?

Przez tkaninę rozumiemy skalarny, periodyczny obiekt powstały w wyniku przeplatania się nitek wątku i osnowy (Rys. 1A, C, E). Tkanina nie jest niezmiennicza względem translacji  $\mathbf{a}_0$ ,  $\mathbf{b}_0$  (rys. 1A), definiującym kwadratową sieć otworów. Prawdziwą sieć Bravais'go definiują, zależne od rodzaju przeplotu, wektory bazowe  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ . Przedstawione typy tkanin należą do trzech różnych sieci, kolejno: kwadratowej, prostokątnej centrowanej i prostokątnej. Przez odksztacenie mechaniczne każdej z nich zrealizować można sieć ukośnokątną. Natomiast realizacja sieci heksagonalnej, tj. posiadającej oś sześciokątną lub trzykrotną, jest niemożliwa. Zatem *tkaniny realizują cztery z pięciu możliwych dwuwymiarowych (2D) sieci Bravais'go*.



**Rys. 1.** Schemat trzech przeplotów tkanin, z naniesionym wektorami **a**, **b** definiującymi sieć Bravais'go oraz symbolami elementów symetrii. W podpisie podano: rodzaj przeplotu, typ sieci Bravais oraz symbol grupy warstwowej. Symbole i oznaczenia grup wg. [3].

Pełny zbiór geometrycznych elementów symetrii obejmuje translacje, elementy symetrii punktowych oraz kombinacje jednych i drugich. Tkanina jest *trojwymiarowym* obiektem periodycznym w *dwu* kierunkach. Gdy wymiar dyskretnej symetrii tralslacyjnej  $D_t$  jest mniejszy od wymiaru przestrzeni D, możliwe zestawy elementów symetrii można klasyfikować przy pomocy grup subperiodycznych (subperiodic groups). Tabela pokazuje trzy rodzaje grup subperiodycznych (dla obiektów skalarnych) możliwych w naszym trójwymiarowym świecie ( $D \le 3$ ).

D	$D_t$	Nazwa grup	Liczba grup
2	1	fryzowe (frieze groups)	7
3	2	warstwowe (layer groups)	80
3	1	prętowe (rod groups)	75

Systematyczne zestawienie ich własności dostępne jest dopiero od r. 2002, w tomie E *Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych* [3]. Zastosowany sposób opisu taki sam, jak znane krystalografom przedstawienie grup przestrzennych (tom A *Tablic*).

Pytanie, jaka liczba grup warstwowych jest wystarczająca do opisu symetrii tkanin pozostaje bez odpowiedzi. Jeśli ograniczyć się do najważniejszej klasy tkanin *izonemalnych* (isonemal fabrics, definicja w [4]), wystarcza 21 grup warstwowych. Listę tych 21 grup, podana przez Rotha [5], ułatwiła rozpoznanie właściwej grupy dla tkanin z rys. 1. Roth zwraca też uwagę, że dla tkanin klasyfikacja symetrii zapożyczona z krystalografii nie jest kompletna! Tkaniny pokazane na rysunkach 1 A, B i C są ponadto niezmiennicze względem translacji o wektory, odpowiednio, 2 $a_0$ , 2 $b_0$ , 3 $a_0$ , 3 $b_0$ , oraz 4 $a_0$ , 4 $b_0$ . Konsekwencją dla tkanin o splotach skośmym i jodełkowym jest fakt, że stałe sieci prostokątnej komórki elementarnej nie są dowolne, lecz pozostają w stosunku 3 : 1 oraz 2 : 1. Co nie może systematycznie zdarzyć się dla kryształu będącego zbiorem atomów połączonych takimi czy innymi oddziaływaniami.

Co z tej analizy wynika dla interpretacji obrazów dyfrakcyjnych? W analogii do kryształów, *sieć odwrotna do sieci Bravais'go tkaniny wyznacza możliwe położenia refleksów dyfrakcyjnych*, tak głównych jak i satelitarnych. Eksperymentalnie, wszystkie określone w ten sposób refleksy są widoczne dla tkaniny *nachylonej* względem płaszczny prostopadłej do kierunku wiązki lasera.

Gdy tkanina jest prostopadła do kierunku wiązki obserwuje się *wygaszenia* niektórych refleksów. Powstaje pytanie, czy wygaszenia te można przewidzieć, w analogii do kryształów, na podstawie analizy symetrii. W obu przypadkach wygaszenia wynikają z występowania kombinacji translacji i elementów symetrii unktowych: płąszczyzn poślizgu oraz osi śrubowych.

Jednoznaczne przewidywania są jednak utrudnione z dwu powodów. Tablice [3] podają wprawdzie informację na temat systematycznych wygaszeń, ale bez analizy wpływu "wymiernego" stosunku stałych dla sieci prostokątnych. Ponadto, klasyczna analiza wygaszeń opiera się na kinematycznej teorii dyfrakcji, której założenia nie są w przypadku tkanin spełnione. Potrzebny byłby raczej odpowiednik teorii dynamicznej. Eksperymentalne rozpoznanie które refleksy są wygaszone też nie jest jednoznaczne.

#### Literatura:

[1] J. D. Morrison and J. A. Driscoll, J. Chem. Education 49, 558 (1972) oraz informacje prywatne.

- [2] M. Makarewicz, T. Kluj, A. Zięba. XLVI Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, 24-25. VI. 2004. Abstrakt na str. 27 materiałów konferencyjnych.
- [3] V. Kopský and D. B. Litvin, *International Tables for Crystallography. Vol. E: Subperiodic groups*, Kluver 2002.
- [4] B. Grünbaum and G. C. Shephard, Math. Mag. 53, 139 (1980).
- [5] R. L. Roth, Geom. Dedicata 48, 1572 (1993).

# REGIONALNE ZNACZENIA TERMINU 'SIEĆ' W POLSKIEJ TERMINOLOGII KRYSTALOGRAFICZNEJ

### Andrzej Olech

#### Wydział Chemii UJ, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Referat dotyczy wybranych problemów z podstaw dydaktyki krystalografii. Mamy obecnie dostępnych na polskim rynku wydawniczym, a także w internecie, bardzo wiele podręczników, skryptów i plików tekstowych obejmujących swoim zakresem podstawy krystalografii. Dostępne dla studentów w języku polskim książki i opracowania, to zarówno dzieła oryginalne – polskich autorów – jak i tłumaczenia. Przy tej obfitości pomocy studenci niższych lat skarżą się często na zmienność polskiej terminologii, stosowanej przez autorów wywodzących się z różnych krajowych ośrodków krystalograficznych. Niewątpliwie utrudnia to studia początkującym adeptom tej dziedziny wiedzy.

Jako typowy przykład naszego rodzimego bałaganu w podstawowych terminach mogą służyć odpowiedniki pojęć 'crystal structure' oraz 'crystal lattice', od dawna jednoznacznie definiowanych np.w Międzynarodowych Tablicach Krystalograficznych [1]. Poniżej zestawiono ich polskie wersje, nie wyczerpując bynajmniej listy spotykanych określeń:

struktura kryształu struktura krystaliczna [2] sieć krystaliczna [3] sieć kryształu sieć krystaliczna sieć przestrzenna [2, 3]

Z analizowanymi wyżej terminami jest powiązane kolejne, podstawowe dla krystalografów, pojęcie 'unit cell', stosowane zarówno w odniesieniu do 'crystal structure' jak i do 'crystal lattice'. A oto, co mamy do dyspozycji w tym zakresie:

'unit cell of crystal structure':
komórka jednostkowa struktury
komórka elementarna (charakterystyczna) [4]
struktura kryształu (jako opis pozycji atomów w komórce elementarnej) [4]
komórka elementarna sieci (krystalicznej) [3]
komórka elementarna struktury 'unit cell of crystal lattice': komórka jednostkowa sieci komórka elementarna [4] komórka elementarna sieci (przestrzennej) [3]

Wymienione niejednoznaczności terminologiczne prowadzą w rezultacie często także do poważniejszych błędów, szczególnie w tłumaczeniach tekstów fizycznych i chemicznych, dokonywanych zazwyczaj przez niekrystalografów. Przykłady takich nieporozumień przedstawię w referacie.

#### Literatura

[1] International Tables for Crystallography, Vol. A (1983) 714.

<sup>[2]</sup> B.Oleksyn, K.Stadnicka, informacja prywatna (2007).

<sup>[3]</sup> Z.Bojarski, M.Gigla, K.Stróż, M.Surowiec, 'Krystalografia', Warszawa (2001) 13-14.

<sup>[4]</sup> Z.Trzaska Durski, H.Trzaska Durska, 'Podstawy krystalografii', Warszawa (2003) 20-28.

# WARSZTATY

Problemy zbliźniaczeń w badaniach struktury kryształów

# **S-5**

# ZBLIŹNIACZENIA KRYSZTAŁÓW – WPROWADZENIE

#### **Maria Gdaniec**

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

Na tym wykładzie zostaną omówione podstawowe pojęcia dotyczące zbliźniaczeń kryształów, podział bliźniaków, najczęściej spotykane prawa bliźniacze oraz przedstawione problemy rentgenowskiej analizy strukturalnej związane z pracą na kryształach zbliźniaczonych.

# S-6

## **USING CrysAlisPro WITH TWIN-DATA**

#### **Mathias Meyer**

#### **Oxford Diffraction Poland**

Twin data sets require a different approach to data reduction than 'normal' samples. The first hurdle is the unit cell finding: The lecture will present the tools and strategies to arrive at all relevant twin matrices. Once found the data reduction is a essentially an automatic process. The crystallographers judgement is only required for the data finalization: a) choice of type of hkl file, b) choice of 'good' ('non-overlapping' vs. 'overlapping') data and finally c) the choice of corrections. The concepts will be explained with two data set from Prof. Maria Gdaniec.

# WARSZTATY

Problemy zbliźniaczeń w badaniach struktury kryształów

# S-7

# BLIŹNIAKI – NIE MA SIĘ CZEGO BAĆ!

### **Maria Gdaniec**

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

Zaprezentowane i omówione zostaną przykłady rozwiązywania i udokładniania struktur kryształów związków organicznych i metaloorganicznicznych wykazujących zbliźniaczenia meroedryczne (typowe bliźniaki meroedryczne i bliźniaki racemiczne), zbliźniaczenia pseudomeroedryczne oraz zbliźniaczenia niemeroedryczne. Zademonstrowane będzie udokładnianie struktury bliźniaka pseudomeroedrycznego i niemeroedrycznego programem SHELXL-97 [G. M. Sheldrick, SHELXL97 University of Götingen, Germany(1997)] oraz wykorzystanie narzędzi dostępnych w programie WinGX [L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 32, 837 (1999)] do wyznaczania macierzy zbliźniaczenia oraz przygotowania pliku w formacie HKLF5 do obliczeń programem SHELXL97.

SESJA PLAKATOWA - A POSTER SESSION - A

## ON THE SHORT INTERMOLECULAR N—Br•••O=C CONTACTS THE DIBROMANTIN CASE.

## Rafał Kruszyński

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

In the search of uncommon intermolecular interactions in solid state the interest was focused on compounds containing halogen - oxygen short intermolecular contacts. In current work is presented the structure of dibromantin, which is unique example of N - Br - O = C contacts. short intermolecular Dibromantin (1,3-dibromo-5,5-1,3-dibromo-5,5-dimethyl-2,4-imidazolidinedione, dimethylhydantoin, (I)) is а commercially available analytical reagent used in pharmaceutical sciences [1], as a brominating reagent (alternative to n-bromosuccinimide and its derivatives) [2] drinking water purificator and popular water treatment biocide [3].

All intramolecular distances and angles of (I) can be considered normal. All, except methyl group, atoms lie in special position c with site symmetry m, thus the fivemembered ring is planar by symmetry. Apart from practical applications, the (I) in solid state shows interesting behaviour: the short intermolecular N—Br•••O=C contacts equal to 2.787(2) Å (Br1•••O2<sup>i</sup> and O2•••Br1<sup>ii</sup>) and 2.8431(19) Å (Br2•••O1<sup>iii</sup> and O1•••Br2<sup>iv</sup>) (symmetry codes: (i) x-1, y, z; (ii) x+1, y, z; (iii) x+0.5, y, -z+0.5; (iv) x-0.5, y, -z+0.5), distinctly (more than 10/%) shorter than sum of van der Waals radii (3.35 Å). However Br•••O short contacts were extensively studied over past decades [4] there can be found only one structure with N—Br•••O=C short contact: N-bromosuccinimide, (II), [5] in which Br•••O distance is equal to 2.80 Å. Additionally, there are reported several structures with other halogen atoms participated in analogue short contacts: methyl 2-(3-oxo-1-phenylbenzo(c)(1,5)aziodolin-2-yl)propanoate [6]  $d_{\text{NI-OC}} = 2.781$  Å, 1acetoxy-1,2-benziodazole-3(1H)-one [7]  $d_{NI-OC} = 2.867$  Å, N-iodosuccinimide [8]  $d_{\text{NI-OC}} = 2.580$  Å, N-chlorosuccinimide, (III), [9]  $d_{\text{NCI-OC}} = 2.880$  Å, N-chloro-N-(2,6dichlorophenyl)trichloroacetamide [10]  $d_{NCI=00} = 2.829$  Å, 1,3-Dichloro-1,3diazetidine-2,4-dione [11]  $d_{NCI-OC} = 2.948$  Å, N-chlorophthalimide [12]  $d_{NCI-OC} =$ 2.946 Å.

The N—Br•••O angles of 179.24(9) and 160.70(9)° and Br•••O=C angles of 170.9(2) and 148.9(2)° in (I) are generally comparable to these in (II) (169.5 and 140.9° respectively). In both compounds five membered rings are in *trans* arrangement to the Br•••O interaction, but in (I) rings are coplanar and in (II) are inclined at 127°. The mentioned contacts expand the molecules of (I) to one dimensional ladder type double chain ( $\mathbb{R}^3_3$  (12) motif, [13]) along crystallographic *a* axis.



Because only one compound containing N— Br•••O=C short contact is known, and on this basis can not be unambiguously stated, are the observed distances and angles typical, the CSD (version 5.28) was searched for C—Br•••O=C contacts shorter than 3.2 Å. It can be found that number of observed Br•••O interactions decrease with shortening of Br•••O distance, C—Br•••O angle adopts values from range 140-180° with no single maximum and Br•••O=C angle adopts values from range 90-180° with maximum at 144°. Thus the preferred angles are not orthogonal nor linear. The closer examination of two dimensional angle-distance contour plots shows that there are two preferred pairs C—Br•••O angle - Br•••O distance:  $162.4^{\circ} - 3.167$  Å,  $172.0^{\circ} - 3.052$  Å and three preferred pairs Br•••O=C angle - Br•••O distance:  $117.7^{\circ} - 3.170$  Å,  $136.9^{\circ} - 3.113$  Å 141.0° - 3.087 Å. These values in (I) lies beyond the prefferd ones.

It was supposed that between N•••Cl and O=C groups in (III) electric attraction exists because of large polarisation of these groups [9]:  $N^{\delta}$ ---Cl<sup> $\delta^+$ </sup>-••O<sup> $\delta^-$ </sup>=C<sup> $\delta^+$ </sup>. Due to chemical similarity of interactions in (I) and (III) electrostatic attraction can be also suggested in case of (I). To confirm this assumption the quantum mechanical calculations were performed (computational details: Gaussian03, both RHF and DF Methods in the triple zeta 6-311++G(3df, 3dp) basis set [14], the basis set superposition error (BSSE) was estimated using the counterpoise method [15], Natural Bond Orbital (NBO) [16]). The calculations show that existence of intermolecular interactions leads to decreasing of p character of N, O atoms hybrids and increasing of p character of Br, C atoms hybrids. This is in agreement with increased polarisation of considered bonds and larger charges on interacting atoms. The nitrogen, oxygen and methyl group carbon atoms have  $\delta$ - charges and the rest of atoms have  $\delta$ + charges what confirms above mentioned postulate about polarisation [9]. The energy of intermolecular interaction is 3.4828 and 2.3504 kcal/mol respectively for Br1•••O2 and Br2•••O1 (including of BSSE equal to 0.1147 kcal/mol). The second order perturbation theory analysis of Fock matrix in NBO basis leads to conclusion that discussed interactions are formed mostly by O lone pairs donating electron density to the antibonding orbitals of N---Br bonds, and these 'delocalisations' energies are 3.27 and 2.11 kcal/mol respectively as above, what proves that electric attraction between largely polarised groups is not responsible for discussed interaction. The *ab initio* calculations prove that N—Br•••O=C is bonding interaction, but it is very weak and its energy is comparable with those found for weak C—H•••O hydrogen bonds.

[5] Jabay, O., Pritzkow, H. and Jander, J. (1977). Z. Naturforsch. Teil B, 32, 1416.

- [8] Padmanabhan, K., Paul, I. C., Curtin, D. Y. (1990). Acta Cryst. C46, 88.
- [9] Brown, R. N. (1961). Acta Cryst. 14, 711.
- [10] Gowda, B. T., Dou, S., Weiss, A. (1996). Z. Naturforsch. Teil A, 51, 627.
- [11] Belaj, F., Nachbaur, E., Faleschini, G. and Janoschek R. (1991). Heteroatom Chem. 2, 487.
- [12] Ghassemzadeh, M., Harms, K., Dehnicke, K. and Magull, J. (1994). Z. Naturforsch. Teil B, 49, 506.
- [13] Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. and Chang, N.-L. (1995). Angew. Chem. Int. Ed.. 34, 1555.
- [14] Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, USA. (2004) Frisch, M. J. et al.,
- [15] Boys, S. F. and Bernardi, F. (1970). Mol. Phys. 19, 553.
- [16] Foster, J. P. and Weinhold F.A. (1980) J. Am. Chem. Soc. 102, 7211-7218. Reed, A. E. & Weinhold, F. A. (1985). J. Chem. Phys. 83, 1736--1740. Reed, A. E., Curtis, L. A. & Weinhold, F. A. (1988). Chem. Rev. 88, 899.

<sup>[1]</sup>Bertorello, M. M. de (1967). J. Pharm. Sci. 56, 923. Hilp, M. (2002) Pharmazie. 57, 172.

<sup>[2]</sup> Jolles, Z. E. (1966). Bromine and its Compounds, pp. 393, New York: Academic Press.

<sup>[3]</sup> Unhoch, M. J. and Vore R. D. (2004). in Directory of Microbicides pp 141-155. Springer.

<sup>[4]</sup> Hassel, O. and Romming Chr. (1962). Q. Rev. Chem. Soc. 16, 1-18. Ramasubbu, N., Parthasarathy, R. and Murray-Rust P. (1986). J. Am. Chem. Soc. 108, 4308.

<sup>[6]</sup> Zhdankin, V. V., Koposov, A. Y., Su, L., Boyarskikh, V. V., Netzel, B. C. and Young V. G. Jr. (2003). Organic Letters. 5, 1583-.

<sup>[7]</sup> Zhdankin, V. V., Arbit, R. M., McSherry, M., Mismash, B. and Young V. G. Jr. (1997). J. Am. Chem. Soc. 119, 7408.

# CADMIUM AND ZINC COORDINATION COMPOUNDS PART I. THE COMPLEXES OF DIACETATO-BIS(2-AMINOBENZOTHIAZOLE)ZINC(II) AND CADMIUM(II)

### Rafał Kruszyński

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

Cadmium and zinc are two metals, which coexist in environment. Due to similar properties cadmium always accompany of zinc production and technical zinc applications, and every product consisting cadmium, have trace amount of zinc. However zinc presence is very important in environment, and it is the part of thousands of proteins, the cadmium is very noxious heavy metal, which is considered on the same level of toxicity as lead or mercury. Founding even small differences in compound properties, which can lead to separate both metals, is very important. Thus the synthesis and determination of properties of diacetatobis(2-aminobenzothiazole)zinc(II) and cadmium(II) were undertaken.

The structure of diacetatobis(2-aminobenzothiazole)zinc(II) (1 hereafter) was previously determined [1] but any other properties of this compound are unknown. Thus the structure was determined for diacetatobis(2-aminobenzothiazole)cadmium(II) (2 hereafter) and thermal decomposition, IR, UV-VIS spectra, stability constants were examined for both compounds. Additionally, bond properties of both compounds were characterised in terms of Natural Bond Analysis.

The central atom of compound 2 is six coordinated by four oxygen atoms of two chelating carboxyl groups and two endocyclic nitrogen atoms of 2-aminobenzothiazole substituent. The overall arrangement is similar to 1, but in 1 the carboxyl groups were reported as monodentate group. The coordination polyhedron can be described as *cis* skrew-trapezoidal bipyramid [2]. The chelating carboxyl group is unsymmetrically bonded to cadmium atom. The bond lengths in the 2-aminobenzothiazole ring systems are normal, and agree with the corresponding values in similar compounds [3,4]. Like in 1, in 2 benzothiazole ring systems are slightly distorted from planarity. In the structure exist intramolecular N—H•••O hydrogen bonds, which provide additional conformational stabilization to the structure. The molecules of compound 2 are built up by hydrogen bonds N—H•••O to the three dimensional semiinfinite network.

The bond valences were computed as  $v_{ij} = \exp[(R_{ij}-d_{ij})/b]$  [5], where  $R_{ij}$  is the bond-valence parameter and *b* is constant equal to 0.37 [6]. The  $R_{Zn-O}$ ,  $R_{Zn-N}$ ,  $R_{Cd-O}$  and  $R_{Cd-N}$  were taken as 1.695, 1.7588, 1.8818, 2.043 Å respectively. The computed bond valences of zinc are  $v_{Zn-O} = 0.489$ , 0.478 and  $v_{Zn-N} = 0.475$  0.469 v.u. (valence units), thus the computed valence of the Zn atom is 1.911 v.u. The valence sum rule states that the sum of the valences of the bonds formed by an atom is equal to the valence of the atom. The computed valence of Zn is smaller than the formal oxidation state of the zinc but only the violation of the valence-sum rule larger than 0.25 - 0.30 [7] unambiguously can indicate mistakes in the interpretation of the structure by omission or addition of the bonds, or can show that bonds are strained as the result of the crystallographic constraints that prevent the bonds from attaining their ideal lengths [8]. The smaller differences may originate from distortion of electronic distribution around metal atom and they are often spotted. In case of compound 1, there are possible two additional interactions between central atom and second oxygen atoms (O2 and O4) of carboxylic

groups. The calculated valences of these interactions are (Zn-O = 0.068, 0.051 v.u., what, after summation over all bonds gives total Zn valence 2.030 v.u. This value, closer than 1.911 to formal oxidation state can suggest that carboxylic group acts in bidentate mode, but because of relatively small precision of bond valence method, this result is ambiguous, and need to be confirmed by other method. The computed bond valences of cadmium (compound 2) are ( $v_{Cd-O} = 0.337$ , 0.314, 0.222, 0.199 and  $v_{Cd-N} = 0.527$ , 0.513 v.u. (valence units), with total Cd atom valence 2.112 v.u. This value is larger than formal oxidation state but closer inspection of bonds did not show abnormal lengthening, thus deviation from valence sum rule originates from electronic distribution around metal atom. The bond valence can be considered as strength of bond [9,10] thus it can be stated that the two Zn—O bonds in 1 are considerably stronger than Cd—O bonds in 2, but all carboxyl groups are bonded with comparable strength ( $v_{Zn-O2C} = 0.540$ , 0.546 and  $v_{Cd-O2C} = 0.536$ , 0.536 v.u). Additionally, in both compounds, the 2-aminobenzothiazole molecules are bonded weaker to metal than carboxyl groups.

The bonds energies calculated in terms of NBO second order perturbation theory show that in compound 1 the acetate groups (e donors, were e means electron hereafter) are bonded to zinc (e acceptor) *via* interactions between O atoms one centre valence lone pairs (1cVLP) / C-O two centre bonding orbitals (2cBO) / O-C-O atoms one centre core pairs (1cCP) and zinc antibonding one centre Rydber obitals  $(Ry^*) / one$  centre valence lone pairs antibonding orbital  $(1cVLP^*)$  with total bonding energy 96-104 kcal/mol for non-optimised and 101.05 kcal/mol for optimised structure. The strongest interactions of 50.89 and 51.15 kcal/mol respectively exist between  $1cVLP 2sp^7$  orbitals of O1, O3 atoms and Zn  $1cVLP^*$  of 4s orbital occupied by 0.47998 e. The bonding energies of second atoms of acetate groups (O2, O4) to Zn are 9.88 and 11.41 kcal/mol respectively, and these interactions exists mainly between 1cVLP 2p orbitals and Zn  $1cVLP^*$  pair of 4s orbital. In structure with optimised geometry these energies are 7.58 kcal/mol.

Additionally zinc (e donor) is bonded to acetate groups (e acceptors) *via* interactions between zinc one centre core pairs (1cCP) / 1cVLP and two centre antiobonding orbitals  $(2cBO^*)$  of C-O bond / Ry\* of O-C-O atoms with total bonding energy 13-15 kcal/mol for non-optimised and 17.84 kcal/mol for optimised structure. The strongest interactions of 2.51 and 2.86 kcal/mol respectively exist between Zn  $1cVLP^*$  of 4s orbital occupied by 0.47998 e and antibonding  $3sp^9$  Ry of C15 and C17 atoms. In optimised structure these energies are 3.66 kcal/mol. What unambiguously shows that in 1 carboxylic groups acts as bidentate ones.

[9] L. Pauling J. Am. Chem. Soc.; 1929; 51(4); 1010-1026.

A. Usman, H. K. Fun, S. Chantrapromma, M. Zhang, Z. F. Chen, Y. Z. Tang, S. M. Shi, H. Liang. Acta Cryst. (2003). E59m, 41-43

<sup>[2]</sup> D. L. Kepert. Progress in inorganic chemistry. 23, 1-65 (1977).

<sup>[3]</sup> L. Sieron and M. Bukowska-Strzyzewska, Acta Cryst. (2000). C56, 19-21.

<sup>[4]</sup> A. Usman, H.-K. Fun, S. Chantrapromma, M. Zhang, Z.-F. Chen, Y.-Z. Tang, S.-M. Shi and H. Liang. Acta Cryst. (2003). E59, m41-m43

<sup>[5]</sup> W. H. Zachariasen Journal of the Less-Common Metals, 62 (1978) 1-7

<sup>[6]</sup> I. D. Brown and D. Altermatt Acta Cryst. (1985). B41, 244-247.

<sup>[7]</sup> G.J. Palenik, Inorg. Chem. 2003, 42, 2725.

<sup>[8]</sup> T.R. Wagner, M. O'Keeffe, J. Solid State Chem. 1998, 73, 211.

<sup>[10]</sup> I.D. Brown. The Bond Valence Method: An empirical Approach to Chemical Structure and Bonding. in Structure and Bonding in crystals, volume II. edited by M. A. O'Keeffe & A. Navrotsky, Academic Press Inc., New York. pp. 1-30.

## CADMIUM AND ZINC COORDINATION COMPOUNDS PART II. THE CHLORO-2-MONOCHLOROACETATO-BIS(1,10-PHENANTOLINE) CADMIUM(II)

#### Rafał Kruszyński

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

The development of coordination chemistry of hybrid frameworks and multinuclear assemblies originate from applications of these new functional materials in catalysis, electrical conductivity and magnetism [1,2]. The carboxylic acid anions exhibit a variety modes of binding to metal ions. Their complexes have been extensively studied, due to their unique ability to coordinate in monodentate mode [3,4], form stable chelates [5,6], create di- and multinuclear species [7,8] and polymeric compounds with



along the DNA helix [13]. It was found that some 1,10-phenatroline metal complexes exhibit pharmacological activities such as antitumor, antimycobacterical or antimicrobial [14].

However cadmium is know as bio-toxic metal it is commonly used as a probe of the metal ion binding sites in many biological systems such as metallothionein [15] or metalloenzymes [16]. On the other hand studding the complexes compounds with nitrogen and oxygen donors in inner coordianion sphere is outstanding importance because these compounds can provide valuable information in the field of research on decreasing the toxicity of cadmium [17]. The title compounds join the above mentioned advantages of the

different topologies and [9,10]. dimensionality In addition, carboxylate groups are excellent hydrogen bond acceptors and are used to create supramolecular assemblies [11]. Phenanthroline (phen) is an one of the best planar  $\pi$  systems which are involved in model compounds mimic non-covalent to interactions in biological processes [12]. Phenanthroline and its substituted derivatives form complexes with transition metals and they are used as for examining probes distinctive conformations



compounds containing carboxylate groups and phenantroline ring system thus the synthesis and characterisation by analytical methods (thermal analysis UV-VIS and IR spectroscopy, etc.) were performed.

A perspective view of the title compound structure together with the atom numbering scheme is shown above, displacement ellipsoids are plotted with 50% probability. This is the first known compound containing cadmium chloroacetate and phenantroline and first reported metal complex containing chloroacetate and chloride anions in inner coordination sphere. The central atom is seven coordinated by two oxygen atoms of two chelating carboxyl group and four nitrogen atoms of two chelatning phenantroline molecules and one chloride ion. The coordination polyhedron can be described as slightly distorted pentagonal bipyramid.

- [5] A. D. Burrows, R. W. Harrington, M. F. Mahon, S. J. Teat, Cryst. Growth Des. 4, 813 (2004).
- [6] A. Morsali, X. M. Chen, J. Coord. Chem. 57, 1233 (2004)
- [7] W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 123, 7711 (2001)
- [8] C. Ma, W. Wang, X. Zhang, C. Chen, Q. Liu, H. Zhu, D. Liao, L. Li, Eur.J.Inorg.Chem., 3522 (2004).
- [9] Y. Zheng, J. Lin, & Z. Kong, *Polyhedron*, **19**, *2111* (2003).
- [10] F. Bentiss, P. Roussel, M. Drache, P. Conflant, M. Lagrenee, J. P. Wignacourt, J. Mol. Struct. 707, 63 (2004).
- [11] R. Kruszynski, A. Adamczyk, J Radwanska-Doczekalska and T. J. Bartczak, J. Coord. Chem. 55, 1209 (2002).
- [12] C. Zhang, K. Yu, D. Wu and C. Zhao, Acta Cryst.. C55, 1815 (1999).
- [13] J. K.Barton, Pure Appl. Chem. 61, 563 (1989).
- [14] Shouchun Zhang, Yangguang Zhu, Chao Tu, Haiying Wei, Zhen Yang, Libing Lin, Jian Ding, Junfeng Zhang, Zijian Guo, J. Inorg. Biochem., **98**, 2099 (2004).
- [15] Y. Boulanger, I. M. Armitage, K. A. Miklossy and D. R. Winge, J. Biol. Chem. 257, 13717 (1982).
- [16] D. B. Bailey, P. D. Ellis and J. A. Free, *Biochemistry*, **19**, 591 (1980).
- [17] J. Johanning, H. Strasdeit, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 37, 2464 (1998).

<sup>[1]</sup> S. Wang, D. B. Mitzi, C. A. Field and A. Guloy, J. Am. Chem. Soc. 117, 5297 (1995).

<sup>[2]</sup> P. J. Hagrman, D. Hagrman, and J. Zubieta, Angew. Chem. Int. Ed. 38, 2638 (1999).

<sup>[3]</sup> J. Moncol, M. Mudra, P. Lonnecke, M. Koman, M. Melnik, J. Coord. Chem. 57, 1065 (2004).

<sup>[4]</sup> J. R. Su, D. J. Xu, J. Coord. Chem. , 58, 629 (2005).

# **A-4**

## THE HETEROANIONIC COBALT COMPLEX WITH 2,2'-BIPYRIDYL

## Magdalena Przybycin, Rafał Kruszyński

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

Cobalt is known as a metal which plays important roles in biological mechanisms [1], and this is one of the most important aspects of its chemistry, but  $Co^{3+}$  itself is also used in mild method for separation of amines [2] by means of template reactions [3], in supramolecular cage amines syntheses [4], and to macrocycles functionalisation [5]. Due to ease metal reduction / oxidation, cobalt complexes are known as excellent oxygen carriers with a variety of applications [6,7]. The cobalt(III) complexes are often used as electrocatalysts [8,9], models for polymer formation processes [10] or as model compounds for studying the properties of vitamin B12 together with coenzyme B13 [11]. The cobalt complexes are also significant in medicine, chromatography and analytical chemistry [12].

On the other hand the octahedral substitution processes in trivalent transitionmetal ions, particularly those containing heteranionic species are extensively studied over last 40 years [13], but till now they are not fully understood. It was fount that some cobalt(III) complexes undergo coordination sphere isomerization in the solid state by irradiation of visible or ultraviolet light, and some are stable even in X or  $\gamma$  [14,15]. The title compound is uncommon example of complex containing cobalt(III) and Cl<sup>-</sup>, NO<sup>3-</sup> ligands acting as a balancing anions. The knowledge about its structure and properties



provide valuable information concerning preferences of coordination sphere formation in the field of trivalent transition-metal ions complexes formation, and this is important because of wide application of cadmium complexes.

As a model ligand we choose one of the bipyridine isomers - 2,2'-bipyridyl (2bpy) because of its versatile applications in analytical chemistry, and usage as a carrier of the molecular oxygen in the singlet state [16] (reagent used for a certain transformations in organic chemistry [17]) or as a substitute for amino acid groups mimic side in chemistry [18]. The metal

complexes of 2,2'-bipyridyl have also great importance, and are used as chemiluminescent materials [19,20] and in consequence as DNA biosensors [21].

A perspective view of the title compound structure, occupying asymmetric unit of the unit cell, together with the atom numbering scheme is shown in figure. All atoms lie in general position. In both ligands the planar within the experimental error pyridine rings are inclined at  $4.3(4)^{\circ}$ . The cobalt atom is six coordinated by four nitrogen atoms from two chelating bipyridyl substituents, and two chloride anions. The third balancing anion is located in the outer coordination sphere. Both bipyridyle molecules can be considered as molecules bonded symmetrically to the central atom (Co-N mean distance 1.956(5) Å). The coordination polyhedron of central atom can be described as slightly distorted octahedron. The bond valences were computed as  $v_{ij} = \exp[(R_{ij}-d_{ij})/b]$  [22,23], where  $R_{ij}$  is the bond-valence parameter (in the formal sense  $R_{ij}$  can be considered as an parameter equal to the idealised single-bond length between i and j atoms for given b) and b was taken as 0.37 Å [24]. The  $R_{\text{Co-Cl}}$  and  $R_{\text{La-N}}$  were taken as 2.05 [25] and 1.75 [26] respectively. The computed bond valences of the cobalt are  $v_{Co(1)-N(1)} = v_{Co(1)-N(2)} =$  $v_{\text{Co(1)-N(4)}} = 0.57, v_{\text{Co(1)-N(3)}} = 0.59, v_{\text{Co(1)-Cl(1)}} = 0.59, v_{\text{Co(1)-Cl(2)}} = 0.60 \text{ v.u.}$  (valence units), thus the computed valence of the Co(1) atom is 3.483 v.u. The deviation of valence sum rule can be explained by constrains imposed by chelating bipyridyl substituent. All Co-N and Co-Cl bonds have comparable strength, which means that the bipyridyl ligand is bonded two times stronger than chloride anions.

In the structure exist intramolecular O(methanol)—H•••O(nitrate) hydrogen bonds. Additionally in the structure exists multiple intermolecular C—H•••O short molecular interactions which can be considered as weak hydrogen bonds [27,28]. In this way a ladder type chain along crystallographic *b* axis is created. The complex molecule conformation is stabilised by C—H•••N and C—H•••Cl intramolecular hydrogen bonds.

*Soc.*,**119**, 4160 (1997).

[10] S. Burnet, M.H. Choi, P.S. Donnelly, J.M. Harrowfield, I. Ivanova, S.H. Jeong, Y. Kim, M. Mocerino, B.W. Skelton, A.H. White, C.C. Williams, Z.L. Zeng. Eur. J. Inorg. Chem., 40, 1869 (2001).

- [12] S. Yıldız, E. Pehlivan, M. Ersöz, M. Pehlivan. J. Chromatogr. Sci., 31, 150 (1993).
- [13] B.M. Foxman. Inorganic Chemistry, 17, 1932 (1978).

- [15] S. Ohba, M. Eishima. Acta Cryst., C56, e557 (2000).
- [16] D. Wenkert, R.B. Woodward. J. Org. Chem., 48, 283 (1983).
- [17] H.H. Wasserman, R.W. Murray, Eds. "Singlet Oxygen"; Academic Press: New York, 1979.
- [18] B.H. Ye, X.M. Chen, F. Xue, L.N. Ji, T.C.W. Mak. Inorg. Chim. Acta, 229, 1 (2000).
- [19] T.M. Downey, T.A. Nieman. Anal. Chem., 64, 261 (1992).
- [20] B.A. Gorman, K.F. Lim, C.F. Hogan, N.W. Barnett. Talanta , 72, 568 (2007).
- [21] J.-G. Lee, K. Yun, G.-S. Lim, S.E. Lee, S. Kim, J.-K. Park. Bioelectrochemistry, 70, 228 (2007).
- [22] W.H. Zachariasen. J. Less-Common Metals, 62, 1 (1978).
- [23] I.D. Brown. Acta Cryst., B53, 381 (1997).
- [24] I.D. Brown, D. Altermatt. Acta Cryst., B41, 244 (1985).
- [25] M. O'Keeffe, N.E. Brese. Acta Cryst., B47, 192 (1997).
- [26] I.D.Brown Private communication (2006) (http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/i\_d\_brown/bond\_valence\_param/).
- [27] R. Taylor, O. Kennard, J. Am. Chem. Soc., 104, 5063 (1982).
- [28] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press, Oxford (1999).

**References:** 

<sup>[1]</sup> M.N. Hughes. Introduction to Chemistry of Biological Processes; New York: Wiley, 1981.

<sup>[2]</sup> J.M. Harrowfield, Y. Kim, M. Mocerino, B.W. Skeltona, A.H. Whitea. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 243, 1 (1995).

<sup>[3]</sup> R. Hoss, F. Vogtle. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 33, 375 (1994).

 <sup>[4]</sup> G.A. Bottomley, I.J. Clark, I.I. Creaser, L.M. Engelhardt, R.J. Geue, K.S. Hagen, J.M. Harrowfield, G.A. Lawrance, P.A. Lay, A.M. Sargeson, A.J. See, B.W. Skelton, A.H. White, F.R. Wilner. *Aust. J. Chem.*, 47, 143 (1994) and references. therein.
 [5] P.V. Bernhardt, G.A. Lawrance. *Coord. Chem. Rev.*, 104, 297 (1990).

<sup>[6]</sup> E.C. Niederhoffer, J.H. Timmons, A.E. Martell. *Chem. Rev.*, **84**, 137 (1984).

<sup>[7]</sup> A.G. Kolchinski, B. Korybut-Daszkiewicz, E.V. Rybak-Aki-mova, D.H. Busch, N.W. Alcock, H.J. Clase. J. Am. Chem.

<sup>[8]</sup> G.C. Yeh, A.M. Beatty, J.K. Bashkin. Inorg. Chem., 35, 3828 (1996).

<sup>[9]</sup> P.S. Donnelly, J.M. Harrowfield, B.W. Skelton, A.H. White. Inorg. Chem., 39, 5817 (2000).

<sup>[11]</sup> S. Ozturk, M. Akkurt, M. Macit, S. Isik, H.K. Fun. Molecules, 10, 767 (2005).

<sup>[14]</sup> N. Masciocchi, A. Kolyshev, V. Dulepov, E. Boldyreva, A. Sironi. Inorg. Chem., 33, 2579 (1994).

# NOVEL RHENIUM(III) COMPLEXES WITH 5,6-DIPHENYL-3-(2-PYRIDYL)-1,2,4-TRAZINE. X-RAY STRUCTURES OF [ReCl<sub>3</sub>(OPPh<sub>3</sub>)(dppt)]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> AND [ReCl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)(dppt)] COMPLEXES

**B. Machura**, R. Kruszyński<sup>\*</sup>, J. Kusz<sup>\*\*</sup>

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9<sup>th</sup> Szkolna St., 40-006 Katowice, E-mail: <u>basia@ich.us.edu.pl</u> \*Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology,116 Żeromski St., 90-924 Łódź, E-mail: <u>rafal.kruszynski@p.lodz.pl</u> \*\*Institute of Physica, University of Silesia, 4<sup>th</sup> University of St. 40,006 Katowice,

<sup>\*\*</sup>*Institute of Physics, University of Silesia, 4<sup>th</sup> Uniwersytecka St., 40-006 Katowice.* 

For many years inorganic compounds containing an oxygen atom multiply bonding to a transition metal have been in the centre of interest to those scientists engaged in basic research and to those trying to employ these complexes in catalytic processes. Oxygen atom transfer chemistry has been implicated in various reactions of industrial and biological importance, including olefin epoxidation and catalysis by cytochrome P-450 [1-3].

The chemistry of oxo rhenium complexes arouses particular interest among these compounds. It results from the favourable nuclear properties of <sup>186</sup>Re and <sup>188</sup>Re nuclides, which make the radioisotopes useful for diagnostic nuclear medicine and applications in radioimmunotheraphy [4,5].

Previously, we investigated the reactivity of oxorhenium(V) species -  $[ReO(OEt)X_2(PPh_3)_2]$ ,  $[ReOX_3(PPh_3)_2]$  and  $[ReOX_3(AsPh_3)(OAsPh_3)]$  (X=Cl or Br) - towards pyrazole, 3,5-dimethylopyrazole and benzotriazole [6].

In this report we focus on the examination of the reaction of  $[\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  with 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-trazine (dppt). The  $[\text{ReCl}_3(\text{dppt})(\text{OPPh}_3)]$  (1) complex has been prepared in good yield in the reaction of  $[\text{ReOCl}_3(\text{EPh}_3)_2]$  with 5,6-diphenyl-3-(2-pyridyl)-1,2,4-trazine (dppt) in dichloromethane. It can be supposed that the  $[\text{ReOCl}_3(\text{dppt})]$  oxocompound, formed in the first step reaction, is an oxidant transferring an oxygen atom to PPh<sub>3</sub>. The oxygen atom transfer is believed to proceed *via* initial nucleophilic attack on the Re=O  $\pi^*$  orbitals, the  $\pi$  acidity of the dppt ligand facilitates the attack of triphenylphosphine. The produced triphenylphosphine oxide remains bonded to the reduced rhenium ion in complex 1. Many instances of formation of phosphine oxide remain firmly bonded to the reduced metal centre are rare. The complex 1 easily reacts with an excess of PPh<sub>3</sub> to give  $[\text{ReCl}_3(\text{dppt})(\text{PPh}_3)]$  (2).

Both complexes show distorted octahedral geometry about Re with the three chloride ions arranged in *meridional* fashion in complex **1** and in *facial* configuration in complex **2**. The coordination polyhedron least squares planes are inclined at 88.54(6), 82.95(11), 74.58(13)° in compound **1** and at 89.05(5), 86.90(8), 87.87(5)° in compound **2** what shows that polyhedron distortion is distinctly smaller in compound **2**. The OPPh<sub>3</sub> ligand is pure donor and PPh<sub>3</sub>P=O $\rightarrow$ Re $\rightarrow\pi^*$ (dppt) interaction is suited to the *meridional* configuration. In the presence of PPh<sub>3</sub> the electronic situation is affected by  $\pi$  acidity of the phosphine ligand. In complex **2** two good  $\pi$  acceptor, dppt and PPh<sub>3</sub>, are coordinated

to rhenium (III) center, and the back-bonding effect is maximized in the *facial* disposition which ensures minimum competition between the two ligands for identical metal orbitals. It is significant that the Re–N distances in 2 are longer than those in 1 where the dppt ligand alone is available for back bonding. The presence of Re–PPh<sub>3</sub> back-bonding diminishes the demand on  $\pi^*(dppt)$  orbitals. Some differences are observed between the Re–N(pyridine) and Re–N(triazine) bond lengths in 1 and 2 complexes. It indicates different  $\pi$  acidity strength of the two rings - the triazine ring favours  $\pi$ -back donation from the rhenium ion.



#### References

- [1]. R. H. Holm, Chem. Rev. 87 (1987) 1401.
- [2]. C. C. Romão, F. E. Kühn and W. A. Hermann, Chem. Rev. 97 (1997) 3197.
- [3]. S.B. Seymore, S.N. Brown, Inorg. Chem. 39 (2000) 325.
- [4]. W. Volkert, W.F. Goeckeler, G.J. Ehrhardt and A.R. Ketring, J. Nucl. Med. 32 (1991) 174.
- [5]. E.A. Deutsch, K. Libson, J.L. Vanderheyden, Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine, Raven Press, New York, 1990.
- [6]. B. Machura, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 591.

## THE STRUCTURE OF [RuCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8-HYDROXYQUINOLINE)]

## J.G. Małecki, R. Kruszyński<sup>\*</sup>

Department of Inorganic and Coordination Chemistry, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9<sup>th</sup> Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland, E-mail: <u>gmalecki@us.edu.pl</u> \*X-Ray Crystallography Laboratory, Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź, Poland, E-mail: rafal.kruszynski@p.lodz.pl

In the chemistry of ruthenium, the coordination chemistry of complexes containing pyridine and pyridine derivatives is one of the most studied aspects. The wide interest is this field originates form very rich redox chemistry and photophysics of these compounds. Even small changes in coordination environment around ruthenium plays a key role in altering the redox properties of its complexes and thus complexation of ruthenium by different ligands is very interesting and widely studied. These attributes of containing substitued pyridine ruthenium compounds leads to application of them in conversion of solar energy to electrical energy, in long-range electron transfer and energy translocation, molecular electronic devices, supramolecular self-assembly processes and as DNA photoprobes [1-6]. Additionaly these compounds contain a delocalized  $\pi$ -electron system what enlarge his advantages in usage as luminescent and redox-active compounds. On the other hand ruthenium compounds containing pyridine derivatives and carbonyl groups have been extensively studied because of their high activity in the water-gas shift reaction and in the reduction of carbon dioxide. It was found that these compounds participate in electrocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>, thus exploration of such complexes chemistry as model species have outstanding importance[2].

The  $[RuCl(CO)(PPh_3)_2(C_9H_6NO)]$  complex crystallise in the monoclinic  $P2_1/c$ group and the crystal structure is built up of two independent molecules in the asymmetric unit. Both molecules have the same conformation (root mean square deviation of superimposed molecules atoms is 0.133 Å and most distant O(2) atoms are separated by 0.335 Å). The ruthenium atom in the complex  $[RuCl(CO)(PPh_3)_2(C_9H_6NO)]$  is in a distorted octahedral environment with the *trans* triphenylphosphine ligands (angle P-Ru-P 177.62(5)<sup>o</sup> average value). The carbonyl ligand is in *trans* position to hydroxyquinoline N donor atom (C-Ru-N 170.8(3)° average value) and the chloride ion lies in *trans* to the hydroxyquinoline oxygen atom the average angle 171,07(11)°. All Ru-ligand distances, such as Ru–Cl 2.4183(18)Å, Ru-P 2.4105(14), 2.4106(14)Å, Ru-N 2.1270(4) Å Ru-C 1.9585(7) Å and Ru-O 2.0770(3) Å, are normal and comparable with distances in other ruthenium complexes containing the heterocyclic ligands. The C(46)-O(2) bond show some shortening in comparision with typical distances in CO substituents, but similar distances can be found in sevral compounds. The conformation of molecule is stabilised by five weak intramolecular hydrogen bonds, three between phenyl CH and Cl ligand (D.-.A distance varies from 3.334(7) to 3.492(6)Å and D—H···A angle varies from 122.5 to 146.8°) and two linking the phosphine phenyl C-H and O (D.-A distance 2.885(6) and 2.884(6) Å

and D—H···A angle 117.0° and 100.1°). The one intermolecular hydrogen bond is resulted between C(89)-H(89)...O(52)(#1 -x+1,y-1/2,-z+1/2) (D···A distance 3.470(9); D—H···A angle 171.1).



#### References

- J.Reedijk,In:G.Wilkinson,R.D.Gillard and J.A.MeCleverty (Eds.), Comprehensive Coordination Chemistry (Pergamon Press, Oxford, 1987), Vol.2, p.73.
- [2]. K.Kalyansundaram and M.Gratzel, Coord .Chem .Rev .177 (1998) 347.
- [3]. M.D.Ward, Chem .Soc .Rev .24 (1995) 121.
- [4]. W.T.Wong, Coord .Chem .Rev .131 (1994) 45.
- [5]. V.Balzani,A.Credi and F.Scandola,In:L.Fabbrizzi and A.Poggi (Eds.),Transition Metals in Supramolecular Chemistry (Kulwer,Dordrecht,The Netherlands,1994),p.1.
- [6]. P.A.Anderson, R.F.Anderson, M.Furue, P.C.Junk, R.F.Keene, B.T.Patterson and B.D.Yeomens, Inorg.Chem. 39 (2000) 2721.
- [7]. D. Ooyama, M. Sato, Appl. Organometal. Chem. 18 (2004) 380.

## X-RAY INVESTIGATIONS OF 2,9-DI(PENT-3-YL)-ANTHRA--[2,1,9-DEF: 6,5,10-D'E'F']DIISOQUINOLINE-1,3,8,10-TETRONE

## <u>Waldemar Maniukiewicz</u><sup>1</sup>, Lesław Sieroń<sup>1</sup>, Michał Wiatrowski<sup>2</sup>, Ewa Dobruchowska<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, Żeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland <sup>2</sup>Department of Molecular Physics, Technical University of Lodz, Żeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland

The preparation of molecular photonic devices such as solar cells, light-emitting diodes, organic electronic components, and sensors frequently requires the assembly of well-ordered materials in which energy and charge transport are rapid and directional. Recently, it has been proven that self-assembly through strong  $\pi$ - $\pi$  stacking is an effective approach to one-dimensional (1D) nanostructures for aromatic organic molecules, particularly the larger macrocyclic aromatic molecules such as hexabenzocoronene. This implies a potential way to enhance the charge carrier mobility, which is believed to be favored along the  $\pi$ - $\pi$  stacking direction. The derivatives of perylene tetracarboxylic diimide (PTCDI) form an extremely robust class of materials with high photo and thermal stability.

More interestingly, PTCDI materials are of n-type semiconductors, in contrast to the more common p-type counterparts in organic semiconductors, making PTCDI molecules unique candidates fabrication various for as optoelectronic devices.



The sufficient solubility in some solvents is crucial for processing the selfassembly from individual molecules, and this requires modification of the molecule with sterically bulky side chains. However, in most of the cases the steric bulk of the side chains distorts the  $\pi$ - $\pi$  interaction between the molecules and thus leads to weakened molecular stacking. As a result, self-assembly of such molecules in solution can hardly produce well defined 1D morphology. Self-assembling PTCDI molecules into one-dimensional structures represents a balance between molecular stacking and solubility. The goal of this investigation was structural characterization of highly oriented layers of PTCDI-C5 obtained by the zone-casting method.

X-ray diffraction data have shown that room temperature structure of PTCDI-C5 is monoclinic, P2<sub>1</sub>/c, with cell dimensions a = 34,019(2), b = 7,4986(5), c = 21,252(1) Å,  $\beta = 100,562(1)^{\circ}$ . The molecules show a flat perylenetetracarboxylic diimide part with bend side chains. Neighboring molecules are arranged in stacks (Fig. 1).



Fig. 1. Packing of the PTCDI-C5.

In order to get the information on crystal orientation, X-ray (WAXS) diffraction experiments on PTCDI-C5 film and PTCDI-C5 powder were carried out. A room temperature powder X-ray diffraction patterns were collected using a PANalytical X'Pert Pro MPD diffractometer. Fig. 2 shows patterns for PTCDI-C5 film and PTCDI-C5 powder. As compared with pure PTCDI-C5 powder diffractogram the PTCDI-C5 film pattern exhibits a sharp primary peak (002) with a 20 of 5,41°. The rest of observed smaller peaks are high-order reflection of the primary peak. This observation can be attributed to highly preferred orientation of the PTCDI-C5 film in the direction [002].



Fig. 2. XRD powder patterns of PTCDI-C5 film and PTCDI-C5 powder.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA I CZĄSTECZKOWA DIARYLOWYCH POCHODNYCH KWASU 2-((4-H-1,2,4-TRIAZOLO-5-YLO)METYLO)AKRYLOWEGO

## Liliana Mazur<sup>*a*</sup>, Zofia Rzączyńska<sup>*a*</sup> i Bożena Modzelewska-Banachiewicz<sup>*b*</sup>

<sup>a</sup>Zakład Chemii Ogólnej i Koordynacyjnej, UMCS, Lublin <sup>b</sup>Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Coll. Med. UMK, Bydgoszcz

Układ 1,2,4-triazolu występuje w strukturze wielu związków chemicznych, które są stosowane jako środki lecznicze. W zależności od natury podstawników i sposobu ich podstawienia, pochodne triazolu mogą wykazywać aktywność przeciwzapalną, przeciwwirusową, przeciwgrzybiczą, przeciwnowotworową, jak również działać na ośrodkowy układ nerwowy [1-3].

Celem prezentowanej pracy było zbadanie właściwości strukturalnych dwóch nowootrzymanych pochodnych 1,2,4-triazolu o potencjalnej aktywności biologicznej:

• kwasu 2-((4-fenylo-3-(2-pirydylo)-4H-1,2,4-triazolo-5-ylo)metylo)akrylowego (1),

• kwasu 2-((3,4-di(2-pirydylo)-4*H*-1,2,4-triazolo-5-ylo)metylo)akrylowego (2).



Po rekrystalizacji z roztworu w metanolu związek 1 wykrystalizował w grupie przestrzennej  $P2_1/n$  w postaci niesolwatowanej, natomiast związek 2 krystalizuje jako monohydrat w grupie przestrzennej *Pbca*.

Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów ustalono, iż zamiana podstawnika w pozycji N(4) triazolu wiąże się ze znacznymi zmianami w konformacji molekuły, jak również odmiennym sposobem upakowana w krysztale i charakterem tworzonych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

W prezentowanym komunikacie zostaną przedyskutowane szczegóły dotyczące parametrów geometrycznych cząsteczek oraz rodzaju i geometrii obserwowanych oddziaływań międzycząsteczkowych.

Wstępne testy biologiczne wykonane na związkach 1 i 2 wykazały ich aktywność bakterio- i fungistatyczną.

### Literatura

[1] B. Tozkoparan, G. Aktay, E. Yesilada, Farmaco 57 (2002) 145.

- [2] Y.A. Al-Soud, M.N. Al-Dwori, N.A. Al-Masoudi, Farmaco 59 (2004) 775.
- [3] L. Labanauskas, E. Udrenaite, P. Gaidelis, A. Brukstus, Farmaco 59 (2004) 255.

# CRYSTAL STRUCTURES OF TWO NOVEL 3-D COORDINATION COMPOUNDS [CDL(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] AND [CDL<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [CD(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (L=PYRIDINE-2,3-DICARBOXYLATE)

<u>W. Nitek</u>\*, A. Jabłońska-Wawrzycka\*\*, M. Hodorowicz\*, B. Barszcz\*\*, S. Hodorowicz\*

\* Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Romana Ingardena 3, 30-060, Kraków
\*\* Institute of Chemistry, Świętokrzyska Academy, Chęcińska 5, 25-020 Kielce

Environmental expose to cadmium is associated with an increased loss of bone mineral density, leading to osteoporosis and increased risk of fractures, especially in the elderly and in females. Cadmium may have both direct or indirect effects on bone turnover; directly on osteoblast and osteoclast function, and indirectly via kidney dysfunction [1]. The mechanisms behind Cd induced bone effects are still not clear. For this reason main goal of ours study is the synthesis of new model Cd(II) and Ca(II) complexes with N, O – donor ligands and the comparison coordination geometries for understanding the ability of the Cd<sup>2+</sup> to mimic the Ca<sup>2+</sup> ions.

A two novel 3-D coordination compounds  $[CdL(H_2O)_3]$  (1) and  $[CdL_3]_2$  $[Cd(H_2O)_6]$  (2) (L=pyridine-2,3-dicarboxylate) have been synthesized and characterized by the single crystal X-ray diffraction. Compound 1 contains infinite helical chains runing along [001] direction (Figure 1). The compound 2 consists of two kinds of Cd(II) center with different coordination environments by L and aqua ligands, to form a 3-D open framework(Figure 2).



Fig. 1.

Fig. 2.

#### Crystal data and structure refinement

#### Compound 1

Space group: Pca2<sub>1</sub>; unit cell dimensions: a=16.8540(2) Å, b=6.8430(2) Å, c=8.7020(4) Å,  $\alpha =90^{\circ}$ ,  $\beta =90^{\circ}$ ,  $\gamma =90^{\circ}$ ; volume: 1003.62(6) Å<sup>3</sup>; Z=4; absorption coefficient: 2.197 mm<sup>-1</sup>; F(000): 648; crystal size: 0.30 x 0.03 x 0.02 mm<sup>3</sup>; theta range for data collection: 2.42 to 27.48°; index ranges:  $0 \le h \le 21$ ,  $0 \le k \le 8$ ,  $-11 \le l \le 11$ ; reflections collected: 2275; independent reflections: 2275 [R(int)=0.0000]; completeness to theta=27.48°: 99.8 %; max. and min. transmission: 0.9574 and 0.5585; refinement
method: full-matrix least-squares on  $F^2$ ; data/restraints/parameters: 2275/9/169; goodness-of-fit on  $F^2$ : 1.149; final R indices [I>2 $\sigma$ (I)]: R1=0.0296, wR2=0.0531; absolute structure parameter: 0.01(4); extinction coefficient: 0.0095(6); largest diff. peak and hole: 0.732 and -0.385 e.Å<sup>-3</sup>.

#### Compound 2

Space group: P-3; unit cell dimensions: a=14.8260(3) Å; b=14.8261(3) Å; c=6.3582(2) Å;  $\alpha=90^{\circ}$ ;  $\beta=90^{\circ}$ ;  $\gamma=120^{\circ}$ ; volume: 1210.36(5) Å<sup>3</sup>; Z=2; density (calculated): 1.970 Mg/m<sup>3</sup>; absorption coefficient: 1.416 mm<sup>-1</sup>; F(000): 708; crystal size: 0.25 x 0.25 x 0.12 mm<sup>3</sup>; theta range for data collection: 1.59 to 34.95°; index ranges:  $-23 \le h \le 23$ ,  $-20 \le k \le 20$ ,  $-9 \le l \le 10$ ; reflections collected: 6840; independent reflections: 3540 [R(int)=0.0188]; completeness to theta=34.95°: 99.9 %; Refinement method: Full-matrix least-squares on F<sup>2</sup>; data/restraints/parameters: 3540/2/132; goodness-of-fit on F<sup>2</sup>: 1.143; final R indices [I>2 $\sigma$ (I)]: R1=0.0350, wR2=0.0938; extinction coefficient: 0.0132(12); Largest diff. peak and hole: 1.605 and -1.300 e.Å<sup>-3</sup>.

#### References

[1] Berglund M., Åkesson A., Bjellerup P., Vahter M., (2000), Toxicology Letters, 112, 219-225.

[2] Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987), J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, pp. S1-19.

### POLIMORFIZM CZY POLITYPIA - EKSPERYMENTY KRYSTALIZACYJNE PROWADZĄCE DO OTRZYMANIA NOWEJ FORMY KRYSZTAŁÓW 7-AMINO-4-METYLOKUMARYNY (KUMARYNY 120)

#### Dorota Niedziałek, Zofia Urbańczyk-Lipkowska

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

Roztwory naturalnych i syntetycznych pochodnych kumaryny mają zdolność do fluorescencji i stosowane są jako źródło promieniowania laserowego o długości fali ok. 460 nM. Szybkie wygaszanie fluorescencji obserwowane w rozpuszczalnikach polarnych tłumaczone było obecnością w roztworze dwóch form tautomerycznych.

Przeprowadzone eksperymenty krystalizacyjne z użyciem różnych rozpuszczalników i ich mieszanin oraz domieszkowanie roztworów małymi ilościami izostrukturalnych pochodnych kumaryn pozwoliło na otrzymanie nowej formy kumaryny 120 (C120\_II). W porównaniu ze znaną strukturą pierwszej odmiany (C120\_I) forma ta ma niekonwencjonalną strukturę kryształu. Zawiera ona naprzemiennie po dwie warstwy zbudowane z niepłaskich cząsteczek z piramidalną grupą aminową oraz cząsteczek drugiego tautomeru z płaską grupą aminową. Przedstawiona struktura stanowi nowy typ polimorfizmu i jest potwierdzeniem istnienia dwóch form w roztworze.



C120\_I layers

C120\_II layers

Rys. 1. Upakowanie cząsteczek w krysztale dwóch odmian polimorficznych C120.

W komunikacie przedstawione będą wyniki eksperymentów krystalizacyjnych i prawdopodobny mechanizm tworzenia nowej odmiany, obliczenia półempiryczne modelujące układ wiązań podwójnych w pierścieniach oraz strukturalne konsekwencje istnienia w strukturze cząsteczek z formalnymi cząstkowymi ładunkami. Dyskusja wyników oparta będzie o najnowsze prace na temat polimorfizmu aspiryny [1-3].

#### Literatura

[1] P. Vishweswar, J.A. McMahon, M. Oliveira, M.L. Peterson, M.J. Zaworotko, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 16802.

[2] A.D. Bond, R. Boese, G.R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 615.

[3] A.D. Bond, R. Boese, G.R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 618.

### STRUKTURA TRANS-AZOKSYBENZENU

#### Grzegorz Nikratowicz, Krzysztof Ejsmont, Andrzej A. Domański i Jacek Zaleski

Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski, Oleska 48, 45-052 Opole

W wyniku utlenienia jednego z atomów azotu mostka azowego, powstaje nowe wiązanie N–O, a grupa azo przekształca się w grupę azoksy. Z uwagi na obecność wiązania podwójnego azot-azot związki zawierające mostek azoksy mogą występować jako dwa izomery *cis-trans* (E/Z). Azoksybenzeny to grupa związków chemicznych zbudowanych z mostka azoksy znajdującego się pomiędzy dwoma pierścieniami fenylowymi [1]. Cechy strukturalne podstawionych azoksybenzenów studiowane były głównie przy użyciu dyfraktometrii rentgenowskiej [2]. Pomimo iż do tej pory opisano znaczną ilość struktur krystalicznych i molekularnych azoksybenzenów, struktura niepodstawionego azoksybenzenu nie była znana.

W niniejszym komunikacie zaprezentowana zostanie struktura krystaliczna i molekularna azoksybenzenu uzyskana metodą dyfraktometrii rentgenowskiej oraz na drodze obliczeń kwantowo-mechaniczych dla molekuły w fazie gazowej. Obliczenia kwantowo-mechaniczne wykonano metodą MP2 w bazie funkcyjnej 6-311++G\*\* używając programu Gausian03 [3].



Struktura molekularna trans-azoksybenzenu.

Azoksybenzen w badanym krysztale występuje jako izomer *trans* i krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej  $P2_1/n$ . Długości wiązań chemicznych wartości katów walencyjnych nie odbiegają średnich oraz od wartości charakterystycznych dla tej grupy azoksybenzenów. Różnice zanotowano w przypadku wartości kątów torsyjnych, opisujących skręcenie na wiązaniach C<sub>ar</sub>–N oraz C<sub>ar</sub>–N(O). Wartości tych kątów torsyjnych równe są: 21.7(3)° i -161.5(2)° na wiązaniu C<sub>ar</sub>-N oraz 27,1(3)° i -153.6(2)° na wiązaniu Car-N(O). Geometria trans-azoksybenzenu uzyskana na drodze obliczeń metodami obliczeniowymi jest idealnie płaska (Cs). W obu strukturach (w krysztale oraz w obliczonej) trans-azoksybenzenu obecne są słabe wewnatrzczasteczkowe wiazanie wodorowe C-H...O.

- [1] E. Buncel and R.B. Cox, "The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups" Part 2 Edited by S.Patai (1997) An Interscience Publication John Wiley and Sons.
- [2] K. Ejsmont, A.A. Domański, J.B. Kyzioł, J. Zaleski, J. Mol. Struct. 753 (2001) 92.
- [3] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

### WYSOKOCIŚNIENIOWE BADANIA ACETONITRYLU ORAZ JEGO CHLOROWYCH POCHODNYCH

#### Anna Olejniczak i Andrzej Katrusiak

#### Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adam Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Acetonitryl, (CH<sub>3</sub>CN) jest najprostszym nitrylem organicznym (nitryl kwasu octowego) i należy do najpopularniejszych rozpuszczalników polarnych w chemii organicznej i koordynacyjnej. Natomiast jego chlorowe pochodne (CHCl<sub>2</sub>CN, CCl<sub>3</sub>CN) są produktami ubocznymi procesu chlorowania wody. Dotychczas znane są jedynie dwie odmiany polimorficzne acetonitrylu, natomiast brak jakichkolwiek doniesień o badaniach strukturalnych chloroacetonitryli.

W ramach niniejszych badań substancje te zostały zamrożone ciśnieniowo w komorze diamentowej [1], a ich struktury określone przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Wykonane wcześniej badania spektroskopowe [2,3] oraz strukturalne niskotemperaturowe [4,5,6] pokazały, że jednoskośna faza  $\alpha$  acetonitrylu jest stabilna pomiędzy 201 i 215 K a rombowa faza  $\beta$  – poniżej 206K. Badania ciśnieniowe doprowadziły do analogicznej przemiany fazowej, a otrzymane ciśnieniowo kryształy są izostrukturalne z tymi istniejącymi w niskiej temperaturze. Ponadto badania te umożliwiły nakreślenie diagramu fazowego acetonitrylu oraz zbadanie wpływu ciśnienia na oddziaływania międzycząsteczkowe. Dla chloro- oraz trichloroacetonitrylu wyznaczono nieznane dotąd struktury tych związków. Chloroacetonitryl krystalizuje w układzie rombowym, natomiast trichloroacetonitryl – w tetragonalnym.

W strukturach wysokociśnieniowych acetonitrylu tworzą się słabe wiązania wodorowe CH…N, analogicznie jak w niskiej temperaturze. W strukturze chloroacetonitrylu cząsteczki są powiązanie również za pomocą wiązań wodorowych CH…N, natomiast oddziaływania pomiędzy atomami chloru są bardzo słabe. Struktura trichloroacetonitrylu zdominowana jest przez kontakty halogen…halogen i halogen…azot. Zastanawiające jest, że pomimo znacznej różnicy masy cząsteczkowej pomiędzy CH<sub>3</sub>CN oraz CCl<sub>3</sub>CN i ich identycznej symetrii cząsteczkowej, temperatury i ciśnienia zamarzania są bardzo podobne.

- [1] Merrill L.; Bassett W. A. (1974) Rev. Sci. Instrum. 45 290-294.
- [2] Pace, E. L.; Noe, L. J. (1968) J. Chem. Phys. 49 5317-5325.
- [3] Yenice, K. M.; Lee, S. A.; Anderson, A. (1996) J. Raman Spectr. 27 835-840.
- [4] Barrow, M. J. (1981) Acta Cryst. B37 2239-2242.
- [5] Brackemeyer, T.; Erker, G.; Fröhlich, R.; Prigge, J.; Peuchert, U. (1997) Chem. Ber.130 899-902.
- [6] Enjalbert, R.; Galy, J. (2002) Acta Cryst. B58 1005-1010.

### STRUCTURE AND MOLECULAR DYNAMICS OF 1,2,4- TRIAZOLE SUCCINATE

### Katarzyna Pogorzelec-Glaser<sup>1</sup>, <u>Adam Pietraszko<sup>2</sup></u>, Bożena Hilczer<sup>1</sup>, J. Małecki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Science. M. Smoluchowskiego17, 60-179 Poznań, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland

Amphoteric nitrogen containing heterocycles has been proposed by Kreuer as an alternative approach to the polymer membrain electrolyte fuel cells (PEMFCs) relying on water solvated protons as their conduction media [1, 2]. The PEMFC with the heterocyclic units (as dopants/pendant groups) can be used at high temperatures (>100  $^{\circ}$ C) since their proton conductivity does not depend on the relative humidity. Imidazole, benzimidazole and 1*H*-1,2,4-triazole units, of similar molecular structure and properties, have been proposed as proton-conducting [3-6]. Recently, we reported the crystal structure and electric conductivity of imidazolium succinate [7]. Here we present the results of our XRD studies of 1,2,4-triazole succinate single crystals and compare their structure with that of the imidazolium succinate crystals. The room-temperature IR and NIR Raman spectra of 1,2,4-triazole succinate are also presented.

1,2,4-triazole succinate crystalizes in a monoclinic system with a centrosymmetric space group P2<sub>1</sub>/c and remains in the same space group down to 12 K. The unit cell contains two symmetry-independent triazole molecules in general positions and one molecule of succinic acid, the symmetry center of which, is located in the center of symmetry of the cell. The structure of triazole succinate is of a layer-type with the layers parallel to  $(10\overline{2})$  plane. The layers are not flat as is the structure of imidazolium succinate [7,8] but form a zig-zag structure as shown in Figure 1.



Fig.1. Projection of the crystal structure of 1,2,4-triazole succinate onto the (502) plane

The single layer consists of zig-zag tapes of triazole cations linked with rather weak C(3)-H(C3)...N(1) hydrogen bonds (the distance C-N = 0.3337 nm at 298 K and 0.3292 nm at 12 K). The molecules of succinic acid, located between the cation chains tapes, are bonded with O(1)-H(O1)...N(4) and N(2)-H(N2)...O(2) hydrogen bonds to the triazole molecules with the donor-acceptor distances equal to 0.2640 nm and 0.2799 nm at room temperature, respectively. The distances shorten to 0.2606 nm and 0.2770 nm at 12 K. The dihedral angle between the two planes determined by atoms belonging to succinate acid molecules located at the positions 0.5, 0.5, 0.5 and -0.5, 0, 0 equals to  $39.79^{0}$  at 298 K and to  $44.67^{0}$  at 12 K. It should be however, observed that each single acid molecule coordinates four neighboring triazole cations. The packing of the layers into the structure of the triazole succinate is a result of weak hydrogen interactions of the N-H... $\pi$  type between the layers. The N-H... $\pi$  bonds are shown in Figure 2.



Fig.2. Weak N-H... $\pi$  hydrogen bonds in triazole succinate at room temperature

The unit cell of triazole succinate differs from that of imidazolium succinate in the cation to anion molecules ratio. The ratio amounts to 2:1 in the triazole succinate, whereas for imidazolium succinate a single acid molecule is connected to a single imidazolium cation. As a consequence, the network of flat layers in imidazolium succinate is formed of chains of succinic acid, linked by strong O-H...O bonds, separated by isolated imidazolium cations attached to the acid molecules. In opposite, the triazole cations are linked into tapes with weak C-H...N bonds in the triazole succinate and the isolated acid molecules are attached by rather strong O-H...N and N-H...O hydrogen bonds to the cation tapes.

The zig-zag layer structure of triazole succinate is in our opinion a consequence of the competition of rather weak N-H... $\pi$  type interaction between the triazole cations in neighboring layers and stronger specific interaction in a single layer.

#### References

- [1] K.D. Kreuer, Solid State Ionics 94 (1997) 55.
- [2] K.D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spatch, J. Maier, Electrochim. Acta 43 (1998) 1281.
- [3] M. Schuster, W.H. Meyer, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 233.
- [4] M.F.H. Schuster, W.H. Meyer, M. Schuster, K.D. Kreuer, Chem. Mater. 16 (2004) 329.
- [5] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K.D. Kreuer, J. Maier, Fuel Cells 5 (2005) 355.
- [6] S. Li, Z. Zhou, Y. Zhang, M. Liu, Chem. Mater. 17 (2005) 5884.
- [7] K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko, E. Markiewicz, Power Sources, in press.
- [8] J.C. Mac Donald, P.C. Dorresteins and M.M. Pilley, Crystal Gowth and Design 1 (2001) 29.

### CRYSTAL STRUCTURE AND COORDINATION NETWORK IN SILVER(I) BENZENE-1-CARBOXY-3-SULFONATE

<u>G. Próchniak</u><sup>1</sup>, V. Videnova-Adrabińska<sup>1</sup>, M. Daszkiewicz<sup>2</sup>, A. Pietraszko<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland
<sup>2</sup> Institute of Low Temperature and Structural Research. Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., 50-422 Wrocław, Poland

Search for new, functional materials is challenging but of primer importance for the crystal engineering community. Both the interactive information stored in the ligand(s) and the coordination preferences and geometry of the metal ion should be taken care of for the rational design of metal-organic coordination networks (MOCNs). In addition, the ability of the ligand(s) for hydrogen-bond formation is also important for the organization in the crystal lattice. Although the proton in sulfonic acids RSO<sub>3</sub>H is readily dissociable at very low pH, the central sulfur atom reasons for the softness of these acids. So, the sulfonic group is not able to penetrate the first coordination sphere of hard metals, but can directly coordinate d<sup>10</sup> metal ions such as Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>. The lack of crystal field stabilization energy and therefore of dominant geometrical preferences allow these metals to easily adapt the symmetry requirements of the network. However, the MOCNs formed with  $d^{10}$  metals are less predictable. The coordination sphere of Ag(I) ion is flexible and can adopt coordination numbers between two to six, corresponding to varied coordination geometry from linear, trigonal, tetrahedral, square planar, square pyramidal, trigonal prism to octahedral. [1] On the other hand the sulfonate group can bind to the metal(s) with different coordination modes from:  $\eta^1 \mu_1$  up to  $\eta^6 \mu_6$  (shown below). It donates preferably four to six coordination bonds towards Ag<sup>+</sup> and the silver(I) complexes of methane, ethane and butanedisulfonic acids demonstrate "saturated coordination networks" resembling those of guanidinium sulfonate hydrogen-bonded systems. [2]



Hereafter we discuss the coordination and the hydrogen-bonded network in silver(I) benzene-1-carboxy-3-sulfonate. The compound crystallizes in the monoclinic C2/c space group. The unit cell parameters are: a=31.003(3), b=6.0678(6), c=8.6899(10),  $\beta=93.716(9)$ , Z=8. The silver ion is four coordinated with a flattened tetrahedral geometry. The Ag–O coordination bonds are donated by lone pairs located on the sulfonate oxygen atoms, exclusively. On the other hand the sulfonate group adopts  $\eta^4 \mu_4$  coordination mode in order to extend the metal ions into 2D coordination network, that can be disentangled into coordination chains C1,2(4). Variable coordination motifs are used for interweavement of the chains, the most important of which are the centrosymmetric ring motifs R2,2(4) and R2,2(8) that dictate the organization of the

coordination units into thick monolayers with metal-sulfonate interactions inside and aromatic rings aligned from both sides of the monolayer and organized into two differently oriented stacks along the *c*-axis. The carboxylic groups, at position 3 on the benzene ring, protrude in the interlayer region and serve to interlink the monolayers in the third direction making use of  $R_2^2(8)$  hydrogen-bonded motif. So, the overall crystal structure of the compound displays three different regions: the region of the silver-ligand interactions, the region of aromatic interactions and the region of hydrogen-bond interactions.



Figure 1. The molecular structure of silver(I) benzene-1-carboxy-3-sulfonate showing the atom-labeling scheme (left) and coordination geometry of silver ions (right).



Figure 2. The molecular arrangement in unit cell showing three different regions: the region of the silverligand interactions, the region of aromatic interactions and the region of hydrogen-bond interactions.



Figure 3. View of the entangled coordination chains.

#### References

[1] C.-L. Chen, B.-S. Kang, C.-Y. Su, Aust. J. Chem. 2006, 59, 3

[2] V. Videnova-Adrabińska, Coord. Chem. Rev., DOI: 10.1016/j.ccr.2007.03.018

### CRYSTAL STRUCTURE AND HYDROGEN BONDED NETWORK IN BIPHENYL-4,4'-DIPHOSPHONIC ACID

<u>G. Próchniak</u><sup>1</sup>, J. Zoń<sup>1</sup>, M. Daszkiewicz<sup>2</sup>, A. Pietraszko<sup>2</sup>, V. Videnova-Adrabińska<sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland
<sup>2</sup> Institute of Low Temperature and Structural Research. Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., 50-422 Wrocław, Poland

Studies toward building predictable structures span from hydrogen-bond supramolecular network to hybrid metal-organic frameworks (MOF). The establishment of porosity in coordination polymer structures has been a challenging but central goal in solid state chemistry. [1-3] Bisphosphonates can bind with different coordination modes (from  $\eta^1 \mu_1$  up to  $\eta^6 \mu_6$ ). [4] The use of a rigid spacer between the end functional sites in diphosphonates reduces the orientational freedom of the ligand and makes the frameworks more predictable. [5] A distance of 10.665 Å between the two phosphonate groups in biphenyl-4,4'-diphosphonic acid allows for porosity of the organic-inorganic hybrid networks. [6, 7] Despite the usefulness of the arenediphosphonate moieties as ligands, the crystal structure of the corresponding acids are not known. Hereafter we present the crystal organization and the supramolecular network of biphenyl-4,4'-diphosphonic acid.

The acid molecule is symmetric with an inversion center imposed in the midline between the two phenyl rings (Fig. 1) and thus, the asymmetric unit of the crystal complies only a half of the molecule. The two phenyl rings are coplanar and slightly deformed. The P–O bonds of the phosphonic group are bisectional and the P=O bond is axial versus the mean molecular plane. One of hydrogen bonds, assigned as O1-HO1...O2 (2.546(2) Å), is used to connect the reflection related molecules in order to form thick molecular monolayers (bc). The phosphonic groups are arranged outward and the biphenyl rings inward the monolayers. The second hydrogen bond O3- $HO3 \cdots O2$  (2.568(2) Å), is established between rotation related molecules belonging to neighboring layers, and therefore, joins the monolayers. The overall crystal structure displays two different regions alternating along the *a*-axis: the hydrophilic regions where the phosphonic groups are arranged; and the hydrophobic regions, where the aromatic spacers reside. The biphenyl rings in the latter region are arranged with ctranslation distance in order to form two differently oriented stacks alternating along the *b*-axis. C–H··· $\pi$  interactions are established between the next laving (reflection related) stacks in the monolayer (Fig. 2). Each phosphonic site serves to bridge four neighboring phosphonic sites in order to form a 2D hydrogen-bonded network parallel to the (bc)crystallographic plane (see Figure 3). The (P-)O3-HO3-O2(=P) bond is extending the screw related sites into formal chains along the *b*-axis and (P-)O1-HO1-O2(=P) is linking the chains into a puckered 2D network. Two centrosymmetric motifs  $R_2^4(12)$ and  $R_4^4(16)$  are generated between the *c*-glide chains and propagate along the *b*-axis.

Crystals suitable for X-ray measurements were obtained from water-methanol mixture. [8] Crystal data: Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å); monoclinic; space group P21/c; a = 13.0552(18) Å, b = 7.0852(10) Å, c = 6.7287(13) Å and  $\beta = 98.176(14)^{\circ}$ . The structure was solved using direct methods implemented in the program *SHELXS-97*. [9] Five independent measurements show that the crystals melt in the temperature range of 359 to 364 °C.



Figure 1. The molecular structure of biphenyl-4,4'-diphosphonic acid showing the atom-labeling scheme. The displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.



Figure 2. A view of the pillared crystal structure, demonstrating the relationships between the differently oriented aromatic stacks. The hydrogen bonds are presented as dashed lines.



Figure 3. Presentation of the two-dimensional hydrogen-bonded network and the ring motifs generated in there. The hydrogen bonds are shown as dashed lines.

#### References

- [1] Kong, D., Zoń, J., McBee, J. & Clearfield, A. (2006). Inorg. Chem. 45, 977–986.
- [2] Sharma, C. V. K. & Clearfield, A. (2000). J. Am. Chem. Soc. 122, 4394–4402.
- [3] Cabeza, A., Quyang, X., Sharma, C. V. K., Aranda, M. A. G., Bruque, S. & Clearfield, A. (2002). *Inorg. Chem.* 41, 2325–2333.
- [4] Matczak-Jon, E. & Videnova-Adrabińska, V. (2005). Coord. Chem. Rev. 249, 2458-2488.
- [5] Cao, D.-K., Gao, S. & Zheng, L.-M. (2004). J. Solid State Chem. 177, 2311–2315.
- [6] Zhang, B., Poojary, D. M. & Clearfield, A. (1998). Inorg. Chem. 37, 1844–1852.
- [7] Poojary, D. M., Zhang, B., Bellinghausen, P. & Clearfield, A. (1996). Inorg. Chem. 35, 5254–5263.
- [8] Próchniak, G., Zoń, J., Daszkiewicz, M., Pietraszko, A., Videnova-Adrabińska, V. (2007). Acta Cryst. C, av3089
- [9] Sheldrick, G. M. (1997). SHELXS97 and SHELXL97. University of Göttingen, Germany.

### SOLE DICYKLOHEKSYLOAMONIOWE ACETALU DIMETYLOWEGO FOSFORANU DIHYDROKSYACETONU

### Rafał Petrus, Katarzyna Ślepokura, Tadeusz Lis

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

Fosforan dihydroksyacetonu (DHAP) jest ważnym intermediatem biochemicznym pełniącym kluczową rolę m.in. w procesie glikolizy czy biosyntezy fosfolipidów. Dwie odmiany krystaliczne soli dicykloheksyloamoniowych prekursora DHAP – jego acetalu dimetylowego, (dcha)<sub>3</sub>[(MeO)<sub>2</sub>DHAP]<sub>2</sub>·0.3H<sub>2</sub>O (**1**) oraz (dcha)<sub>3</sub>[(MeO)<sub>2</sub> DHAP]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (**2**), otrzymano w reakcji kwasu (MeO)<sub>2</sub>DHAP i dicykloheksyloaminy (dcha) zmieszanych w stosunku molowym 1:2.

Rys. 1. Aniony  $[(MeO)_2DHAP]^2/[(MeO)_2DHAP]^2$  w solach dicykloheksyloamoniowych. Dla kryształu **1** pokazano tylko uporządkowany monoanion.





$(dcha)_{3}[(MeO)_{2}DHAP]_{2} \cdot 0.3H_{2}O(1)$		(dcha) <sub>3</sub> [(MeO) <sub>2</sub> DHAP] <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O ( <b>2</b> )		
$C_{46}H_{95.6}N_3O_{14.3}P_2$	C 2/c	$C_{46}H_{99}N_3O_{16}P_2$	$P\overline{1}$	
a = 43.233(5) Å, $b = 10$	$\dot{A}$ .858(3) Å, $c = 23.321(4)$ Å	a = 10.760(2) Å, $b = 11.451(3)$	3) Å, $c = 23.113(4)$ Å	
$\beta = 100.25(3)^{\circ}$		$\alpha = 97.50(3)^{\circ}, \beta = 101.14(3)^{\circ}, \gamma = 93.71(3)^{\circ}$		
$V = 10772.72 \text{ Å}^3, Z = 8, T = 100(2) \text{ K}$		$V = 2758.39 \text{ Å}^3, Z = 2, T = 100(2) \text{ K}$		

Przedstawiane wyniki są kontynuacją badań nad opublikowanymi wcześniej pochodnymi DHAP o wzorze  $(X)_m[(MeO)_2DHAP] \cdot nH_2O$ ,  $(X = cha^+, Na^+, K^+)$  [1].

Część niezależna komórki elementarnej w krysztale **1** i **2** zawiera jeden monoanion  $[(MeO)_2DHAP]^-$ , jeden dianion  $[(MeO)_2DHAP]^2^-$ , trzy kationy dcha<sup>+</sup> i cząsteczki wody. Grupy fosforanowe anionów są usytuowane *antyperiplanarnie* (*ap*) lub *antyklinalnie* (*ac*) w stosunku do reszty anionów. Rozlokowanie krańcowych atomów tlenu jest bardzo podobne we wszystkich anionach: jeden z nich (O5) znajduje się w konformacji *ap* w stosunku do najbliższego atomu węgla (C1), a pozostałe w *syn-klinalnej* (*sc*).

#### Literatura

[1] K. Ślepokura, T. Lis, Carbohydr. Res., 341 (2006) 507.

### PIERWSZY SILANOTIOLAN KOBALTU(II) Z WODĄ JAKO DODATKOWYM LIGANDEM

#### Agnieszka Pladzyk, Anna Dołęga, Katarzyna Baranowska

Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk e-mail: apladzyk@chem.pg.gda.pl

Prace mające na celu otrzymanie związków kompleksowych modelujących centrum katalityczne dehydrogenazy alkoholowej LADH koncentrują się na syntezie związków o rdzeniu ZnNOS<sub>2</sub>, gdzie ligand tlenowy to woda, alkohol lub aldehyd. Ze względu na znaczne podobieństwo chemii koordynacyjnej Co(II) i Zn(II), możliwe jest otrzymanie kompleksów cynku i kobaltu o podobnym otoczeniu ligandów takim jak w układach biologicznych. Związki Co(II) mogą być zarazem wykorzystane do otrzymania wzorcowych widm UV-Vis.

Prezentowany związek  $[Co{SSi(OBu')_3}_2(C_5H_9N_2)(H_2O)]$  został otrzymany w reakcji:

 $CoCl_{2} + 2 (Bu'O)_{3}SiSH + 3 C_{5}H_{9}N_{2} \xrightarrow{MeOH} [Co\{SSi(OBu')_{3}\}_{2}(C_{5}H_{7}N_{2})(H_{2}O)] + 2 C_{5}H_{7}N_{2}HCl$ 

Centralny atom kobaltu (II) jest koordynowany przez dwa atomy siarki reszt silanotiolanowych, atom azotu 2-etyloimidazolu oraz tlen z cząsteczki wody. W strukturze  $[Co{SSi(OBu^t)_3}_2(C_5H_7N_2)(H_2O)]$  występują dwa rodzaje wiązań wodorowych. Dwa wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe O-H…O powstają między atomami wodorów cząsteczki wody, a tlenami grup *t*-BuO.

W międzycząsteczkowym wiązaniu wodorowym typu N-H…S, donorem protonu jest grupa NH cząsteczki 2etyloimidazolu a akceptorem protonu jest atom siarki tiolanowej.

Kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie o parametrach komórki elementarnej a = 9.0474(3), b = 12.8885(5), c = 18.5665(7) Å,  $\alpha$  = 82.923(3),  $\beta$  = 77.056(3),  $\gamma$  = 78.090(3)°. Struktury udokładniono do wskaźnika rozbieżności R<sub>1</sub> = 0.0333 (I>2 $\sigma$ (I)).

Rys.1 [Co{SSi(OBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)] (na rysunku pominięto atomy  $H \operatorname{oprócz} H_2O$ )

Związek ten jest pierwszym opisanym przykładem silanotiolanu, a zarazem tiolanu kobaltu (II), który oprócz liganda azotowego zawiera cząsteczkę wody jako dodatkowy ligand. Układ ten stanowi strukturalne odwzorowanie otoczenia atomu cynku w centrum katalitycznym dehydrogenazy alkoholowej LADH.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego grant nr 3 T09A 12028



### WPŁYW DOMIESZKOWANIA NEODYMEM MONOKRYSZTAŁÓW YVO₄ NA ZMIANY PARAMETRÓW SIECIOWYCH

# <u>Jacek Kucytowski</u><sup>1</sup>, Krystyna Wokulska<sup>1</sup>, Tadeusz Łukasiewicz<sup>2</sup>, Bogusław Hofman<sup>2</sup>, Jerzy Bodzenta<sup>3</sup>, Monika Pyka<sup>3</sup>, Anna Kazimierczak – Bałata<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12,40-007 Katowice <sup>2</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133,01-919 Warszawa <sup>3</sup>Zakład Fizyki Stosowanej Politechniki Śląskiej, ul. B. Krzywoustego 2,44-100 Gliwice

Monokryształy YVO<sub>4</sub> otrzymywane metodą Czochralskiego domieszkowane neodymem (YVO<sub>4</sub>:Nd) dzięki swoim właściwościom optycznym znalazły szerokie zastosowanie w urządzeniach optoelektronicznych, między innymi w laserach, polaryzatorach itp. Krystalizują one w układzie tetragonalnym, grupa punktowa I4<sub>1</sub>/amd (rys.1) o typie struktury cyrkonu (ZrSiO<sub>4</sub>) [1].



Rys. 1. Elementarna komórka krystaliczna YVO<sub>4</sub> przedstawiona w płaszczyźnie prostopadłej do kierunków a) typu [001], b) typu [100], c) typu [010].

Komórka elementarna YVO<sub>4</sub> składa się z 24 atomów. W temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym jony Y<sup>3+</sup> zajmują pozycje 4a (zgodnie z symboliką Wyckoffa) i koordynowane są 8 jonami tlenu O<sup>2-</sup>, jony V<sup>5+</sup> znajdują się w pozycjach 4b, a jony tlenu O<sup>2-</sup> w pozycjach 16h [2]. Wykorzystując monokryształy YVO<sub>4</sub> na pręty laserowe celowo domieszkuje się je atomami ziem rzadkich, jak neodymem (Nd), iterbem (Yb), erbem (Er), holmem (Ho) itp. Atomy domieszki mogą lokować się w miejsce jonów Y<sup>3+</sup> [2].

W pracy podjęto się określenia wpływu domieszkowania neodymem monokryształów YVO<sub>4</sub> na parametry sieciowe. Monokryształy zostały otrzymane metodą Czochralskiego [3]. Parametry sieciowe zostały wyznaczone przy użyciu metody Bonda [4], która pozwala wykazać zmiany spowodowane obecnością defektów strukturalnych, w tym także obecnością domieszek z dokładnością  $\Delta a/a=\pm 10^{-6}$ . Parametry sieciowe wyznaczono stosując promieniowanie CuK $\alpha_1$   $\lambda=0.154059292 \pm$   $5 \times 10^{-7}$ nm [5] i refleksy typu 800 (dla parametru *a* ) i 008 (dla parametru c) odpowiednio pod kątami θ<sub>800</sub> = 59.966° i θ<sub>008</sub> = 78.288°. Przy tak dokładnych pomiarach parametrów sieciowych niezwykle istotna jest poprawna eliminacja błędów systematycznych [6]. Parametry sieciowe badanych monokryształów YVO<sub>4</sub> zostały skorygowane do temperatury 20°C zgodnie ze współczynnikami rozszerzalności termicznej α<sub>a</sub>=4.43×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, α<sub>c</sub>=11.37×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [7]. Tak wyznaczone poprawki temperaturowe wynoszą odpowiednio Δa<sub>T</sub>=3.15×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> i Δc<sub>T</sub>=7.152×10<sup>-5</sup> K<sup>-1</sup>. Poprawki błędów systematycznych powodujących przesunięcie krzywych dyfrakcyjnych wyliczono uwzględniając założenia z pracy [8]. Całkowita suma poprawek wynosi Δ*a* = +1.328×10<sup>-6</sup> nm dla refleksu 800 i Δc = +1.651×10<sup>-6</sup> nm dla refleksu 008. Wyznaczone parametry sieciowe monokryształów YVO<sub>4</sub> przedstawiono w tabeli 1.

Monokryształ	Domieszka	Koncentracja domieszki [% at.]	Parametr sieciowy $a$ $[Å] \pm$ $1.27 \times 10^{-5} Å$	Parametr sieciowy c [Å] $\pm 1.45 \times 10^{-5}$ Å	V [Å <sup>3</sup> ]
YVO <sub>4</sub>	-	-	7.120 390	6.290 196	318. 912
YVO <sub>4</sub>	Nd	1	7.121 149	6.291 241	319. 033
YVO <sub>4</sub>	Nd	2	7.124 893	6.292 996	319. 458

Widoczny jest wzrost parametrów sieciowych monokryształów YVO<sub>4</sub>:Nd proporcjonalny do koncentracji domieszki. W pracy [9] uzyskano wartość a = 7.122 410 Å i c= 6.291 301 Å dla niedomieszkowanego monokryształu YVO<sub>4</sub> przy użyciu proszkowej metody synchrotronowej. Przy koncentracji 1% at. Nd parametry sieciowe w porównaniu z monokryształem niedomieszkowanym wzrosły odpowiednio o  $\Delta a = 7.59 \times 10^{-4}$  Å i  $\Delta c = 1.45 \times 10^{-3}$  Å, natomiast dla koncentracji 2% at. Nd o  $\Delta a = 4.5 \times 10^{-3}$ Å i  $\Delta c = 2.8 \times 10^{-3}$  Å w porównaniu z monokryształem niedomieszkowanym. Stosunek c/a pozostał stały dla wszystkich pomiarów i wynosił c/a = 0.883.

Przypuszcza się, że zmiany w parametrach sieciowych monokryształów YVO<sub>4</sub> są związane z lokowaniem się jonów Nd<sup>3+</sup> w miejsca jonów Y<sup>3+</sup> [2]. Promień jonu Nd<sup>3+</sup> wynosi  $r_0$ =1.109 Å i znacznie różni się od promienia jonowego Y<sup>3+</sup>  $r_0$ =1.019 Å. Może to powodować wzrost parametrów sieciowych proporcjonalnie do wzrostu koncentracji domieszki. Tak uzyskane informacje o zmianach w parametrach sieciowych są niezwykle istotne w interpretacji szeregu własności optoelektronicznych.

- [1] W.O. Milligan, L.W. Vernon, J. Phys. Chem., 56, 145 (1952).
- [2] H.R. Xia, L.X. Li, H.J. Zhang, J. Appl. Phys., 87(1), 269 (2000).
- [3] R. Jabłoński, S.M. Kaczmarek, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, J. Alloys Comp., 300-301, 310 (2000).
- [4] W.L.Bond, Acta Cryst., 13, 814 (1960).
- [5] Hölzer G., Fritsch M., Deutsch M., Härtwig J et all, Phys. Rev. A 56, 4554 (1997).
- [6] J. Hartwig, S. Grosswig, Phys. Stat. Sol. (a), 115, 369 (1989).
- [7] http://www.sinocera.com/cyv.html
- [8] K. Wokulska, Precyzyjny pomiar parametrów sieciowych i jego zastosowanie do badania struktury kryształów roztworów stałych, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 1997.
- [9] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand, Phys. Rev., B70, 064109 (2004).

### CRYSTAL STRUCTURES OF COMPLEXES OF CATHEPSIN L AND B WITH CHAGASIN – PARASITE CYSTEINE PROTEASE INHIBITOR

Izabela Redzynia<sup>1</sup>, Grzegorz Bujacz<sup>1,2</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>2,3</sup>

 <sup>1</sup>Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Technical University of Łódź, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, Poland
<sup>2</sup>Center for Biocrystallographic Res., Inst. Bioorg. Chem., Pol. Acad. Sci., Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań, Poland
<sup>3</sup>Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

Cysteine proteases are a large family of enzymes. They are present in the plant and animal kingdoms. An appropriate balance between cysteine proteases and their specific inhibitors is of key importance for many physiological processes. Protein inhibitors of proteolytic enzymes play a central role in this system, regulating proteolysis and preventing the pathological effect of excessive endogenous or exogenous proteases.

Chagasin is a cysteine protease inhibitor identified in *Trypanosoma cruzi*, the parasite that causes the irreversible medical condition known as Chagas' disease. The parasite expresses a papain-like cysteine protease called cruzipain. Chagasin is associated with cruzipain and takes part in regulation of its activity. At the site of infection, chagasin is secreted outside of the parasite and interacts with host proteases.

Chagasin belongs to a new, recently defined structural family of cysteine protease inhibitors. Although it resembles some well-characterized cysteine protease inhibitors, such as cystatins in size and function, it has a unique amino acid sequence and a completely different structure.

We have determined high-quality crystallographic structures of chagasin in complex with the human cysteine proteases cathepsin L [Fig. 1] and B, which are potential target enzymes during *T. cruzi* infection. The inhibitory epitope of chagasin is composed of 3 loops, L4, L2 and L6, which interact with the catalytic cleft of the enzyme, with only the central loop (L2) inserted directly into the catalytic center. The two lateral loops are used for docking on target surfaces and exhibit different modes of interaction. Chagasin is a more potent inhibitor of cathepsin B than cystatins. Inhibition



of this enzyme involves a conformational change of the so-called occluding loop. Proper understanding of these changes is only possible with reliable atomic models of cathepsin B inhibitor complexes.

The chagasin-cathpesin L and B complex structures provide a detailed view of how the parasite protein inhibits host enzymes that may be of paramount importance as the first line of host defence. The high level of structural and functional similarity between cathepsins L and B and cruzipain also offers interesting clues as to how the cysteine protease activity of the parasite could be targeted. This information will guide the development of drugs for possible prevention and treatment of Chagas' disease.

Fig. 1. Crystal structure of chagasin (gold, upper molecule) in complex with cathepsin L (blue, lower molecule)

### STRUKTURA KRYSTALICZNA OCTANU 2-(9-OKSYAKRYDYNYLO-10(9*H*)-YL) ETYLU

#### Karol Krzymiński, Artur Sikorski, Jerzy Błażejowski

Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk

Postawione przy endocyklicznym atomie azotu akrydony są znanymi chemiluminogenami i stąd interesującymi obiektami badań ukierunkowanych na potencjalne zastosowania [1,2]. Charakteryzuje je kilkuprocentowa wydajność kwantowa chemiluminescencji, metody analityczne, w których są one wykorzystywane charakteryzują się wysoką czułością a w procesie znakowania makromolekuły istnieje niewielkie ryzyko pozbawienia jej specyficznych, biologicznych właściwości [3]. Mogą one służyć do wykrywania i ilościowego oznaczania substancji utleniających (np.  $H_2O_2$ ) w środowisku. Jeśli użyć je jako fragmenty znaczników chemiluminescencyjnych, mogą służyć do wykrywania i ilościowego oznaczania substancji reagujących ze znacznikiem – w tym makromolekuł występujących w materii ożywionej.

W niniejszym komunikacie przedstawiona zostanie struktura krystaliczna octanu 2-(9-oksy-akrydynylo-10(9*H*)-yl) etylu (grupa przestrzenna: P2<sub>1</sub>/n, a=11,3232(3)Å, b=10,3380(3)Å, c=11,8925(3)Å,  $\beta$ =96,069(2)°; R<sub>1</sub>=3,95%, wR<sub>2</sub>=9,45% dla I>2 $\sigma$ (I)).



Praca finansowana w ramach grantu Nr. N204 123 32/3143, kontrakt Nr. 3143/H03/2007/32

Autorzy pragną podziękować firmie Oxford Diffraction Ltd, 68 Milton Park, Abingdon, Oxfordshire, OX14 4RX, United Kingdom oraz dr N. Brooks za umożliwienie przeprowadzenia pomiarów.

- [1] G. Zomer i J.F.C. Stavenuiter, Anal. Chim. Acta, 227, 11 (1989).
- [2] G. Zomer, J.F.C. Stavenuiter, R.H. Van der Berg i E. H. Jansen, Prakt. Spectrosc., 12, 505 (1991).
- [3] A. Adamczyk, Y. Chen, P.G. Mattingly, J.A. Moore i K. Shreder. Tetrahedron, 55, 10899 (1999).

### KATIONY LEKKICH LITOWCÓW W STRUKTURZE KANAŁU GRAMICYDYNOWEGO

#### M. Szczesio, J. Bojarska, A. Olczak, K. Kozłowska, M.L. Główka

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

Wyizolowana w 1939 roku przez R. Dubosa gramicydyna jest drugim po penicylinie wyodrębnionym naturalnym antybiotykiem [1, 2]. Gramicydyna należy do kategorii jonoforowych antybiotyków peptydowych [3]. W żywych komórkach gramicydyna wbudowuje się w strukturę błon komórkowych tworząc kanały jonowe, które umożliwiają przemieszczanie się kationów i naruszają równowagę jonową, a tym samym powodują destrukcję komórki.

Słaba dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na kryształach gramicydyny przez wiele lat ograniczała rozpoznanie szczegółów budowy dwuniciowych dimerów gramicydyny. Dopiero zastosowanie promieniowania synchrotronowego zmieniło tę sytuację. W badaniach krystalograficznych kompleksów gramicydyny z kationami litowców: cezu, rubidu, potasu i sodu określiliśmy strukturę dimerów gramicydynowych, zlokalizowaliśmy kationy we wnętrzu dimerów i aniony w przestrzeni pozakanałowej.

Jako pierwsi opisaliśmy strukturę gramicydyny, zawierającą jony sodowe. Identyfikacja kationów w strukturach kompleksów litowców lekkich (sodu, potasu) jest znacznie trudniejsza niż w przypadku litowców ciężkich (rubidu, cezu) z powodu znacznie słabszego sygnały anomalnego. Występujące wewnątrz dimeru cząsteczki wody oraz kationy posiadają zbliżone liczby elektronów, co powodowało kłopoty w ich rozróżnieniu. Dodatkową trudność w rozwiązaniu tego problemu powoduje fakt niecałkowitego obsadzenia kationów. Wykorzystane przez nas metody identyfikacji maksimów gęstości elektronowej wewnątrz dimerów (kanałów) i odróżnienia kationów od otaczającej jej wody umożliwiły lokalizację lekkich kationów, a w konsekwencji określenie preferowanych miejsc obsadzonych przez te kationy.

- [1] R.J. Dubos, J. Exper. Med., 70, 1 (1939)
- [2] R.D. Hotchkiss, R.J. Dubos, J. Biol. Chem., 132, 791 (1940)
- [3] G.A. Brever; Analytical Profiles of Drug Substances, 8, 179 (1979)

### CRYSTAL STRUCTURES OF ALKOXYCALIX[4]ARENES: EFFECT OF CHAIN LENGTH

### Oleksandr Shkurenko<sup>1</sup>, Kinga Suwińska<sup>1</sup> and Anthony W. Coleman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physical Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland, <sup>2</sup>Institut de Biologie et Chimie des Proteines, 7 passage du Vercors, Lyon 69367, France

*T*-Buthyl-alkoxycalix[4]arenes which possess hydrophobic cavity composed of four benzene rings of the calixarene and alkyl tails (Fig.1) are non-polar and non-amphiphilic particles. Nevertheless such calixarenes behave in self-assembling process similarly to surface-active substance. Thus in the case of shorter alkyl radicals the head-to-tail packing is prefered (fig.2), whereas head-to-head and tail-to-tail orientations are observed in the crystal structures of higher homologs (fig.3).



Investigations of noncovalent interactions are important for obtaining a better understanding and control of the major processes in nature (e.g. for a mediator design in transport through a membrane). On the other hand crystal structures of such calixarenes are poorly known [1]. In this study, we present crystal structures of *t*-buthyl-calix[4]arenes substituted by  $C_nH_{2n+1}$  radicals (where n = 1, 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 14).

#### Literatura

[1] V. Brushko, V. Bohmer and M. Bolte, Acta Cryst. E., 61 (2005) 04272.

### STRUKTURA KRYSTALICZNA MONOMERYCZNYCH I DIMERYCZNYCH OKSOKOMPLEKSÓW RENU(V) Z PIRAZYNĄ

#### Miłosz Siczek i Witold Rybak

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

Oksokomplesky renu(V) stanowią interesującą grupą związków badanych jako potencjalne radiofarmaceutyki. Kompleksy renu znalazły również zastosowanie jako katalizatory reakcji uwodornienia olefin oraz metatezy.

Otrzymany kompleks dimeryczny stanowi pierwszy przykład dimerycznego oksokompleku renu(V) z mostkujacą pirazyną. Zbadano strukturę krystaliczną oksokompleksu renu(V) zawierającego 2-(oksyfenylo)benzoksazolan (boxa<sup>1-</sup>) oraz pirazynę jako ligandy. Związki otrzymano w reakcji ReOCl<sub>2</sub>(boxa)OPPh<sub>3</sub> z pirazyną. W zależność od zastosowanej ilości pirazyny otrzymano mono(**I**) lub dimeryczne (**II**) formę kompleksu.



### WEAK INTERACTIONS IN THE CRYSTAL STRUCTURES OF THE NEW DIBENZOTETRAAZA[14]ANNULENE DERIVATIVES

### <u>Lesław Sieroń</u><sup>1</sup>, Jarosław Grolik<sup>2</sup>, Paulina M. Dominiak<sup>3</sup>, Krzysztof Woźniak<sup>3</sup>, Julita Eilmes<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland <sup>2</sup>Department of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland <sup>3</sup>Department of Chemistry, Warsaw University, Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Poland

A range of macrobicyclic lacunar-type derivatives of dibenzotetraaza[14]annulene have been prepared along with their open-chain counterparts. Easy and high-yielded lacunization was believed to be largely due to self-assembly driven by favorable noncovalent interactions within the molecules of the products.

Here we report the crystal structures of the new lacunar product bearing sebacoyl superstructure (Figs. 1 and 2), and of the open-chain bis-octanoyl derivative of dibenzo-tetraaza[14]annulene (Fig. 3).

Weak C-H···O and C-H··· $\pi$  intra- and intermolecular interactions will be discussed in terms of molecular conformation and crystal packing.



Fig. 1

Fig. 2



Fig. 3

### FOUR- AND FIVE-COORDINATED COPPER(II) COMPLEXES WITH 5,5-DIPHENYL-4-OXO-IMIDAZOLIDINYLGLYCINE

Lesław Sieroń<sup>1</sup>, Katarzyna Kieć-Kononowicz<sup>2</sup>, Janina Karolak-Wojciechowska<sup>1</sup>

 <sup>1</sup>Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland
<sup>2</sup>Department of Technology and Biotechnology of Drugs, Jagiellonian University, Medical College, Faculty of Pharmacy, Medyczna 9, 30-688 Kraków, Poland

Two new mononuclear Cu(II) complexes with 5,5-diphenyl-4-oxoimidazolidinylglycine (dpgly):  $[Cu(dpgly)_2] \cdot 2DMF$ , (I), and  $[Cu(dpgly)_2(H_2O)] \cdot 2DMF$ , (II), have been synthesized and their crystal and molecular structures have been determined by single-crystal X-ray methods.

The four-coordinated  $Cu^{II}$  ion lies on a crystallographic inversion centre and forms square-planar  $CuN_2O_2$  unit. The O,N-bidentate unit belonging *dpgly* ligand form planar five-membered ring. Even though the coordination number in described structures (I) and (II) is not the same, in both  $Cu^{II}$  coordinated two O,N-bidentate units a *trans* geometry is observed. An increase of coordination number of  $Cu^{II}$  from four in (I) to five in (II) is sourced by presence of water molecule. It results not only in bond lengths elongated in coordination sphere, but also in outgoing of Cu atom from basal plane towards the apical O1W atom.

An analysis of Cu(II) coordination polyhedra in terms of the computed bond valences as well as a comparison of conformations and hydrogen bonding interactions will be discussed.



Violet crystals of the compound (I) are monoclinic, space group P2<sub>1</sub>/n, Z = 2, a = 8.987 (4) Å b = 14.075 (6) c = 16.208 (7)  $\beta = 95.913$  (6)° R = 0.051 [2815 refls with  $I > 2\sigma(I)$ ] S = 1.14

Blue crystals of the compound (II) are monoclinic, space group P2<sub>1</sub>, Z = 2, a = 8.7305 (3) Å b = 30.0213 (5) c = 9.0447 (2)  $\beta = 118.102$  (4)° R = 0.026 [6447 refls with  $I > 2\sigma(I)$ ] S = 1.00

### ASC (ANOMALOUS SIGNAL CALCULATOR) PROGRAM DO OBLICZANIA SYGNAŁU ANOMALNEGO NA PODSTAWIE ZNANEGO SKŁADU KRYSZTAŁU

#### Andrzej Olczak, Lesław Sieroń

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

Rozpraszanie rezonansowe promieniowania rentgenowskiego jest zjawiskiem wykorzystywanym w procesie rozwiązywania struktur makromolekularnych i wyznaczania struktury absolutnej kryształów związków małocząsteczkowych. Znajomość *a priori* sygnału anomalnego,  $\Delta_{anom} = \frac{\langle |\Delta F_{anom}| \rangle}{\langle F \rangle}$ , pozwala ocenić przydatność próbki do określonych badań lub podjąć decyzję o zastosowaniu odpowiedniej długości fali promieniowania rentgenowskiego. Może też służyć *a posteriori* do oceny jakości danych dyfrakcyjnych. W literaturze znajdujemy różne formuły służące do oszacowania tej wielkości [1, 2, 3]. Pierwsza formuła uwzględniająca rozpraszanie rezonansowe wszystkich atomów zawartych w danej strukturze została użyta w pracy [4] za pomocą prezentowanego tu programu ASC i ma następującą postać:

$$\Delta_{anom} = \sqrt{\sum_{A>B}^{Q} (\Delta_{anom}^{AB})^2} \tag{1}$$

gdzie  $A, B = 1 \dots Q$  oznaczają typy atomów występujących w strukturze. Indywidualne wkłady od poszczególnych heterogenicznych par,  $\Delta_{anom}^{AB}$ , w tej sumie mają postać:

$$\Delta_{anom}^{AB} = \frac{8}{\pi^{3/2}} \frac{|f_B''(f_A + f_A') - f_A''(f_B + f_B')|}{\langle |F|^2 \rangle} \sqrt{\sum_{j=1}^{N_A} \sum_{i=1}^{N_B} c_{A_j}^2 c_{B_i}^2}$$
(2)

gdzie  $c_{A_j}$  i  $c_{B_i}$  — czynniki obsadzenia,  $N_A N_B$  — liczba atomów typu A i B w strukturze. Ponadto:  $\langle |F|^2 \rangle = \sum_{A=1}^Q f_{oA}^2 \sum_{i=1}^{N_A} c_{A_i}^2$  i  $\sum_{A=1}^Q N_A = N$ ; gdzie N – całkowita liczba atomów w strukturze.

Podobną formułę uzyskali Flack i Shmueli [5].

Program ASC został napisany w języku PHP i udostępniony na stronie internetowej http://alfa.p.lodz.pl/anomal/. Na obecnym etapie wykonuje obliczenia dla wybranych typów atomów (C, H, N, O, S, Se, F, Cl, Br, Na, K, Cs) i 12. różnych długości fal promieniowania.

- [1] M. S. Weiss, T. Sicker and R. Hilgenfeld, Structure, 9 (2001) 771-777.
- [2] E. Girard, M. Stelter, J. Vicat, R. Kahn, Acta Cryst., D59 (2003) 1914-1922.
- [3] A. Olczak, M. Cianci, Q. Hao, P. J. Rizkallah, J. Raftery and J. R. Helliwell, Acta Cryst., A59 (2003) 327-334.
- [4] A. Olczak, M.L. Główka, M. Szczesio, J. Bojarska, W.L. Duax, B. Burkhart, Z. Wawrzak, Acta Cryst., D63 (2007) 319-327.
- [5] H.D. Flack, U. Shmueli, Acta Cryst., A63 (2007) 257-265.

### STRUKTURA KRYSTALICZNA SOLI SODOWEJ CYKLICZNEGO endo-2':3'-0,0-TIOFOSFORANU CYTYDYNY

### Krzysztof Sierosławski<sup>1</sup>, Katarzyna Ślepokura<sup>1</sup>, Tadeusz Lis<sup>1</sup> i Adam Kraszewski<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-382 Wrocław <sup>2</sup> Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań



Literatura

Cykliczne tiofosforany nukleozydów są przykładem związków wykorzystywanych w badaniach nad strukturą i funkcją kwasów nukleinowych. Te analogi naturalnie występujących 2':3'cyklicznych nukleotydów mogą być substratami lub, zależnie od użytego diastereoizomeru, inhibitorami różnych klas nukleaz, enzymów odpowiedzialnych za dwuetapową degradację RNA. Przykładowo izomer *endo* pochodnej guanozy-

nowej jest hydrolizowany przez RNazę T<sub>1</sub> i RNazę Sa, natomiast *egzo* – nie jest [1]. Na(2':3'-cCMPS)·2H<sub>2</sub>O, dihydrat soli sodowej *endo*-2':3'-cyklicznego tiofosforanu cytydyny, krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *C*2 (*a* = 24.105(4), *b* = 7.425(2), *c* = 8.684(2),  $\beta$  = 100.07(3)°, *Z* = 4, *T* = 100(2) K). Kryształ zbudowany jest z anionów 2':3'-cCMPS<sup>-</sup>, kationów sodowych oraz cząsteczek wody. Parametry pofałdowania pierścienia rybofuranozy, *P* = 49.6(1)° oraz  $\tau$  = 40.3(1)°, wskazują na kopertową konformację *E*<sub>4</sub>. Kąt  $\chi$  (O4'–C1'–N1–C2), mówiący o położeniu zasady azotowej względem pierścienia cukrowego, wynosi -129.2(2)° i świadczy o konformacji *anty* na wiązaniu glikozydowym. Kationy Na<sup>+</sup> (każdy otoczony trzema anionami i trzema cząsteczkami wody), mostkowane atomami O1 i cząsteczkami wody



O1W, tworzą łańcuchy równoległe do osi b (rysunek poniżej).

**Rysunek.** Otoczenie jonów Na<sup>+</sup> w krysztale Na(2':3'-cCMPS)·2H<sub>2</sub>O. Elipsoidy drgań termicznych narysowano z 50% prawdopodobieństwem.

[1] J. Sevcik, I. Zegers, L. Wyns, Z. Dauter, K. S. Wilson, Eur. J. Biochem., 216 (1993) 301.

### HYDRATY BRUCYNY. KLASTER 15-WODNY

### Agata Białońska i Zbigniew Ciunik

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

Brucyna, stosowana do rozdziału racemicznych kwasów poprzez krystalizację frakcyjną soli diastereomerycznych [1], jest trudno rozpuszczalna w wodzie i bardzo szybko tworzy długie krystaliczne włókna 3,75-wodnej brucyny. Dodatek np. DLalaniny do roztworu wodnego brucyny zwiększa jej rozpuszczalność, a jednocześnie spowalnia jej krystalizację. Dobierając odpowiednie stężenie początkowe brucyny w wodnym roztworze zawierającym DL-alaninę można otrzymać kryształy 3,75- bądź czterowodnej brucyny. Te ostatnie tworzą się z bardziej rozcieńczonych roztworów i po dłuższym czasie krystalizacji. Kryształy czterowodnej brucyny otrzymano rownież z roztworu woda-etanol (1:1) zawierającego brucynę i adenozynę (1:1) [2]. Stosując mocznik zamiast adenozyny, otrzymano kryształy 5,25-wodnej brucyny [2].

W większości znanych struktur krystalicznych zawierających brucynę (w postaci cząsteczkowej lub jonowej) [3], cząsteczki/kationy brucyny tworzą pofałdowane wstęgi. Wstęgi te mogą organizować się w większe aglomeraty, tworząc różnego rodzaju warstwy. Zarówno w kryształach czterowodnej brucyny [2], jak i w kryształach 5,25-wodnej brucyny [2], warstwy alkaloidu zbudowane są z pofałdowanych wstęg. Cząsteczki wody w tych kryształach, tworzą wstęgi stabilizowane wiązaniami wodorowymi. W kryształach 3,75-wodnej brucyny, warstwy alkaloidu również zbudowane są z pofałdowanych wstęg. Jednak w odróżnieniu od dwóch pozostałych, w kryształach 3,75-wodnej brucyny, cząsteczki wody tworzą 15-członowe klastery.

W kryształach czterowodej brucyny, wstęgi wodne zbudowane są z cyklicznych heksamerów mających jeden bok wspólny T6(2). Pojedynczy cykliczny heksamer wodny ma konformację łódkową. Podobne łódkowe heksamery wodne występują w sieci krystalicznej heksagonalnego lodu  $I_h$ . Na widmie IR czterowodnej brucyny, pik pochodzący od drgań rozciągających wiązań OH (ok. 3212 cm<sup>-1</sup>) wskazuje, że wstęga wodna w sieci krystalicznej czterowodnej brucyny ma charakter lodu. W przypadku kryształow 3,75-wodnej brucyny, pik na widmie IR w okolicy 3425 cm<sup>-1</sup> sugeruje, że klaster 15-wodny ma charakter wody w fazie cieklej. Z drugiej strony, klaster ten wykazuje pewne podobieństwo do jednej z odmian polimorficznych lodu (Ice V) [4].

 $C_{23}H_{26}N_2O_4$ ·3,75H<sub>2</sub>O, M = 462,02, bezbarwna igła, wymiary kryształu 0,12 × 0,20 × 0,20 mm, układ jednoskośny, grupa przestrzenna C2, a = 25,070(5), b = 12,353(2), c = 17,111(3) Å,  $\beta = 122,56(3)$  °, V = 4466,2(14) Å<sup>3</sup>, Z = 8,  $D_c = 1,374$  Mg m<sup>-3</sup>, T = 100(2) K, R = 0,050, wR = 0,110 (3992 refleksów z  $I > 2\sigma(I)$ ) dla 590 parametrów.

#### Literatura

[1] J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Krieger Publishing Company, Malabar; FL, 1991.

- [2] G. Smith, U. D. Wermuth, P. C. Healyb, J. M. White, Acta Cryst. C., 62 (2006) 203.
- [3] F. H. Allen, Acta Cryst. B., 58 (2002) 380.
- [4] B. Kamb, A. Prakash, C. Knobler, Acta Cryst., 22 (1967) 706.

### NOWA POCHODNA CYNCHONINY ZASTOSOWANA W KATALIZIE ASYMETRYCZNEJ

### <u>Agnieszka Skórska-Stania</u><sup>1</sup>, Barbara Oleksyn<sup>1</sup>, Magdalena Jezierska-Zięba<sup>2</sup>, Michał Fedoryński<sup>2</sup>, Barbara Kąkol<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Ingardena 3, 30-060 Krakow
<sup>2</sup> Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 02-793 Warszawa

W ramach współpracy i systematycznych badań nad alkaloidami drzewa chinowego otrzymano, drogą czwartorzędowania cynchoniny bromkiem 2-bromobenzylocynchoniny, sól nowej pochodnej cynchoniny, którą zastosowano jako katalizator w asymetrycznej reakcji Darzensa benzaldehydu z estrami chlorooctowymi.

Pomiar intensywności promieniowania rentgenowskiego ugiętego na monokryształach przeprowadzono na dyfraktometrze Nonius KappaCCD z użyciem lampy molibdenowej.

układ krystalograficzny	rombowy	
grupa przestrzenna	$P2_12_12_1$	
a [Å]	7.2313(1)	
b [Å]	16.2545(1)	
c [Å]	20.2466(2) Å	HO12 Br
Ζ	4	
d <sub>obl</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.519	
wskaźniki rozbieżności	R1 = 0.0333,	Br VIII
dla I>2σ(I)	wR2 = 0.0647	
wskaźniki rozbieżności	R1 = 0.0406,	
dla całego zbioru danych	wR2 = 0.0680	

Tabela 1. Dane krystalograficzne i wyniki udokładniania pochodnej cynchoniny, tj. bromku N-(2-bromobenzylo)cynchoniny.

Zbadano wpływ przyłączenia podstawnika 2-bromobenzylowego do atomu azotu, N1 należącego do fragmentu chinuklidynowego, na wartość piramidalności tego atomu. Określono konformację cząsteczki alkaloidu według klasyfikacji Agranata [1]. Kation cynchoniniowy wykazuje konformację *anti-otwartą-y*. W badanej strukturze stwierdzono obecność silnych wiązań wodorowych, O12-H12...Br. Na upakowanie cząsteczek mają również wpływ słabe kontakty typu C-H...Br oraz oddziaływania typu C-H... $\pi$  pomiędzy chinoliowymi fragmentami pochodnej cynchoniny.

#### Literatura

[1] H. Caner, P.U. Biederman, I. Agranat, Chirality, 15 (2003) 637-645.

### ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYDRAZONES PART I. P-DIMETHYLAMINOBENZALDEHYDE SEMICARBAZONE

#### Agata Trzęsowska

Department of X-Ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, 90-924 Łódź, Poland

Hydrazones are widely studied and used, attracting much attention because of their biological activity [1-5] and metal ion binding properties [6,7]. Most of them possess antimicrobal, anticancer, anti-inflammatory and antitoxic activities. They have also been studied as a group of the most useful spectrophotometric reagents because of their sensitivity and selectivity toward metal cations. The mechanism of action for these compounds has not yet been identified. Moreover, there is possibility of obtaining these compounds by usage of "green" synthesis method: solventless conditions or recyclable medium, such as poly(propyleneglycol) [8].

The aryl semicarbazones show *inter alia* the anticonvulsant activity [9-11]. It is believed that the interaction mechanism at the binding site is related with the presence and properties of hydrogen bonding area and aryl binding site, the presence of electron-rich atom/group attached at the para position of the aryl ring, but the precise mechanisms by which this compounds act are not well understood. Therefore, the search for structure – activity relationships continues to be an active area of investigation. The biological activity of a compound is supposed to depend on energetically preferred conformation. Knowledge about charge distribution, geometrical parameters, stereoelectronic properties, conformation flexibility is crucial to determine the mechanism of ligand – receptor interactions. The aim of the study was to obtain and investigate the model compound possessing semicarbazono group – the *p*-dimethyl-aminobenzaldehyde semicarbazone.



Fig.1.The perspective view of *p*-dimethylaminobenzaldehyde semicarbazone (a) and its protonated form (b) with the atom-numbering scheme. The displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

The *p*-dimethylaminobenzaldehyde semicarbazone and *p*-dimethylaminobenzaldehyde semicarbazone hydrochloride were synthesised by one pot synthesis method of aldehyde with semicarbazide hydrochloride in methanol at different pH. Because the hydrogen bonding is necessary for ligand activity the protonated form was obtained to establish the primary site available for molecular interactions. The structure analysis was performed in order to examine the interatomic distances and bond angles between essential structure elements. Bonds properties have been analysed in terms of the Natural Bond Orbital (NBO) scheme [12] using GAUSSIAN03 [13] program package. The thermal stability, protonation constant and UV-VIS, IR spectral properties (including fluorescence) were also determined.

#### References

- [1] Vicini, P., Zani, F., Cozzini, P., Doytchinova, I., Eur. J. Med. Chem., 37 (2007) 553-564.
- [2] Harris, T. D., Sworin, M., Williams, N., Rajopadhye, M., Damphousse, P. R., Glowacka, D., Poirier, M. J., Yu, K., *Bioconjugate Chem.*, **10** (1999) 808-814.
- [3] Siemann, S., Evanoff, D. P., Marrone, L., Clarke, A. J., Viswanatha, T., Dmitrienko, G. I., *Antimicrob. Agents Chemother.*, **46** (2002) 2450-2457.
- [4] Kasuga, N. C., Sekino, K., Koumo, C., Shimada, N., Ishikawa, M., Nomiya, K., J. Inorg. Biochem., 84 (2001) 55-65.
- [5] Doriguetto, A.C., de Paula Silva, C. H. T., Ellena, J., Trossini, G. H. G., Chin C. M., Ferreira E. I., Acta Cryst., E61 (2005) 02099–02101.
- [6] Yu, Y., Lin, L.-R., Yang, K.-B., Zhong, X., Huang, R.-B., Zheng, L.-S., Talanta, 69 (2006) 103-106.
- [7] Babaiah, O., Rao, C. K., Reddy, T. S., Reddy, V. K., Talanta, 43 (1996) 551-558.
- [8] van den Ancker, T. R., Cave G. W. V., Raston, C. L., Green Chem., 8 (2006) 50–53.
- [9] Sriram, D., Yogeeswari, P., Thirumurugan, R., Bioorg. Med. Chem. Lett., 14 (2004) 3923-3924.
- [10] Teixeira, L. R., Sinisterra, R. D., Vieira, R. P., Doretto, M. C., Beraldo, H., J. Incl. Phenom. Macro. Chem., 47 (2003) 77-82.
- [11] Dimmock, J. R., Puthucode, R. N., Smith, J. M., Hetherington, M., Quail, J. W., Pugazhenthi, U., Lechler, T., Stables, J. P., J. Med. Chem., 39 (1996) 3984-3997.
- [12] Reed A.E., Curtis L.A. & Weinhold F.A., Chem. Rev. 88 (1988) 899.
- [13] Gaussian 03, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo,
  - R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich,

A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

### MONITOROWANIE FOTOINDUKOWANYCH ZMIAN STRUKTURALNYCH W KRYSZTAŁACH WYBRANYCH ZWIĄZKÓW

### Elżbieta Trzop<sup>a,b</sup>, Ilona Turowska-Tyrk<sup>a</sup>, Eric Collet<sup>b</sup>, Marylise Burone<sup>b</sup> i Hervé Cailleau<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław; <sup>b</sup> Université de Rennes 1, GMCM, Campus de Baulieau 11a, 35010 Rennes

Fotoindukowane przemiany chemiczne (np. fotopolimeryzacja, fotodimeryzacja, wewnątrzcząsteczkowa fotocyklizacja) jak i fizyczne (np. zmiana stanu spinowego) w kryształach i ciele stałym są przedmiotem zainteresowania od wielu lat. Ma to związek z zastosowaniem tego typu transformacji zarówno w optyce, nanotechnologii, jak i w selektywnej syntezie chemicznej.

Badania monitorujące zmiany strukturalne w kryształach podjeliśmy w celu zrozumienia procesów wywoływanych przez promieniowanie.

Zbadaliśmy m. in. kryształy: bi(antraceno-9,10-dimetylenu) (A) oraz kompleksu żelaza (II)  $[Fe(bt)(NCS)_2]_2(bpym)$  (B), gdzie bt – 2,2'-bi-2-tiazolina, bpym -2,2'-bipirymidyna.

Pod wpływem promieniowania UV/Vis związek A ulega wewnątrzcząsteczkowej fotocyklizacji z utworzeniem nowych wiązań C-C:



Rys. 1. Zmiana objętości komórki elementarnej Rys. 2. Zmiana odległości między w zależności od procentowej zawartości fotoproduktu w krysztale.

atomami bioracymi udział w tworzeniu nowego wiazania w zależności od procentowej zawartości fotoproduktu w krysztale.

Przeprowadzone pomiary dyfrakcyjne ujawniły istotne zmiany stałych sieciowych i objętości komórki elementarnej (Rys. 1.). Obserwowane zmiany są odpowiedzią na wzrost zawartości cząsteczek fotoproduktu w krysztale. Cząsteczki te wpływają na strukturę i upakowanie cząsteczek substratu (Rys. 2.), a tym samym na przebieg badanej fotocyklizacji.

Prezentowane badania należą do nielicznych badań monitorujących zmiany strukturalne w czasie wewnątrzcząsteczkowych fotoreakcji w kryształach [1-3].

W przypadku związku **B** mamy do czynienia ze zmianą stanów spinowych atomów żelaza wskutek działania promieniowania IR. Obecność dwóch atomów żelaza połączonych mostkiem bipirymidynowym umożliwia w zależności od warunków (T, p, hv) wystąpienie 3 par spinowych:

 $Fe_{HS}$ - $Fe_{HS}$   $re_{LS}$ - $Fe_{HS}$  lub  $Fe_{HS}$ - $Fe_{LS}$   $re_{LS}$ - $Fe_{LS}$ 

gdzie HS - stan wysokospinowy, LS - stan niskospinowy.

Niskotemperaturowe badania strukturalne (23K) dla kryształów związku **B** pokazują, iż fotoprocesom fizycznym także towarzyszą zmiany strukturalne, co więcej, możliwe jest przeprowadzenie ich w sposób kontrolowany, np. stosując odpowiednią długość fali promieniowania (Rys. 3.) [4, 5].

Rentgenowska analiza strukturalna fotoindukowanych stabilnych stanów spinowych pokazała zmiany w geometrii cząsteczek oraz w ich ułożeniu w sieci krystalicznej wskutek fotoprzemiany; np. długości wiązań w sąsiedztwie atomów żelaza ulegają znaczącemu wydłużeniu (Rys. 4.).





**Rys. 3.** Zmiana objętości komórki elementarnej wraz z temperaturą oraz pod wpływem promieniowania.

**Rys. 4.** Zmiana długości wiązań <Fe-N> w zależności od stopnia fotoprzemiany dla różnych długości fali użytego promieniowania w 23K.

Należy zaznaczyć, że przedstawionym zmianom nie towarzyszy złamanie symetrii ani na poziomie cząsteczki, ani ze względu na grupę przestrzenną, co sugerowałby wspomniany wcześniej model "3 par spinowych".

- [1] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, Acta Cryst. B, 62 (2006) 128.
- [2] I. Turowska-Tyrk, J. Bakowicz, J.R. Scheffer, W.J. Xia, CrystEngComm, 8 (8) (2006) 616.
- [3] I. Turowska-Tyrk, I. Łabęcka, J.R. Scheffer, W.J. Xia, Pol. J. Chem., 81 (5-6) (2007) 813.
- [4] N. O. Moussa, E. Trzop, S. Mouri, S. Zein, G. Molnar, A. B. Gaspar, E. Collet, J. A. Real, S. Borshch, K. Tanaka, H. Cailleau, A. Bousseksou, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 054101.
- [5] E. Trzop, M. Buron-Le Cointe, H. Cailleau, L. Toupet, G. Molnar, A. Bousseksou, A.B. Gaspar, J.A. Real, E. Collet, J. App. Cryst., 40 (2007) 158.

### STRUKTURA KRYSTALICZNA DWÓCH PRODUKTÓW SYNTEZY ESTRU 2,4,6–TRIMETYLOFENYLOWEGO KWASU 9–KARBOKSYLOAKRYDYNIOWEGO

#### Damian Trzybiński, Agnieszka Niziołek, Karol Krzymiński, Artur Sikorski, Jerzy Błażejowski

#### Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk

Historia pokazuje, że rozwój nauki i techniki często jest uzależniony od przypadku. Podobnie ma się rzecz z akrydanami, będącymi pochodnymi estrów fenylowych kwasu 9-karbksyloakrydyniowego - produktów ubocznych ich syntezy. Okazało się, że szczęśliwy zbieg okoliczności miał miejsce w przypadku syntezy, w wyniku której udało sie otrzymać dwa rodzaje kryształów bedace przedmiotem niniejszego komunikatu. Jednym z otrzymanych związków był akrydan, co ma istotne pochodne znaczenie, gdyż te sprawdzają się doskonale W przypadku elektrochemiluminescencyjnych metod diagnostycznych, które z powodzeniem mają szanse na uzupełnienie – o ile nie zastąpienie – standardowych metod diagnostycznych opartych na chemiluminescencji [1,2].

W niniejszym komunikacie prezentowane są struktury krystaliczne dwóch produktów powstałych w trakcie jednej syntezy: trifluorometylosulfonianu 9–(2,4,6–trimetylofenylo-ksykarbonylo)–10–metyloakrydyniowego (I) (a=13,166(3)Å, b= 9,355(2), c=18,256(4)Å,  $\beta$ =95,53(3)°; R<sub>1</sub>=6,02%, wR<sub>2</sub>=12,18% dla I>2\sigma(I)) oraz 2,3,6–trimetylofenyloksy–9–karboksylo–9–metoksy–10–metyloakrydanu (II) (a=9,707(2)Å, b=17,177(3)Å, c=11,929(2)Å,  $\beta$ =96,54(3)°; R<sub>1</sub>=6,11%, wR<sub>2</sub>=12,83% dla I>2\sigma(I)) – oba krystalizujące w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/n.



Praca finansowana w ramach grantu Nr. N204 123 32/3143, kontrakt Nr. 3143/H03/2007/32

- [1] H. Sato, H. Mochizuki, Y. Tomita, T. Izako, N. Sato, T. Kanamori, J. Biolumin. Chemilumin., 1996, 11, 23.
- [2] G. Odrowąż-Sypniewska, T. Czerski, Laboratorium Przegląd Ogólnopolski, 2004, 6, 36.

### BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSU SYMETRYCZNIE PODSTAWIONEJ PORFIRAZYNY Z MAGNEZEM ORAZ DINITRYLOWEGO ZWIĄZKU WYJŚCIOWEGO DO SYNTEZY PORFIRAZYNY

#### Ewa Tykarska<sup>a</sup>, Tomasz Gośliński<sup>a</sup>, Maria Gdaniec<sup>b</sup>, Stanisław Sobiak<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych Uniwersytetu Medycznego im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu <sup>b</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Porfirazyny są związkami syntetycznymi, spokrewnionymi z porfirynami. Zastąpienie atomów węgla w pozycjach *mezo* przez atomy azotu wprowadza istotne zmiany w właściwościach tej klasy związków, chociaż nadal zachowują one wiele cech wykazywanych przez porfiryny [1]. Obecność wolnych par elektronowych, układu podwójnych wiązań, możliwość różnej koordynacji atomów metali i synteza analogów o zmienionych właściwościach fizykochemicznych czyni porfirazyny interesującym obiektem badań w różnych dziedzinach nauki i przemysłu.

Dinitryle są materiałem wyjściowym do syntezy szeregu związków biologicznie czynnych: pirazyn, pirymidyn, puryn, piroli, oksazoli oraz nukleozydów [2]. Pełnią również rolę syntonów w syntezie porfirazyn i ftalocyjanin, które są makrocyklami o udowodnionym znaczeniu w medycynie (terapia fotodynamiczna) i nanotechnologii (kompleksy z przeniesieniem ładunku: oktakis(dimetyloamino)porfirazyny z  $C_{60}$ ) [2]. Z punktu widzenia syntezy prezentowane dinitryle są pochodnymi diaminonitrylu kwasu maleinowego poddanego reakcji z różnymi diketonami. Każdy z otrzymanych diketonów jest potencjalnym kandydatem do syntezy nowych porfirazyn. Na podstawie budowy dinitryla, przestrzennego ustawienia podstawników, można przewidzieć pewne cechy strukturalne docelowej porfirazyny. Ma to duże znaczenie przy projektowaniu związków dla potrzeb nanotechnologii, gdzie wzajemne ułożenie tzw. bloków budulcowych mogłoby być punktem wyjścia do otrzymania wyżej organizujących się struktur posiadających cechy samoporządkowania i samoorganizacji [3].

Wspólną cechą badanych związków jest znaczna liczba objętościowo dużych podstawników, co powoduje, że cząsteczki ich są silnie zatłoczone. Jednocześnie istnieją warunki sprzyjające wystąpieniu sprzężenia pomiędzy poszczególnymi grupami atomów (obecność wolnej pary elektronowej na atomach azotu o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> i sp<sup>3</sup> oraz układu podwójnych wiązań). W konsekwencji cząsteczka z jednej strony dąży do uzyskania planarności, a więc maksymalnie dużej energii rezonansu poprzez silną delokalizację elektronów  $\pi$ , z drugiej strony, pomiędzy niezwiązanymi ze sobą atomami należącymi do blisko siebie położonych podstawników działają siły odpychania. Wiąże się to z powstaniem defektów konformacyjnych.

Celem rentgenowskiej analizy strukturalnej było porównanie struktur wyjściowego substratu (I) z otrzymaną porfirazyną (II), która, jako złożona z czterech podjednostek (I), ma znacznie bardziej zatłoczoną część peryferyjną, a jednocześnie większy układ skoniugowanych ze sobą elektronów  $\pi$ .

Ponieważ w czasie syntezy dinitryl może reagować z drugą taką samą cząsteczką w różny sposób, celem analizy rentgenowskiej było także określenie

sposobu ustawienia pierścieni pirolowych (A) i pirydynowych (B) - naprzemienne (AB)x4 lub parami AABB - a także ustalenie, czy ułożenie tych podstawników daje w efekcie symetrycznie, czy niesymetrycznie podstawioną porfirazynę.



W wyniku syntezy otrzymano symetrycznie podstawioną porfirazynę z naprzemiennym (typu (AB)x4) ułożeniem peryferyjnych, aromatycznych pierścieni. Wszystkie pierścienie pirolowe skręcone są względem układu porfirazynowego o kąt bliski 90<sup>0</sup> wykluczając sprzężenie elektronów  $\pi$  tego pierścienia z wnętrzem cząsteczki. Konformacja drugiego podstawnika jest inna w każdej z podjednostek, a suma kątów walencyjnych wokół atomu azotu waha się w granicach od 346.66° do 359.08° (w cząsteczce dinitrylu (I) suma ta wynosi 359.86°). Atom Mg<sup>2+</sup> związany z porfirazyną łączy się również z cząsteczką wody. Ligandy ułożone wokół kationu tworzą piramidę tetragonalną.



- [1] M. S. Rodriguez-Morgade, P. A. Stuzhin, J. Porphyrins Phthalocyanines, 8 (2004) 1129.
- [2] S. L. J. Michel, S. M. Baum, A. G. M. Barret, B. M. Hoffman, *Progress in Inorganic Chemistry*; ed. K. D. Karlin, Wiley, New York, vol. 50 (2001), 473.
- [3] C. M. Drain, J. T. Hupp, K. S. Suslick, M. R. Wasielewski, X. C. Chen, J. Porphyrins *Phthalocyanines* 6 (2002) 243.

### KOMPLEKSY WANADU(IV/V) Z ZASADAMI SCHIFFA

#### Andrzej Wojtczak i Anna Kozakiewicz

Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii, Wydział Chemii UMK, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Wanad jest biopierwiastkiem związanym z różnymi procesami katalizowanymi przez enzymy (haloperoksydazy, nitrogenazy) albo odpowiedzialnym za inhibicję enzymów (np. fosfatazy). Haloperoksydazy katalizują utlenienie halogenków w obecności nadtlenku wodoru. Peroksydazy wanadowe katalizują utlenianie siarczków organicznych do odpowiednich sulfotlenków. Wykazano, że w chloroperoksydazie otoczenie wanadu ma geometrię bipiramidy trygonalnej, rzadko spotykane w małocząsteczkowych kompleksach wanadu, zaś w nadtlenkowej formie jest zdeformowaną piramidą tetragonalną [1].



Określono strukturę kompleksów wanadu z chiralnymi zasadami Schiffa, pochodnymi aromatycznych o-hydroksyaldehydów i o-hydroksyketonów i 2-metylo-1,2-diaminoetanolu, otrzymane w grupie Dra S.Rayati (Zanjan Univ., Iran) (1-2) oraz przez dra G. Romanowskiego (Uniw. Gdański) (3-5)

Sfera koordynacyjna wanadu jest zdeformowaną piramidą tetragonalną dla 1, 4 i dimerze 5, albo zdeformowanym oktaedrem w dimerycznych 2 i 3. W dimerycznym kompleksie 5 stwierdzono występowanie pojedynczego atomu tlenu mostkującego dwa atomy wanadu, a w kompleksach 2 i 3 asymetryczne mostki tlenkowe 1.636(5) i 2.427(6) (2) i 1.658(5) i 2.393(6) (3).

Geometria sfery koordynacyjnej w kompleksie **1** (V-O 1.926 Å i V-N 2.068 Å) jest typowa dla kompleksów wanadu(IV) [2]. W związkach **2-5** geometria sfery jest typowa dla wanadu(V) [V-O 1.894(6), V-N 2.183(7) i 2.118(6) Å]. W dimerze **5** stwierdzono odległość V(1)-V(2) 2.925(2) Å, wynikającą z obecności pojedynczego mostka z kątem V(2)-O(6)-V(1) 108.9(3)°.

#### Literatura

[1] A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, Biol. Chem. 378 (1997), 309-315.

[2] S.Rayati, N.Torabi, A.Ghaemi, S.Mohebbi, A.Wojtczak, A.Kozakiewicz, *Inorg.Chim .Acta* (2007) Submitted

### STRUKTURA KRYSTALICZNA DWÓCH ODMIAN POLIMORFICZNYCH 2-[4-(DIMETYLOAMINO)FENYLO]-3-HYDROKSY-4H-CHROMENO-4-ONU

#### <u>Michał Wera</u><sup>a</sup>, Artur Sikorski<sup>a</sup>, Alexander D. Roshal<sup>b</sup>, Vasyl G. Pivovarenko<sup>c</sup>, Tadeusz Lis<sup>d</sup>, Jerzy Błażejowski<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk
<sup>b</sup>Institute of Chemistry, Kharkiv Karazin StateUniversity, Kharkiv 61077, Ukraine
<sup>c</sup>Faculty of Chemistry, Kyiv Taras Shevchenko National University, Volodymyrska 64, 0103,3 Ukraine
<sup>d</sup> Wvdział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Flawonole należą do metabolitów wtórnych roślin, w których pełnią role substancji ochronnych przed szkodliwym działaniem promieni UV oraz współdecydują o barwie kwiatów. Ponadto wykazują ciekawe właściwości chemiluminescencyjne – ulegają reakcji wewnatrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (ESIPT), wykazują właściwości wieloparametrycznego znacznika substancji polarnych w niepolarnym środowisku [1].

Dążąc do uzyskania wyższej wydajności kwantowej procesu chemiluminescencji do pierścienia benzylowego flawonolu wprowadzono grupę dimetyloaminową w pozycji para [2]. Badanie struktury kryształów otrzymanych z różnych rozpuszczalników – acetonitrylu oraz etanolu, wykazały istnienie dwóch odmian polimorficznych – trójskośnej (I) (grupa przestrzenna: P-1, a=9,669(2)Å, b=12,023(2)Å, c=13,029(3)Å,  $\alpha$ =67,32(3)°,  $\beta$ =75,41(3)°,  $\gamma$ =78,85(3)°; R<sub>1</sub>=4,85 %, wR<sub>2</sub>=10,36 % dla I>2 $\sigma$ (I)) oraz jednoskośnej (II) (grupa przestrzenna: P2<sub>1</sub>/c, a=7,571(3) Å, b=7,013(3) Å, c=25,948(9) Å,  $\beta$ =90,15(4)°; R<sub>1</sub>=3,41 %, wR<sub>2</sub>=9,21 % dla I>2 $\sigma$ (I)) 2-[4-(dimetyloamino)fenylo]-3-hydroksy-4H-chromeno-4-onu, których struktura zostanie przedstawiona.



Praca finansowana w ramach grantu Nr N204 123 32/3143, kontrakt Nr 3143/H03/2007/32

#### Literatura

[1] Pivovarenko V.G., Wróblewska A., Błażejowski J., J. Mol. Struc. (2004), 708, 175-181.

[2] Pivovarenko V.G., Wróblewska A., Błażejowski J., Anal. Chim. Acta (2005), 545, 74-78.

### MONOHYDRATES OF (1S,1'S) AND (1R,1'R)-DIASTEREOISOMERS OF 2-[(1'-BENZYL-1'-METHYLCARBAMOYL)METHYL] BENZISOSELENAZOL -3(2H)-ONE 1-OXIDE

#### Grażyna Wójcik,<sup>a</sup> Izabela Mossakowska,<sup>a</sup> Magdalena Chojnacka<sup>b</sup>, Krystian Kloc<sup>b</sup> and Jerzy Palus<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Wrocław University of Technology, 50-370 Wrocław, Poland <sup>b</sup>Group of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 50-370 Wrocław, Poland. E-mail: <u>grazyna.m.wojcik@pwr.wroc.pl</u>

Two diastereoisomers of the title compound, with *S* or *R* centre on the selenium atom, have been synthesised and the stereostructures of their monohydrates have been determined. The compounds crystallise in the *P*1 space group of the triclinic system. The two structures are related by the mirror reflection in the plane of the benzisoselenazolyl ring. Every water molecule is involved in the hydrogen bonds to three adjacent molecules. Two OH...O and one NH...O intermolecular hydrogen bonds are formed.



### BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE POTENCJALNYCH INHIBITORÓW RdRP HCV Z GRUPY GOSSYPOLU I ANTRACHINONU

#### **Barbara Wicher** i Maria Gdaniec

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

Pochodne gossypolu i antrachinonu, a więc związków o znanych właściwościach przeciwwirusowych, są obecnie badane pod kątem ich zdolności do inhibitowania RdRP HCV. RdRP – RNA-zależna-RNA-polimeraza jest niezbędna dla replikacji wirusa HCV, a ponieważ nie posiada swoich odpowiedników w komórkach gospodarza stanowi ważny cel dla poszukiwania potencjalnych leków przeciw żółtaczce typu C [1].

Otrzymano i poddano badaniom metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej pochodne gossypolu typu zasady Schiffa:

- a) di(4-aminoantypiryno)gossypol (ragosin) krystalizowany z pirydyny (I);
- b) dianilinogossypol krystalizowany z 1,4-dioksanu (II).



Cząsteczki ragosinu, występujące w krysztale w tautomerycznej formie enaminowej, połączone są w krysztale parą wiązań wodorowych O-H<sup>...</sup>O w dimer. Ragosin współkrystalizuje z pięcioma cząsteczkami pirydyny: trzy cząsteczki pirydyny połączone są wiązaniami wodorowymi z grupami hydroksylowymi ragosinu, natomiast pozostałe cząsteczki rozpuszczalnika są nieuporządkowane.

Kryształy dianilinogossypolu otrzymane z 1,4-dioksanu należą do trygonalnej grupy przestrzennej R-3 i w asymetrycznej części komórki elementarnej znajduje się jedna cząsteczka dianilinogossypolu w formie enaminowej. Cząsteczki dianilinogossypolu układają się w taki sposób, że w krysztale tworzą się ogromne, symetryczne pory, zdolne pomieścić conajmniej 18 cząsteczek wielkości 1,4-dioksanu. Rentgenowska analiza strukturalna pokazała, że dianilinogossypol wbudował w sieć krystaliczną przede wszystkiem 2-perokso-1,4-dioksan, główne zanieczyszczenie 1,4dioksanu. Znaczne nieuporządkowanie cząsteczek gościa w krysztale oraz duża
nietrwałość kryształów badanego solwatu dianilinogossypolu nie pozwoliły określić dokładnie jego składu.

Druga grupa badanych połączeń to pochodne antrachinonu. Otrzymano kryształy i przeprowadzono rentgenowską analizę strukturalną dla trzech związków pokazanych na poniższym schemacie. Związki te, które są pochodnymi alizaryny i chinizaryny, otrzymano od prof. B. J. Djienbayeva z Kazachstanu.



We wszystkich badanych związkach występuje silne wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pomiędzy grupą hydroksylową w położeniu 1 a grupą karbonylową w położeniu 9, a układ trzech skondensowanych pierścieni jest płaski. Upakowanie cząsteczek w krysztale jest głównie zdeterminowane przez oddziaływania stackingowe fragmentów antrachinonowych, dla których odległość międzypłaszczyznowa wynosi od 3.38 – 3.43 Å. W kryształach tych występują również słabe międzycząsteczkowe oddziaływania typu C-H<sup>...</sup>O.

#### Literatura:

[1] F. Penin, J. Dubuisson, F.A. Rey, D. Moradpour, J. Pawlotsky; Hepatology., 39 (2004) 5.

# BADANIA NOWEJ GRUPY FOTOINICJATORÓW POLIMERYZACJI WOLNORODNIKOWEJ. OKREŚLENIE MIEJSCA PROTONOWANIA I OPIS TWORZONYCH AGREGATÓW SUPRAMOLEKULARNYCH.

### Wiktor Walerczyk, Urszula Rychlewska, Beata Warżajtis, Marcin Hoffmann

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

Przeprowadzono badania strukturalne nowej grupy fotoinicjatorów polimeryzacji wolnorodnikowej, zsyntezowanych w pracowni prof. J. Pączkowskiego na Wydziale Technologii i Inżynierii Chemicznej, Akademii Techniczno – Rolniczej w Bydgoszczy. Związki te w ciele stałym występują w postaci soli, w których kationem jest protonowana cząsteczka pirydo[1',2':1,2]imidazo[4,5-b]chinoliny, przedstawiona na poniższym rysunku.



Celem podjętych badań było ustalenie miejsca protonowania cząsteczki i określenie różnicy energii miedzy forma, w której proton jest usytuowany na atomie azotu z pierścienia imidazolowego N1 a formą, w której protonowany jest fragment chinolinowy cząsteczki. Zbadano struktury kryształów trzech soli: bromkowej, nadchloranowej oraz seminadchloranowej. W krysztale, w którym anion stanowił jon bromkowy stwierdzono protonowanie chinolinowego atomu azotu N3. Natomiast z próbki, gdzie anionem była grupa nadchloranowa, udało się otrzymać dwa typy kryształów, odpowiadające soli semi- i mononadchloranowej. W obu rodzajach kryształów przeważa forma z protonowanym imidazolowym atomem azotu (N1), jednak występujący w kryształach soli seminadchloranowej nieporządek wskazuje na możliwość niewielkiego udziału formy z protonowanym atomem azotu N3. Obliczenia teoretyczne, wykonane przy wykorzystaniu metody B3LYP/6-31+G(d) opartej o teorie funkcjonałów gęstości wskazują, że energetycznie faworyzowana jest forma z protonowanym atomem N3. Różnica energii, wynosząca 3,7 [kcal/mol] świadczy, iż forma z protonowanym atomem N1 jest najprawdopodobniej stabilizowana dzięki obecności dodatkowych oddziaływań. W przypadku soli seminadchloranowej zysk energetyczny może być związany z tworzeniem dimerów kation – czasteczka obojetna połaczonych pojedynczym wiązaniem wodorowym typu N-H...N. W soli mononadchloranowej dimer jest tworzony przez kationy połączone parą wiązań wodorowych. Bezpośrednia asocjacja kationów za pomocą wiązań wodorowych nie występuje w kryształach soli bromkowej, w których kation łączy się z anionem poprzez cząsteczkę wody.

### SUBSTITUENT INDUCED BOND LENGTH ASYMMETRY IN CYCLOPROPANECARBOXYLIC ACIDS

### <u>Jakub Wojciechowski</u><sup>a</sup>, Henryk Krawczyk<sup>b</sup>, Katarzyna Wąsek<sup>b</sup>, Wojciech M. Wolf<sup>a</sup>

### Institute of General and Ecological Chemistry<sup>a</sup>, Institute of Organic Chemistry<sup>b</sup>, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Cyclopropanes are interesting building blocks often used in modern organic synthesis. The applied methodology is mostly based on activating the cyclopropane ring by the appropriate exocyclic substituents [1]. Morever, cyclopropane is an obvious example of a simple chemical system characterized by a substantial ring strain energy. Its molecular orbitals are prone to interactions with exocyclic  $\pi$  electron meieties.

Recently, we determined crystal structures of several 1,2-disubstituted cyclopropanecaboxylic acids. Two of the series, (rac)-trans-(1R,2R)-1-benzyl-2-phenyl-cyclopropanecarboxylic acid I and dicyclohexylammonium (rac)-trans-(1S,2R)-1-benzyl-2-methyl-cyclopropanecarboxylate II are reported in this communication. In both compounds I and II the cyclopropane ring shows high level of bond asymmetry. The most important non-bonding interactions are those of the *trans-gauche* type and involve endocyclic  $\sigma$ (C-C) and exocyclic antibonding  $\pi^*$ (C=O) orbitals. Stereoelectronic interactions as calculated by the natural bond orbital methodology at the *ab initio* level of theory and molecular conformation as defined by Allen's asymmetry parameters [2] will be discussed in detail.

**Crystal data:** I: a = 5.9983(2) Å, b = 9.5439(4) Å, c = 12.7293(5) Å,  $\alpha = 111.330(1)^{\circ}$ ,  $\beta = 92.188(1)^{\circ}$ ,  $\gamma = 97.965(1)^{\circ}$ , *P-1*, MoK $\alpha$ , 11759 measured reflections, 2348 unique data,  $R_{int} = 0.0206$ , wR2 = 0.1656, conventional R = 0.0465 for 2270 reflections with F>4 $\sigma$ (F)) and R = 0.0479 for all data, S = 1.002; **II**: a = 10.2817(1) Å, b = 10.6027(1) Å, c = 11.7395(2) Å,  $\alpha = 64.164(1)^{\circ}$ ,  $\beta = 86.195(1)^{\circ}$ ,  $\gamma = 73.578(1)^{\circ}$ , *P-1*, MoK $\alpha$ , 12592 measured reflections, 4010 unique data,  $R_{int} = 0.0138$ , wR2 = 0.1359, conventional R = 0.0457 for 3733 reflections with F>4 $\sigma$ (F)) and R = 0.0475 for all data, S = 1.024.



Fig. 1. View of I and II. In II dicyclohexylammonium cation has been omitted for clarity.

#### Literature

[1] M. Yu, B. L. Pagenkopf, *Tetrahedron* **61** (2005) 321.
[2] F. H. Allen, *Acta Cryst. B*, **36** (1980) 81.

## STRUKTURA CYKLOPENTA[c] 2,2'-BIPIRYDYNOWEGO AZATIOCYKLOFANU

### Justyna Ławecka, <u>Waldemar Wysocki</u>, Andrzej Rykowski i Zbigniew Karczmarzyk

Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3-go Maja 54, 08-110 Siedlce

2,2'-Bipirydyny skondensowane z pierścieniem cykloalkenowym stanowią ważną grupę związków organicznych. Kompleksy z metalami przejściowymi chiralnych cykloalkeno 2,2'-bipirydyn są szeroko stosowane w syntezie enancjoselektywnej [1]. Sulfidy anulowanych 2,2'-bipirydyn były ostatnio wykorzystane do otrzymywania azatiomakrocykli – prekursorów w syntezie chiralnych sulfotlenków [2].

W prezentowanym komunikacie przedstawiamy wyniki badań strukturalnych 4,7-diokso-1,10-ditio[10](6,6')-cyklopenta[c]-2,2'-bipirydynocyklofanu. Celem badań jest potwierdzenie struktury molekularnej analizowanego 2,2'-bipirydynowego azatiocyklofanu oraz określenie geometrii i konformacji cząsteczki w fazie krystalicznej.



Dane krystalograficzne: C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, M<sub>r</sub> = 414.57, układ jednoskośny, C2/c, a = 32.897(7), b = 13.699(3), c = 9.263(2) Å, β = 103.99(3) Å, V = 4050.6(2) Å<sup>3</sup>, Z = 8, D<sub>x</sub> = 1.360 gcm<sup>-3</sup>, μ = 2.546 mm<sup>-1</sup>, CuKα, λ = 1.54178 Å, T = 293 K, R = 0.0448 dla 3372 refleksów.

#### Literatura

[1] G. Chelucci, R. P. Thummel, Chem. Rev., 102 (2002) 3129.

[2] D. Branowska, I. Buczek, K. Kalińska, J. Nowaczyk, A. Rykowski, *Tetrahedron Lett.*, 46 (2005) 8539.

# ON THE APPLICATION OF AN EXPERIMENTAL MULTIPOLAR PSEUDO-ATOM LIBRARY FOR ACCURATE REFINEMENT OF SMALL MOLECULE AND PROTEIN CRYSTAL STRUCTURES

### <u>Bartosz Zarychta</u><sup>‡</sup>, Virginie Pichon-Pesme<sup>†</sup>, Benoît Guillot<sup>†</sup>, Claude Lecomte<sup>†</sup> and Christian Jelsch<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Laboratoire de Cristallographie et Modélisation des Matériaux Minéraux et Biologiques, LCM3B, CNRS, UMR 7036, UHP. Faculté des Sciences et Techniques. BP 239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy cedex, France <sup>‡</sup>Institute of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland.

With an increasing number of biomacromolecular crystal structures being measured to ultra-high resolution, it has become possible to extend to large systems experimental charge-density methods that are usually applied to small molecules. A library has been built of average multipole populations describing the electron density of chemical groups in all 20 amino acids found in proteins. The library uses the Hansen & Coppens multipolar pseudo-atom model [1] to derive molecular electron density and electrostatic potential distributions. The library values are obtained from several small peptide or amino acid crystal structures refined against ultra-high-resolution X-ray diffraction data. The library transfer is applied automatically in the MoPro software suite [2] to peptide and protein structures measured at atomic resolution. The transferred multipolar parameters are kept fixed while the positional and thermal parameters are refined. This enables a proper deconvolution of thermal motion and valence electrondensity redistributions, even when the diffraction data do not extend to subatomic resolution. The use of the experimental library multipolar atom model (ELMAM) [3] also has a major impact on crystallographic structure modelling in the case of smallmolecule crystals at atomic resolution. Compared to a spherical-atom model, the library transfer results in a more accurate crystal structure, notably in terms of thermal displacement parameters and bond distances involving H-atoms. Upon transfer, crystallographic statistics of fit are improved, particularly free R factors, and residual electron-density maps are cleaner.

#### References

- [1] N. K Hansen, P. Coppens, Acta Cryst. A34 (1978) 909.
- [2] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, J. Appl. Cryst. 38 (2005) 38.
- [3] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomte, C. Jelsch, Acta Cryst. A63 (2007) 108.

# MORFOLOGIA STOPÓW KWAZIKRYSTALICZNYCH TYPU Al-Cu-Co i Al-Cu-Fe

### Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz

Zakład Krystalografii, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

Wielofazowe materiały zawierające fazy kwazikrystaliczne stopów Al-Cu-Co oraz Al-Co-Fe należą do grupy nowoczesnych materiałów konstrukcyjnych ze specyficznymi właściwościami fizycznymi i mechanicznymi. Fazy kwazikrystaliczne posiadają wysoką anizotropię przewodności cieplnej oraz cechują się dużą twardością i stabilnością struktury w wysokich temperaturach. Mogą być stosowane w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym, kosmicznym i innych.

Przedmiotem badań była morfologia stopów Al-Cu-Co i Al-Cu-Fe otrzymanych zmodyfikowaną metodą nachylonego frontu krystalizacji (IFC). Analiza morfologii frontu krystalizacji dwublokowych monokwazikryształów może dostarczyć cennych danych o ich mechanizmie wzrostu. Z tego powodu za cel pracy obrano określenie morfologii frontu krzepnięcia stopów monokwazikrystalicznych Al-Cu-Co, jej związek z prędkością wzrostu, a także zbadanie morfologii stopów Al-Cu-Fe.

Do otrzymywania kwazikryształów stopów Al-Cu-Co i Al-Cu-Fe użyto zmodyfikowanej metody IFC - nachylając front krystalizacji względem dwóch osi prostopadłych do kierunku wzrostu, dzięki czemu monokwazikrysztaly można było otrzymać z większymi prędkościami krzepnięcia. Układ stosowany do otrzymywania stopów składał się z grafitowego elementu grzewczego na którym osadzono grafitową półkę z płytką wsadu. Całość osłonięto pokrywą grafitową, wokół której zamocowano cewkę generatora indukcyjnego.

Otrzymane próbki badano metodą Lauego oraz metodą Auleytnera (topografia rentgenowska). Na topogramach wykonanych dla monokwazikryształow Al-Cu-Co otrzymywanych z prędkością krzepnięcia powyżej 0,3 mm/min. zaobserwowano dwa bloki o dezorientacji kątowej 11÷43 minut. Granica niskokątowa między nimi powoduje generowanie fazonów, które mogą się przemieszczać wzdłuż dziesięciokrotnej osi symetrii. Ponadto wykonano rentgenowską proszkową analizę fazową i badania przy pomocy mikroskopu elektronowego. Zastosowano również wygrzewanie próbek w różnych temperaturach i czasie celem sprawdzenia wpływu tych czynników na doskonałość struktury.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że zmodyfikowana metoda nachylonego frontu krystalizacji pozwala otrzymać monokwazikryształy przy relatywnie wysokich prędkościach krzepnięcia, co jest niemożliwe przy zastosowaniu klasycznych metod. Morfologia krzepnięcia dwublokowych frontu monokwazikryształów otrzymanych przy róznych predkościach wzrostu wskazuje na to, że przy prędkości 0,3 mm/min. zmienia się mechanizm wzrostu dekagonalnych monokwazikryształow fazy Al-Cu-Co. Potwierdzono generowanie defektów fazonowych na granicach niskokontowych oraz stwierdzono, że występowanie granic bloków powoduje wzrost stężenia tych defektów wewnątrz bloków.

# PRZEMIANY FAZOWE W NANOKRYSTALICZNYCH UKŁADACH Li-Mn-O – JEDNOCZESNE POMIARY RENTGENOWSKIE ORAZ IMPEDANCYJNE

## D. Lisovytskiy<sup>\*</sup>, J. Pielaszek<sup>\*</sup> Z. Kaszkur<sup>\*</sup>, J. Dygas, F. Krok, M. Kopeć, M. Marzantowicz

<sup>\*</sup>Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, Warszawa. Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej, ul. Koszykowa 75, Warszawa.

Tlenki litowo-manganowe są jednymi z najbardziej obiecujących materiałów do zastosowań w wytwarzaniu elektrod nowoczesnych litowych ogniw wielokrotnego ładowania. Wynika to z ich niskiego kosztu i niskiej toksyczności w porównaniu z dotychczas stosowanymi materiałami. Biorąc pod uwagę szerokie zainteresowanie układami nanokrystalicznymi, które w wielu przypadkach wykazują niezwykłe właściwości w porównaniu z materiałami litymi, uważa się powszechnie, iż ogniwa wytworzone na bazie nanokrystalicznych elektrod spinelowych będą miały lepsze właściwości i będą mogły zasilać nie tylko przenośne urządzenia elektroniczne, ale również pojazdy elektryczne. Jest bardzo trudno wytworzyć litowo-manganowe spinele o ściśle zaplanowanym składzie. Stąd konieczność przeprowadzenia dokładnej analizy fazowej w zsyntezowanych spinelach. Inną trudnością w zastosowaniach jest to, iż w niższych temperaturach w spinelach litowo-manganowych zachodzi przejście fazowe. A to może w sposób istotny wpływać na funkcjonowanie ogniwa.

W prezentowanej pracy badane były nanokrystaliczne spinele litowomanganowe otrzymane metodą sol-żel w warunkach laboratoryjnych jak też i spinele handlowe. Aby określić parametry strukturalne i elektryczne oraz zmiany składu fazowego wywołane zmianą temperatury w trakcie przejścia fazowego a także zjawiska towarzyszące temu przejściu stosowana była rentgenowska analiza dyfrakcyjna (łącznie z analizą metodą Rietvelda) oraz spektroskopia impedancyjna.

W badaniach materiałów szczególnie istotnym jest możliwość jednoczesnego pomiaru różnych parametrów. W przedstawianej pracy reprezentatywna grupa preparatów, które wykazywały przejście fazowe była, oprócz standardowych pomiarów dyfrakcyjnych w geometrii Bragg-Brentano, poddana jednoczesnym pomiarom impedancyjnym w zakresie 1 MHz do 0.1 Hz i dyfrakcyjnym w geometrii nieogniskującej. W tym celu opracowany został i skonstruowany specjalny układ pomiarowy. (Rys.1) Pozwoliło to na bezpośrednie otrzymanie zależności pomiędzy parametrami profilu dyfrakcyjnego i przewodnictwa elektrycznego, obliczonego z widm [1]. Preparaty impedancyjnych  $LiMn_2O_4$ i  $Li_{1.005}Mn_{1.995}O_4$ otrzymane wysokotemperaturową (800<sup>°</sup>C) metodą sol-żel wykazywały przy schładzaniu poniżej temperatury pokojowej przejście fazowe od struktury regularnej do rombowej. Przejście to było widoczne jako rozszczepienie czułych strukturalnie refleksów struktury regularnej (np. 400), któremu w przypadku preparatów otrzymanych metodą sol-żel i preparatów handlowych firmy Alfa Cesar Co. wygrzewanych w 800<sup>0</sup>C towarzyszył około 10-krotny spadek wartości przewodnictwa (Rys.2). W przypadku preparatów otrzymanych z materiału wyprodukowanego przez Sigma-Aldrich Co. i tak samo wygrzewanych w  $800^{\circ}$ C przejście fazowe nie było zupełne nawet w -25°C. Dla tych preparatów nie obserwowano również skokowej zmiany przewodnictwa w trakcie przejścia fazowego. W preparatach komercyjnych stwierdzono dodatkowe fazy: Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

lub Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, niestwierdzalne w preparatach otrzymanych metodą sol-żel, które były jednofazowe. Wykazano, iż odpowiednie zastosowanie metody Rietvelda pozwoliło nie tylko na dokładną identyfikację fazową, ale również na ilościowe określenie składu fazowego.



1000/T/K<sup>-1</sup>



Rys. 2. Przewodność próbki Li<sub>1.005</sub>Mn<sub>1.995</sub>O<sub>4</sub> (sol-żel) grzanej do 800°C, zmierzona jednocześnie z dyfraktogramem, (fragmenty dyfraktogramów wokół refleksu 400).

#### Literatura

 M.Kopeć, D. Lisovytskiy, M. Marzantowicz, J.R. Dygas, F. Krok, Z. Kaszkur, J. Pielaszek J. Power Sources 159 (2006) pp 412-419.

# BADANIA TRÓJMOLIBDENIANÓW AMIN PRZY UŻYCIU METOD DYFRAKTOMETRII PROSZKOWEJ

### <u>Wiesław Łasocha</u><sup>1,2</sup>, Alicja Rafalska-Łasocha<sup>1</sup>, Maciej Grzywa<sup>2</sup>, Bartłomiej Gawel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, <sup>2</sup> Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Z uwagi na włóknistą morfologię i bardzo rozwiniętą powierzchnię włókniste trimolibdeniany są bardzo interesującą grupą połączeń jako potencjalne katalizatory czy składniki materiałów kompozytowych. Ponieważ otrzymywane kryształy włókniste są zbyt małe dla badań metodami dyfrakcji monokryształów mogą one być badane jedynie przy użyciu metod dyfrakcji proszkowej. W ostatnim okresie czasu tego typu badania są prowadzone głównie przy użyciu metod bezpośrednich (pakiet EXPO2004 [1]) lub metod globalnej optymalizacji w przestrzeni rzeczywistej (program FOX [2]).

W Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej zsyntezowaliśmy dotychczas kilkanaście nowych związków z grupy trimolibdenianów. Również w ramach prac naszej grupy badawczej została po raz pierwszy rozwiązana i uściślona metodą Rietvelda, struktura krystaliczna włóknistego trimolibdenianu [3].

W ostatnim okresie czasu zajmujemy się badaniami nad uzyskaniem i wyznaczeniem struktur krystalicznych trimolibdenianów amin, diamin i diamin aromatycznych. W trakcie konwersatorium zostaną przedstawione wyniki badań strukturalnych trimolibdenianów: etanoloaminy, etylenodiaminy, 1,3pronanodiaminy, 1,4-butanodiaminy, 1,3-pentanodiaminy, 1,6-heksanodiaminy, 1,3fenylenodiaminy.

W badanych połączeniach występuje ten sam typ polimerycznego anionu  $Mo_3O^{-2}_{10}$  zbudowanego ze zdeformowanych oktaedrów  $MoO_6$ . Zygzakowate łańcuchy układają się równolegle względem siebie i są otoczone przez organiczne kationy i molekuły wody. Polimeryczny anion jest przedstawiony na rysunku.



Badania współfinansowane ze środków grantu MEiN 1 T09A 077 30

#### Literatura

- [1] Łasocha W, Jansen J, Schenk H, J. Solid State Chem., 109, 1-4 (1994)
- [2] Altomare A, Burla M.C, Camalli M, Carrozzini B, Cascarano G.L, Giacovazzo C, Guagliardi,
- A.; Moliterni, G.; Polidori, G.; Rizzi, R.,J. Appl. Cryst. 32 (1999) 339-340.
- [3] V. Favre-Nicolin V, Cerny R, J. Appl. Cryst. 35 (2002) 734

## MODIFICATION OF NATURAL CLINOPTILOLITE-RICH ZEOLITE FOR IMPROVAL THEIR ION EXCHANGE PROPERTIES

<u>Andrzej Miecznikowski</u><sup>1</sup>, Witold Mielcarek<sup>2</sup>, Jan Krasoń<sup>3</sup>, Janusz M. Jabłoński<sup>4</sup>

 <sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Department of Fuels Chemistry and Technology, Wrocław University of Technology, Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland; e-mail: miecznik@pwr.wroc.pl
 <sup>2</sup> Electrotechnical Institute, ul. Marii Skłodowskiej-Curie 55/61, 55-339 Wrocław, Poland, e-mail: mielecar@iel.wroc.pl
 <sup>3</sup> Geoexplorers International, Inc, 5777 East Evans Ave. Suite 4, Denver, Colorado 80222, USA, e-mail: geoexpl@eazy.net
 <sup>4</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research; Polish Academy of Sciences; ul. Okólna 2; Wrocław, Poland, e-mail: janusz@int.pan.wroc.pl

**Introduction.** From 42 natural zeolites (82 according to new nomenclature [1]) the clinoptilolite (Si/Al.>4) is most abundant in sedimentary rocks. Its unit cells belongs to C2/m space group and has two dimensional channel system with 10-(ellipsoidal) and 8-(circular) of pore openings, built of (Si,Al.)O<sub>4</sub> tetrahedrons (Fig. 1). The framework of AlO<sub>4</sub> negative charges of tetrahedrons in clinoptilolite structure are neutralized by exchangeable cations like Na, K, Cs, Sr, Ca and others.

According to high chemical and thermal resistance and good porosity properties clinoptilolite-rich zeolites have been used as: catalysts, sorbents, molecular sieves and ion exchangers for such gases like  $CO_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO_x$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  and others, separation  $N_2/CH_4$  and removal of radioactive isotopes like cesium and strontium [2] also removal of inorganic and organic contamination from potable water and wastewater.



**Fig. 1.** View on XY plane, the two unit cells of clinoptilolite zeolite. The 10-ring channels (elliptical, 0.30-0.76nm) and 8-ring channel (circular, 0.33-0.46nm) along Z axe are visible. Inside the channels are exchangeable cations and sorbed molecules.

**Experimental.** For ion exchange and sorption studies the clinoptilolite-rich zeolite with 90% degree of crystalinity and trace amounts of such phases like quartz, feldspar (albite), cristobalite and amorphic silica, from Tadeo Concession deposit of Central Mexico were used. The raw clinoptilolite-rich zeolites before ion exchange with cesium or strontium ions were washed two times with boiling distilled water by 4h each times and after filtration dried by 12h. For ion exchange an appropriate (0.5g) quantity of zeolite was immersed in 5ml of Cs or Sr nitrate aqueous solution of desired 0.05M, 0.24M, 0.25M concentration and keeping 24h with continuos stirring. The solutions of cesium or strontium were decanted and amounts of cesium or strontium were measured by Induced Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP AES). Difference of amounts of Cs or Sr before and after ion exchange was calculated. The clinoptilolite-rich zeolite only washed and treated with cesium or strontium nitrate were measured by X-ray diffraction (XRD) (Fig. 2).



**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of clinoptilolite-rich zeolites washed with water at 373K (Aa and Ba) and treated with cesium nitrate of 0.25M (Ab) and 0.05M (Ac) of concentration; strontium nitrate 0.05M (Bb) and 0.24M (Bc) of concentration

**Results and Discussion.** The ICP AES measurement of cesium exchange capacity for clinoptilolite washed were 163.4 mg of Cs/g and 66 mg of Cs/g for 0.25M and 0.05M concentration of cesium nitrate respectively. The strontium exchange capacity for clinoptilolite washed were: 34.7 of Sr/g and 24.2 of Sr/g for 0.24M and 0.05M concentration of strontium nitrate respectively. The XRD patterns Fig.2., were changed, after the ion exchange due to the incorporation into channels of zeolite framework structure the Cs and Sr having greater ion radius than sodium. This effect is more strongly pronounced for exchange and sorption properties the 500 000 tons of clinoptilolite-rich zeolte were used for removal of radioactive isotopes after Chernobyl catastrophe on 26 April 1986 [2].

#### References

- [1] Coombs, D.S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D. R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E., and Vezzalini, G.: Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. Can. Mineral. 35, pp. 1571-1606, 1997
- [2] Chelishchev N., F.: Use of Natural Zeolites at Chernobyl., in Natural Zeolites'93., eds. Ming, D., W., Mumpton F., A., Brockport, New York, pp. 525-532, 1993.

## CHARAKTERYSTYKA FAZOWA NANOROZMIAROWYCH MIESZANYCH TLENKÓW Ce<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>

### Małgorzata A. Małecka i Leszek Kępiński

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

Mieszane tlenki oparte na strukturze fluorytu typu  $Ce_{1-x}M_xO_{2-y}$  gdzie M = lantanowiec, Zr, Y są intensywnie badane ze względu ich zastosowania w układach katalitycznych oraz ogniwach paliwowych. W ciągu ostatnich kilku lat ukazało się wiele prac poświęconych mieszanym tlenkom  $CeO_2$ - $Ln_2O_3$ , Ln = La [1], Nd [2], Sm [3], Eu [4] i Y [5]. Istotnym parametrem, z punktu widzenia zastosowań jest stabilność mieszanych tlenków w wysokich temperaturach zarówno pod względem fazowym jak i rozmiarów krystalitów. Dla układów  $Ce_{0.5}Ln_{0.5}O_{2-y}$  (Ln = lantanowiec) zaobserwowano separację faz tylko dla ciężkich domieszek jak Er, Yb i Lu [6]. Diagramy fazowe  $CeO_2$ - $Y_2O_3$  wskazują na istnienie w układzie obszaru współistnienia dwóch faz: bogatej w cer fazy o strukturze fluorytu (grupa przestrzenna Fm-3m) oraz bogatej w itr fazy o strukturze bixbytu (grupa przestrzenna Ia3). Wielkość obszaru dwufazowego zależy od temperatury wygrzewania i waha się w granicach od ~0.1-~0.8 dla 900<sup>0</sup>C do ~0.25-~0.78 dla 1700<sup>0</sup>C [7].

Poważnym ograniczeniem stosowania zdyspergowanych, nanorozmiarowych tlenków CeO<sub>2</sub> jest ich spiekanie, czyli niekontrolowany rozrost ziaren (krystalitów) w podwyższonych temperaturach. Skuteczną metodą przeciwdziałania temu zjawisku jest wprowadzenie do sieci CeO<sub>2</sub> niewielkich ilości domieszek takich jak La, Pr, Tb i Lu [8].

W tej pracy zaprezentowane zostaną po raz pierwszy wyniki badań nad układem  $Ce_{1-x}Lu_xO_{2-y}$  w pełnym zakresie składów (0>x>1). Mieszane tlenki otrzymano metodą strącania w mikroemulsji. Otrzymano drobne nanokrystality o wymiarach ok. 4 nm i wąskim rozkładzie wielkości. Próbki poddano obróbce termicznej w temperaturach 800, 950 i 1100<sup>0</sup>C w atmosferze utleniającej. Otrzymane materiały poddano analizie XRD (STOE, promieniowanie CuK) oraz TEM (Philips CM-20, 200 kV).

Mieszane tlenki Ce<sub>1-x</sub>Lu<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> wygrzewane w temperaturze 800 i 950<sup>0</sup>C okazały się być jednofazowe w całym zakresie składu i miały strukturę typu fluorytu (F) dla 0 < x < 0.5 oraz strukturę typu bixbyitu (C) dla 0.6 < x < 1. Rozmiar komórki elementarnej sieci zmniejszał się wraz ze wzrostem x (dla fazy C przyjęto 1/2 parametru sieci), przy czym zaobserwowano wyraźne odstępstwa od prawa Vegarda. Można wyróżnić trzy obszary składów o różnej szybkości zmniejszania się parametru sieci. W tych samych obszarch zaobserwowano również zmiany względnych intensywności refleksów dyfrakcyjnych. I. 0 < x < 0.25 – struktura typu F jak dla CeO<sub>2</sub> (stosunki intensywności refleksów dyfrakcyjnych jak dla tlenku ceru), II. 0.3 < x < 0.5 – obszar przejściowy o strukturze regularnej (stosunki intensywności refleksów dyfrakcyjnych zmieniają się w sposób ciągły od F do C), III. 0.6 < x < 1 – struktura typu C jak dla Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (stosunki intensywności refleksów dyfrakcyjnych jak dla tlenku lutetu). Ustalono, że w obszarze przejściowym istnieje płynne przejście od struktury F do C przez pewną strukturę F o podwojonym parametrze sieci wynikającym z porządkowania się wakansji tlenowych. Obecność tej struktury potwierdziły zdjęcia TEM (rys.1).

Istnienie obszaru wielofazowego w układzie  $Ce_{1-x}Lu_xO_{2-y}$  stwierdzono dopiero dla próbek wygrzewanych w 1100<sup>0</sup>C, w zakresie składów 0.35<x<0.7. W obszarze tym zaobserwowano współistnienie dwóch głównych faz (F i C) oraz dodatkowo w zakresie 0.5<x<0.7 pojawiła się trzecia metastabilna faza typu C<sup>#</sup> (rys.2).

Wyniki otrzymane za pomocą XRD oraz TEM potwierdziły silny, pozytywny wpływ domieszki Lu na ograniczenie wzrostu krystalitów tlenku w trakcie wygrzewania próbek w atmosferze utleniającej w temperaturze 800 i 950°C. Efekt hamowania wzrostu krystalitów przestał być jednak widoczny w temperaturze 1100°C, gdzie krystality we wszystkich próbkach osiągały rozmiary ~100nm.



#### Literatura

- V. Belliere, G. Joorst, O. Stephan, F de Groot, B. Weckhuysen, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 9984-9990.
- [2] H. Nitani, T. Nakagawa, M. Yamanouchi, T. Osuki, M. Yuya, T. Yamamoto, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2076-2081.
- [3] B. Mandal, V. Grover, A. Tyagi, Mater. Sci. Eng. A 430 (2006) 120-124.
- [4] V. Grover, A. Tyagi, J. Solid State Chem. 177 (2004) 4197-4204.
- [5] R. Wallenberg, R. Withers, D. Bevan, J. Thompson, P. Barlow, B. Hyde, J. Less-Comm. Met. 156 (1989) 1-16.
- [6] S. Chavan, A. Tyagi, Mater. Sci. Eng. A 404 (2005) 57-63.
- [7] V. Longo, L. Podda, J. Mater. Sci. 16 (1981) 839-841.
- [8] M. Małecka, L. Kępiński, W. Miśta, Appl. Catal. B, accepted.

## STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES IN SPINEL SYSTEM Zn<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>

E. Malicka,<sup>a</sup> A. Waśkowska,<sup>b</sup> D. Kaczorowski<sup>b</sup>, J. Heimann<sup>c</sup>, T. Mydlarz<sup>d</sup>, R. Sitko<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, University of Silesia, Szkolna 9, 40-007 Katowice, Poland, *e-mail*: malicka@us.edu.pl

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

<sup>c</sup> Institute of Physics, University of Silesia, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland <sup>d</sup> International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures, Gajowicka 95, 53-529 Wrocław, Poland

Single crystals of the  $ZnCr_2Se_4$  spinel with  $Sb^{3+}$  admixtures were grown by chemical transport with an aim to study the influence of antimony concentration on the cation distribution and magnetic properties of the Zn-Sb-Cr-Se system. Three compounds of this system with different antimony content (x = 0.11, 0.16, and 0.20) were studied by X-ray diffraction, X-ray photoelectron scattering technique and macroscopic magnetic measurements. X-ray diffraction results indicate that the Sb<sup>3+</sup> admixture does not significantly change the spinel structure. The non-magnetic  $Sb^{3+}$  and  $Zn^{2+}$  ions share tetrahedral positions in the spinel structure, while the Cr<sup>3+</sup>ions carrying magnetic moments, are located in the octahedral positions. Alike to ZnCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub>, the three compounds exhibit antiferromagnetic order at low temperatures. Small deficit of Cr<sup>3+</sup> in the octahedral sites lead to lower values of the saturation magnetic moments calculated per one chromium atom.





Figure 1. XPS spectrum for Cr 2p core-levels.

Results of the XPS measurements allow statement that in this crystal family the chromium ions are present in the  $3d^3$  electronic configuration (Fig.1).

# NADPRZEWODZĄCE WŁASNOŚCI DRUTÓW MgB<sub>2</sub> OTRZYMANYCH TECHNIKĄ *PIT*

### Natalia Orlińska<sup>1</sup>, Andrzej Zaleski<sup>2</sup>, Zygmunt Wokulski<sup>1</sup>

 <sup>1)</sup>Zakład Krystalografii, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice; e-mail: wokulski@us.edu.pl, natalkao@poczta.onet.pl
 <sup>2)</sup> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Odkrycie nadprzewodnictwa w dwuborku magnezu (MgB<sub>2</sub>) z wysoką, w porównaniu z konwencjonalnymi metalicznymi nadprzewodnikami tj.: NbTi (9.5 K) czy Nb<sub>3</sub>Sn (19 K), temperaturą krytyczną  $T_c \sim 39$  K wywołało ogromne zainteresowanie tym materiałem. Od tego czasu podjęto szereg prób jego otrzymywania zarówno w postaci mono- jak i polikrystalicznej. Już pierwsze badania przeprowadzone na MgB<sub>2</sub> ujawniły, że materiał ten oprócz wysokiej temperatury krytycznej  $T_c$  charakteryzuje się wysoką krytyczną gęstością prądu J<sub>c</sub>. W związku z osiąganymi wysokimi wartościami  $T_c$  jak i  $J_c$  MgB<sub>2</sub> może mieć ogromne znaczenie praktyczne wśród materiałów nadprzewodzących. Możliwości aplikacyjne MgB<sub>2</sub> przyczyniły się do powstania licznych prac na temat jego otrzymywania w postaci cienkich warstw, taśm i drutów.

Obecnie taśmy i druty nadprzewodzącego MgB<sub>2</sub> otrzymuje się techniką *Powder-In-Tube* (PIT) z zastosowaniem jednego z dwóch procesów: procesu *in-situ*, w którym jako materiału wyjściowego używa się mieszaniny proszków Mg+B w stechiometrycznej ilości bądź procesu *ex-situ*, w którym jako materiał wyjściowy stosuje się proszek MgB<sub>2</sub>. Niezależnie od wyboru procesu, mieszaninę proszków Mg+B lub proszek MgB<sub>2</sub> umieszcza się wewnątrz metalowych rurek, które podlegają procesowi formowania za pomocą przeciągania oraz prasowania (walcowania). Następnie otrzymane taśmy bądź druty podlegają obróbce cieplnej.

Autorzy niniejszej pracy podjęli udane próby otrzymania drutów nadprzewodzącego MgB<sub>2</sub>. W celu porównania nadprzewodzących własności otrzymanych drutów przygotowano dwa układy rurek tj.: żelazną i miedzianą, wewnątrz których umieszczono tabletki proszku MgB<sub>2</sub>. Celem mechanicznego wzmocnienia, rurki z materiałem wyjściowym umieszczono w dodatkowych rurkach otrzymując w ten sposób dwa podwójne układy rurek: Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> oraz Stal/Cu/MgB<sub>2</sub>. Otrzymane w ten sposób kombinacje rurek poddano procesowi przeciągania, a następnie wygrzewania w temperaturze 750°C i 850°C w atmosferze helu.

W pracy przedstawiono pomiary podatności AC wykonane przy użyciu susceptometru AC w zakresie temperaturowym od 2 do 50 K. Z pomiarów AC podatności  $\chi$  określono temperaturę krytyczną  $T_c$  na ziarnach oraz temperaturę krytyczną  $T_{int}$  między ziarnami drutów MgB<sub>2</sub>. Pomiar pętli histerezy namagnesowania przeprowadzono przy użyciu magnetometru SQUID w temperaturze 4.1 K i w zakresie pól do 5 Tesli. Na podstawie otrzymanych pętli histerezy obliczono krytyczne gęstości prądu  $J_c$  drutów MgB<sub>2</sub> stosując w tym celu model Beana:  $J_c=30 \cdot \Delta M \cdot d^{-1}$ , gdzie:  $\Delta M$  - wartość namagnesowania podzielona przez masę próbki (emu/g) w zadanym polu, a d - średnia wielkość ziaren dla materiału wyjściowego.

Przeprowadzone pomiary ujawniły wysokie wartości temperatury krytycznej  $T_c \sim 38$  K i krytycznej gęstości prądu  $J_c \sim 10^5$  A/cm<sup>2</sup> w badanych drutach.

### DIFFUSE SCATTERING AND ATOMISTIC SIMULATIONS FOR FERROELECTRIC PEROVSKITES

# M. Paściak<sup>a</sup>, M. Wołcyrz<sup>a</sup>, A. Pietraszko<sup>a</sup> and S. Leoni<sup>b</sup>

### <sup>a</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-950 Wrocław

<sup>b</sup>Max Planck Institute for Chemical Physics of Solids, Noethnitzerstr. 40, 01187 Dresden, Germany

Despite their simple structure perovskites draw permanent attention of solidstate scientists. One of the reason for this is a great variability in their electrical properties and hope for an advanced materials of a new kind. A general problem is to figure out how structural changes in the atomistic scale, like defects or dislocations, can influence macroscopic properties and thus how one can control some of these properties by *e.g.* electric field. The most basic – although in the case of many ferroelectric perovskites still not solved – problem of this kind is the character of phase transition or in other words the relation between atomic displacements, macroscopic polarization and cell deformation.

BaTiO<sub>3</sub> provides us with a good example of development in that area. For a quite long time it was considered to have displacive-type ferroellectric phase transition (Ti shifts to the off-centred position, unit cell is elongated in one direction), but starting from 70's some experiments have indicated the order-disorder scenario, which seems to be more and more accepted now. Nevertheless, the exact way the atoms are changing their positions during three phase transitions is still unclear. Similar situation appears in lead-based relaxor ferroelectrics – Pb(B',B")O<sub>3</sub>. Those materials exhibit extraordinary dielectric properties which are believed to be driven by polar nanodomain structure which is related to chemical disorder [1]. Here again nanoscale structure, direction of local polarization and its relation to the occupational disorder are unsolved and very challenging issues.



Fig.1. Experimental diffuse scattering patterns for: (a) KNbO<sub>3</sub> isostructural to BaTiO<sub>3</sub> [2]; (b) Pb(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> [3].

In the case of both  $BaTiO_3$  and  $Pb(B',B'')O_3$  compounds X-ray and neutron diffuse scattering is observed (Fig. 1). Resulting from additional correlations taking place in the crystal diffuse scattering gives better opportunity to analyse the local structure then conventional crystallographic methods treating crystal globally and

giving the average structure. Nevertheless analysis is by no means automatic or easy, each case requires individual treatment. In this work we present two different ways of dealing with simulation of local structure and diffuse scattering: (*i*) Monte Carlo modeling for  $Pb(B',B'')O_3$  and (*ii*) constant-strain molecular dynamics (MD) simulation for BaTiO<sub>3</sub>.

Monte Carlo method was used to search for configurational energy minimum of the system where displacements of atoms are correlated due to the generalized vector Potts model. It was shown that disorder – introduced by random vector field – can constrain ferroelectric domain formation, influences domain shape and its polar direction. The simulation allowed us to interpret diffuse scattering appearing in leadbased relaxors as a result of <110>-directed ferroelectric domain boundaries with the special conditions concerning relative directions of polarization for the neighboring nanodomains [4]. On the other hand, we have shown that the analysis of diffuse scattering is insufficient to address the question of actual directions of atoms displacements (contrary to the statements presented in [3]).

In the second study we use the other methodology. MD simulation requires potential of interactions between atoms (we use the one obtained from first principles calculations) and we do not have here any presumed model of correlations. Thus, the study is more general and diffuse scattering (Fig. 2a) is only the confirmation that the potential can mimic the real interactions correctly. We show that displacement of Ti does not follow the direction of macroscopical distortion and the character of the phase transition depends on the considered timescale (changes from order-disorder to displacive type). Using new methodology based on transition path sampling (TPS) scheme [5] – which allows for time efficient simulation of phase transition [6] – we can extract the mechanisms governing appearance of polarization and further simulations with doped BaTiO<sub>3</sub> (*e.g.* Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>) should facilitate to come up with new ways of controlling the domain formation process.



Fig. 2. Diffuse scattering patterns for simulated structures: (a)  $BaTiO_3$ ; (b)  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 

This work was supported by the Polish Ministry of Education and Science from budget funds for science for 2005-2007 as Grant No. 3 T09A 164 28. M. P. would like to thank The Klaus Tschira Foundation.

#### References

- [1] L. E. Cross (1987), *Ferroelectrics* **76**, 241-267.
- [2] R. Comes, M. Lambert and A. Guinier (1970), Acta Cryst. A26, 244
- [3] T. R. Welberry, D. J. Goossens and M. J. Gutmann (2006), Phys. Rev. B 74, 224108
- [4] M. Paściak, M. Wołcyrz, A. Pietraszko (2007), Phys. Rev. B, in press.
- [5] C. Dellago, P. Bolhuis, F. S. Csajka, and D. Chandler (1998), J. Chem. Phys. 108, 1964.
- [6] D. Zahn & S. Leoni (2004), Phys. Rev. Lett. 92, 250201.

# SYNTEZA I STRUKTURA POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH KADMU (II) Z ETYLENODIAMINĄ

### Piotr Putaj, Bartłomiej Gaweł, Wiesław Łasocha\*

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

Różnorodność centrów metalicznych i potencjalnych ligandów a co za tym idzie szeroka gama typów możliwych połączeń sprawia, że synteza polimerów koordynacyjnych cieszy się sporym zainteresowaniem chemików.

Otrzymaliśmy nowe, dwuwymiarowe sieci koordynacyjne oparte na centrach kadmowych (II) połączonych poprzez mostki halogenkowe (chlorkowe lub bromkowe) oraz ligandy organiczne – cząsteczki etylenodiaminy (Rys. 1).



Rysunek 1. Upakowanie polimeru [CdCl<sub>2</sub>en]<sub>n</sub>.

Polimery otrzymano w reakcji odpowiednio  $CdCl_2 \cdot H_2O$  (1.82 g, 8 mmol) i 0.54 mL (8 mmol) etylenodiaminy oraz  $CdBr_2 \cdot 4H_2O$  (2.75 g, 8 mmol) i 0.54 mL (8 mmol) etylenodiaminy w wodzie. Uzyskane białe osady odsączono, przemyto 2-propanolem i wysuszono na powietrzu.

Obrazy dyfrakcyjne polimerów wskaźnikowano za pomocą oprogramowania z pakietu PROSZKI<sup>[1]</sup>. Struktury rozwiązano za pomocą metod bezpośrednich (program EXPO2004<sup>[2]</sup>) i uściślono metodą Rietvelda (program JANA2000<sup>[3]</sup>).

Dane krystalograficzne dla polimerów:

	1	2
wzór	[CdCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )] <sub>n</sub>	$[CdBr_2(H_2NCH_2CH_2NH_2)]_n$
$F_w$	243,41	332,32
ukł. kryst.	rombowy	rombowy
grupa przestrz.	$P2_{1}2_{1}2$	Pbam
<i>a</i> (Å)	9,912(5)	10,428(6)
<i>b</i> (Å)	7,818(1)	7,881(4)
<i>c</i> (Å)	4,044(7)	4,220(6)
$V(Å^3)$	313,4(5)	346,9(0)
Z	2	2
R (%)	5,26	9,05

Badania współfinansowane ze środków grantu MEiN 1 T09A 077 30.

- [1] W. Łasocha, K. Lewiński J. Appl. Cryst. 1994. 27, 437.
- [2] A. Altomare, R. Caliandro, M. Camalli, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. G. G. Moliterni and R. Rizzi, J. Appl. Cryst. 2004. 37, 1025-1028.
- [3] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, (2000). *Jana2000. The crystallographic computing system*. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

# BADANIE WPŁYWU POLA ELEKTRYCZNEGO NA WZROST MONOKRYSZTAŁU

### Władysław Proszak, Bogdan Woś

#### Politechnika Rzeszowska, Katedra Fizyki, ul. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów

Podjęto prace nad zbadaniem czy zewnętrzne pole elektryczne ma wpływ na wzrost kryształu związku organicznego, tj. jego morfologię parametry krystalograficzne oraz własności dielektryczne i optyczne. Jako materiał do badań postanowiono wykorzystać wszechstronnie przebadany monokryształ siarczanu trójglicyny.

Wzrost kryształu przeprowadzono w układzie, przedstawionym na rysunku 1.



Rys. 1. Układ krystalizatora do otrzymywania monokryształów z roztworów wodnych w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. Widok ogólny układu. b) Komora krystalizatora. c) Zbliżenie komory krystalizatora. Widoczny kryształ wzrastający w zewnętrznym polu elektrycznym.



Rys. 2. Monokryształy TGS otrzymane w układzie z rys 1. Po lewej monokryształ otrzymany bez zewnętrznego pola elektrycznego. Po prawej monokryształ otrzymany w obecności zewnętrznego pola elektrycznego  $2 \times 10^5$ V/m.

Układ ten pozwala prowadzić wzrost monokryształu metodą statyczną (T = const) oraz metodą dynamiczną o regulowanej szybkości schładzania. W czasie wzrostu zapewniona jest stała orientacja monokryształu względem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. Stałe pole elektryczne wytworzone w komorze krystalizatora może być regulowane w zakresie  $0.2 \times 10^5$ V/m. Zdjęcia monokryształów otrzymanych w obecności przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego i bez tego pola przedstawia rysunek 2. Monokryształy wzrastały w temperaturze 308 K przy pH roztworu 1,2. Natężenie pola elektrycznego wynosiło  $2 \times 10^5$ V/m. Czas wzrostu: 18 dni.

Otrzymany monokryształ wzrastający w polu elektrycznym posiada morfologię znacznie odbiegającą od morfologii kryształu wzrastającego bez pola. Wstępne badania rentgenowskie dowodzą o zmianie parametrów komórki elementarnej, kąta  $\beta$  oraz jej objętości. Badania te wymagają dodatkowych powtórzeń. Wstępne badania dielektryczne świadczą o przesunięciu temperatury przejścia

fazowego o 0.4 K powyżej temperatury Curie dla kryształu wzrastającego bez pola.

#### Literatura

- [1] W. Proszak, Układ do otrzymywania monokryształów z roztworów wodnych w polu magnetycznym, *Mat. konf.* 47. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2005.
- [2] W. Proszak, Wpływ pola magnetycznego w procesie wzrostu na parametry komórki elementarnej monokryształu siarczanu trójglicyny, *Mat. konf. 47. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2005*
- [3] W. Proszak, Morfologia, a własności dielektryczne monokryształu siarczanu trójglicyny wzrastającego w polu magnetycznym, *Mat. konf. 48. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław, czerwiec 2006*

### ON THE ORTHORHOMBIC DISTORTION OF CALCIUM MANGANATE

### W. Paszkowicz and J. Piętosa

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

Calcium manganate, CaMnO<sub>3</sub> is a parent compound for numerous multicomponent manganese-containing oxides. Its crystallographic data and elastic properties are of primary importance in the science and technology of various materials where  $CaMnO_3$  is a component. Its orthorhombic structure can be treated as a weakly distorted cubic-perovskite one. The magnitude of orthorhombic distortion may be influenced by the possible excess from stoichiometry as well as by technologydependent defect structure. In this paper the distortion is discussed on the basis of literature data coming from various laboratories. It is concluded that the literature data show a large scatter of distortion values. However, those of highest reported accuracy in lattice parameter, reported in the last decade, are consistent, indicating that just they can be treated as most reliable ones. The influence of oxygen off-stoichiometry on the distortion is not well understood, as different behaviour is observed in different literature sources. The results of the present analysis can be useful in structural studies of CaMnO<sub>3</sub>-based solid solutions. Moreover, they are expected to be helpful in various kinds of investigations involving the structural distortion in calcium manganate and related materials.

## ODKSZTAŁCENIE STRUKTURY SPINELOWYCH TLENKÓW LITOWO-MANGANOWYCH POD WPŁYWEM CIŚNIENIA

<u>Paweł Piszora</u><sup>1</sup>, Waldemar Nowicki<sup>1</sup>, Jolanta Darul<sup>1</sup>, Christian Lathe<sup>2</sup>, Stefan Carlson<sup>3</sup>, Yngve Cerenius<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60780 Poznań
 <sup>2</sup>GeoForschungsZentrum Potsdam, Telegrafenberg A17, D-14473 Potsdam, Germany
 <sup>3</sup>MAX-lab, Lund University, SE-22110 Lund, Sweden

Tlenki litowo-manganowe cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na potencjalne zastosowanie jako materiał anodowy w odwracalnych ogniwach litowojonowych [1]. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wykazuje wysoki potencjał w porównaniu z obecnie powszechnie stosowanym LiCoO<sub>2</sub>, jest w stanie zapewnić duża pojemność ogniwa, a ponadto synteza tlenku litowo-manganowego jest stosunkowo łatwa. Dzięki zastosowaniu tego materiału można by znacznie zredukować koszt wytwarzania ogniwa. Problemem pozostaje jednak istotny spadek pojemności ogniw w podwyższonej temperaturze. Również wymaga poprawy cykliczność pracy ogniwa poprzez zapobieżenie strukturalnym przemianom fazowym a także rozpuszczaniu manganu w elektrolicie. W ostatnim czasie zintensyfikowano prace nad cienkowarstwowymi mikroogniwami z zastosowaniem tlenków litowo-manganowych. W przypadku projektowania tego typu mikroogniw niezbędnym okazuje się poznanie właściwości termoelastycznych takich jak ściśliwość liniowa ( $\beta$ =-1/l dl/dP) i moduł ściśliwości  $(B_0 = -(1/V dV/dP)^{-1})$ , gdzie V - objętość, l - parametr sieciowy i P - ciśnienie. Wysokociśnieniowe pomiary dyfrakcyjne *in-situ* okazują się przydatne do wyznaczenia tych parametrów [2]. Ponadto pomiary wysokociśnieniowe dostarczyły informacji na temat wpływu niehydrostatyczności ciśnienia na obniżenie ciśnienia przemian strukturalnych tlenków litowo-manganowych.

Pomiary przeprowadzono na synchrotronowej linii F2.1 (DESY/HASYLAB) przy zastosowaniu dyfrakcji z dyspersją energii i sześciokowadłowej prasy MAX80, a także na linii I711 (MAX-lab, Lund) w komorze diamentowej.

Wykazano istnienie wysokociśnieniowej odmiany polimorficznej tlenku litowomanganowego. Zaobserwowana przemiana od fazy regularnej ( $Fd\bar{3}m$ ) do tetragonalnej ( $F4_1/ddm$ ) zachodzi przy ciśnieniu o wiele niższym niż dla innych tlenków o strukturze spinelu. Wiąże się to ze stosunkowo niewielką energią przemiany fazowej wynikającej z uporządkowania tetragonalnie odkształconych oktaedrów zawierających jony Mn<sup>3+</sup>. Efekt odkształcenia, na skutek efektu Jahna-Tellera, regularnej struktury tlenku LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> znany jest w literaturze w przypadku przemiany temperaturowej [3], jednak został zaobserwowany po raz pierwszy pod zwiększonym ciśnieniem. Stosunek parametrów sieciowych c/a fazy wysokociśnieniowej jest większy od jedności i zwiększa się wraz z ciśnieniem. Dla pośrednich wartości ciśnienia zaobserwowano współistniejącą dodatkową fazę tetragonalną z c/a < 1.

#### Literatura

[1] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359.

- [2] P. Piszora, Solid State Phenom. 130 (2007) 69-72.
- [3] J. Rodríguez-Carvajal, G. Rousse, C. Masquelier, M. Hervieu, Phys. Rev. Lett., 81 (1998) 4660.
- [4] P. Piszora, W. Paszkowicz, C. Baehtz, E. Wolska, J. Alloys Compd., 382 (2004) 119.

### POMIARY FUNKCJI POSZERZENIA APARATUROWEGO

### Witold Mielcarek<sup>1</sup>, Krystyna Prociów<sup>1</sup>, Joanna Warycha<sup>1</sup>, Marek Andrzej Kojdecki<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Instytut Elektrotechniki Oddział Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 50-950 Wrocław; mielcar@iel.wroc.pl
 <sup>2</sup>Instytut Matematyki i Kryptologii, Wojskowa Akademia Techniczna, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa 49; Marek.Kojdecki@wat.edu.pl

Pomiary wielkości krystalitów – obszarów o spójnej niezdefektowanej sieci krystalicznej znajdują szerokie zastosowanie w technologii materiałów, w tym nanomateriałów. Zaletą metody jest łatwy i szybki pomiar obejmujący wiele milionów krystalitów. Średnią wielkość krystalitów w przybliżeniu oblicza się ze wzoru Scherera:

$$D = \frac{n\lambda}{\beta\cos\theta}$$

gdzie:  $\beta$  - szerokość dyfrakcyjna refleksu (szerokość całkowa profilu czystego),  $\theta$  - kąt dyfrakcji,  $\lambda$  - długość fali promieniowania.

Mierzony bezpośrednio profil refleksu dyfrakcyjnego jest splotem profilu czystego (zależnego tylko od mikrostruktury krystalicznej badanego materiału) i profilu aparaturowego (zależnego tylko od konfiguracji i ustawień dyfraktometru). Do poprawnego oszacowania parametrów mikrostruktury (na przykład średniej wielkości krystalitów) konieczne są wyznaczenie profilu aparaturowego i obliczenie profilu czystego. Zwykle pewne problemy stwarza wyznaczenie poszerzenia aparaturowego, co wymaga użycia preparatu o dużych krystalitach, niewnoszących składowej mikrostrukturalnej, i jest trudne do uzyskania. Wymiary krystalitów takiego preparatu wynoszą zwykle kilka mikrometrów. Zbyt duża wielkość krystalitów wzorca powoduje nierównomierność profilu linii dyfrakcyjnej, a zbyt mała – pojawienie się składowej mikrostrukturalnej. Uzyskanie takich krystalitów dla wielu preparatów jest często niemożliwe. Można wtedy posłużyć się wzorcem takim, jak Standard Reference Material 660a, wyznaczyć funkcję aparaturową i za jej pomocą wyliczyć prążki aparaturowe dla badanego materiału.

Do pomiarów użyto preparatu LaB<sub>6</sub> (SRM 660a), wytwarzanego przez National Institute of Standards and Technology (USA) i dostarczanego z certyfikatem nr MD20899. Średnia wielkość krystalitów wynosi 8,8  $\mu$ m, a stała sieci 0,41569162 nm  $\pm$ 0.00000097 nm. Pomiary wykonano również dla krystalitów ZnO otrzymanych w drodze krystalizacji z fazy gazowej. Dodatkowo wykonano pomiary dla próbek monokrystalicznych płytek SiO<sub>2</sub> (z wyposażenia dyfraktometru) i Si (podłożowych). Profile dyfrakcyjne zmierzono na dyfraktometrze proszkowym DRON o geometrii Bragga-Brentana o promieniu 180 mm, z lampa rentgenowska BSW-29 (Co) z ogniskiem liniowym o szerokości 0,6 mm i wysokości 10 mm. Szerokość szczelin nr 1 i 2, ograniczających rozbieżność wiązki, wynosiła 2 mm, a szczeliny odbiorczej 0,5 mm. Dodatkowo zastosowano szczelinę Sollera o kącie 2°30' w celu ograniczenia rozbieżności pionowej. Pomiary wykonano metodą krokową z przesuwem  $\Delta 2\theta = 0.02^{\circ}$ i czasem zliczeń 3 s. Wyniki (szerokość całkową profili aparaturowych w zależności od kąta dyfrakcji) przedstawiono na rys. 1, a w tablicy 1 - dane liczbowe. Wartość funkcji w zakresie do 100° zmienia się niewiele - od 0,25 do 0,3° (2 $\theta$ ), a dalej zgodnie z przebiegiem funkcji szerokości spektralnej promieniowania – proporcjonalnie do tg $\theta$  (rys. 1). Różnice między próbkami LaB<sub>6</sub> i ZnO są niewielkie i zaznaczają się w zakresie większych kątów. Znaczący jest efekt niewielkiej różnicy miedzy szerokościami refleksów monokryształów i polikryształów. Wskazuje to na możliwość zastąpienia pomiarów wykonywanych za pomocą wzorców polikrystalicznych przez pomiary poszerzenia dla próbki monokrystalicznej i odpowiedniego skorygowania zmierzonego wcześniej przebiegu funkcji poszerzenia aparaturowego. W badanych tu materiałach szerokość całkową profili od LaB<sub>6</sub> dobrze opisuje funkcja (rys. 1):

$$b = A_0 \operatorname{tg} \theta + b_0$$

gdzie:  $A_0 = 0,0825, b_0 = 0,223$  (rys. 1).

Błąd wyznaczenia wielkości krystalitów (przy wykorzystaniu profili aparaturowych) jest największy w przypadku dużych krystalitów, o poszerzeniach linii zbliżonych do poszerzeń aparaturowych, i szybko maleje ze spadkiem wielkości krystalitów; dla krystalitów mniejszych od 100 nm jest nieznaczący.

Rysunek 1. Szerokość całkowa (iloraz pola refleksu przez wysokość) refleksów od polikrystalicznego wzorca LaB<sub>6</sub>, od polikrystalicznego ZnO i od monokryształów SiO<sub>2</sub> i Si oraz funkcja aproksymująca, w zależności od kąta dyfrakcji.



Tablica 1. Wartości szerokości całkowych refleksów od wzorca LaB<sub>6</sub> i monokryształów SiO<sub>2</sub> i Si.

Szerokości całkowe b refleksów od LaB <sub>6</sub>										
$2\theta$	24,92	35,50	43,86	51,06	57,61	63,70	75,06	80,49	85,81	91,21
В	0,261	0,232	0,237	0,261	0,269	0,288	0,315	0,302	0,297	0,295
$2\theta$	96,46	101,82	107,31	118,99	125,12	131,89	139,46	148,54	160,98	
b	0,351	0,322	0,321	0,338	0,371	0,401	0,430	0,519	0,726	

Szerokości całkowe b refleksów od monokryształów SiO <sub>2</sub> i Si					
	SiO <sub>2</sub>	Si	Si		
$2\theta$	31,08	33,24	117,74		
b	0,175	0,183	0,348		

## BADANIA RENTGENOWSKIE MODYFIKOWANYCH KAOLINÓW

### Tadeusz Słonka\*, Witold Mielcarek\*\*, Kazimierz Orzechowski \*\*\*, Krystyna Prociów\*\*, Joanna Warycha\*\*

\*Politechnika Wrocławska, Wydział Chemii, ul. Norwida 4/6, 50-373 Wrocław \*\*Instytut Elektrotechniki, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61 50-369 Wrocław \*\*\*\* Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Interkalacja minerałów ilastych jest od wielu lat aktualnym tematem badań w aspekcie poznawczym i aplikacyjnym. Wynika to z możliwości jakie stwarza integracja warstwowej krzemianowej lub glinokrzemianowej struktury z cząsteczkami lub makrocząsteczkami organicznymi o potencjalnie różnorodnych własnościach. Wśród warstwowych minerałów ilastych kaolinit zajmuje pozycję szczególną ze względu na fakt, że przestrzeń międzypakietowa reprezentowana przez płaszczyznę (0 0 1) o d = 7.1 Å do której wprowadzamy cząsteczki gości posiada dwie różne ściany. Ściany te: krzemotlenowa i glinotlenowodorowa wymuszają specyficzną orientację interkalatów. Interkalacja wywołuje również zmiany we własnościach fizycznych i chemicznych gospodarza i gościa. Komunikat przedstawia zmiany w strukturze i powierzchni właściwej kaolinitu pod wpływem obróbki termicznej kompleksów interkalacyjnych w piecu sylitowym i mikrofalowym.

Kompleksy interkalacyjne otrzymano zgodnie z [1]. Powierzchnię właściwą mierzono adsorpcją błękitu metylenowego [2]. Pomiary wykonano na dyfraktometrze proszkowym DRON-2 promieniowaniem Co filtrowanym Fe metodą rejestracji krokowej z przesuwem  $\Delta 2\Theta = 0.05^{\circ}$ . Dla wybranych refleksów obliczono intensywności refleksów, wielkość krystalitów D [Å] i odległość międzypłaszczyznową d [Å]. Pomiary wykonywano dla próbek o konsystencji żelu lub proszku zaprasowanych w kuwecie. Formę krystaliczną wyjściowego kaolinu potwierdzono przez porównanie z danymi kartoteki PDF- 14 164..

Dyfraktogramy próbek podanych interkalacji przedstawiono kolejno: kaolin wyjściowy KOO i interkalaty: z octanem amonu - KOOOA, z octanem amonu po obróbce w piecu mikrofalowym w postaci suchej kostki - KOOOAexs, z octanem amonu po obróbce w piecu mikrofalowym w postaci wilgotnej pasty - KOOOAexm, oraz kaolin wyjściowy po dehydroksylacji w piecu w temperaturze 700°C, KOO700. – rys 1. W wyniku interkalacji nastąpiło rozsuniecie znacznej części pakietów *i* pojawiły się dwa niskokątowe refleksy o wskaźniku (0 0 1).( d = 16 Å i d = 14.2 Å ) przy malejącym uporządkowaniu dla płaszczyzn o wskaźnikach (h k). Po reakcji w piecu mikrofalowym KOOOAexs refleksy niskokątowe znikają i pojawia się niewielki refleks o d = 12.04 Å. Maleje również znacznie intensywność refleksu 001 nieprzereagowanego kaolinitu. Ogrzewanie próbki wilgotnej kompleksu KOOOAexm w piecu mikrofalowym powoduje odtworzenie pierwotnej struktury kaolinitu przy jednoczesnym zmniejszeniu wielkości krystalitów . Wygrzewanie w temperaturze 700°C powoduje zanik struktury krystalicznej w kierunku amorficznym a następnie mulitu formowanego z przebudowanych tetraedrów krzemowych i oktaedrów glinowych .

Równolegle ze zmianami w strukturze zachodzą zmiany w wielkości powierzchni właściwej. Powierzchnia właściwa czystego nieinterkalowanego kaolinu KOO osiąga 19 m<sup>2</sup>/g. Po poddaniu kompleksu w postaci wilgotnej pasty obróbce w piecu mikrofalowym wzrasta do 41 m<sup>2</sup>/g a w postaci suchej kształtki nawet do 49 m<sup>2</sup>/g podczas gdy klasyczna kalcynacja w zwykłym piecu w temperaturze 700°C powoduje zmniejszenie powierzchni do 9 m<sup>2</sup>/g. Podobne efekty stwierdzono w przypadku interkalowania octanem potasu. W widmie kompleksu interkalacyjnego KOOOP pojawił się silny niskokątowy refleks o d = 14 Å przy zachowaniu części kaolinu w stanie wyjściowym. W wyniku obróbki kompleksu w piecu



Rys. 1. Dyfraktogramy próbek kaolinu interkalowanych octanem amonu.



Rys.2. Dyfraktogramy próbek kaolinu interkalowanych octanem potasu.

mikrofalowym zanikają, praktycznie całkowicie, refleksy 001 i 002, podobny efekt spowodowała kalcynacja w temperaturze 700°C. Natomiast zmiany w refleksach (h k) nieoczekiwanie różnią się w tych dwóch próbkach. Bardzo wyraźnie, podobnie jak w próbkach KOOOA różnią się powierzchnie właściwe: po obróbce w piecu mikrofalowym powierzchnia wzrasta do 40.6 m<sup>2</sup>/g, natomiast powierzchnia próbki kalcynowanej wynosi 9 m<sup>2</sup>/g.

#### Literatura

- [1] Weiss A., Thielepape W., Goring G., Ritter W., Schafer H., Kaolinte-Einlagerung-Verbindungen. Proc. Int. Clay. Conf. Stockholm I 287-305, (1963)
- [2] GAVENA M., J., VALENTIL. E., PFAFFEN V., DE PAULI C. P., Methylene blue dimerization does not interfere in surface-area measurement of kaolinite and soils, Clays and Clay Minerals, 2001, 49(2), 168

# OTRZYMYWANIE MONOKRYSZTAŁÓW Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> METODĄ CZOCHRALSKIEGO

### W. Gurdziel, K. Szostek, Z. Wokulski

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

Możliwości zastosowań w przemyśle elektronicznym nowych materiałów na bazie roztworów stałych są coraz większe. Z punktu widzenia współczesnych technologii elektronicznych domieszkowanie jest jednym z ważniejszych sposobów otrzymywania nowych materiałów. Przykładem takiego kierunku rozwoju jest tworzenie roztworów stałych na bazie dwukrzemku kobaltu (CoSi<sub>2</sub>).

CoSi<sub>2</sub> jest przewodnikiem, posiada dobre własności elektryczne, głównie małą oporność właściwą. Wykorzystywany jest do budowy układów elektronicznych o wysokim stopniu zintegrowania (typu VLSI i ULSI), jak również do budowy profilowanych złącz elektronicznych, diod Schottky'ego, a także tranzystorów unipolarnych MOSFET, OPFET i MODOFET. CoSi<sub>2</sub> charakteryzuje się niskim współczynnikiem niedopasowania sieciowego w stosunku do podłoża krzemowego. Domieszkowanie CoSi<sub>2</sub> żelazem poszerza zakres stosowania tego materiału w przemyśle elektronicznym.

W prezentowanej pracy dokonano analizy monokryształów  $Co_{1-x}Fe_xSi_2$ , gdzie: x=2.0; 50.0 at.% Fe otrzymanych metodą Czochralskiego. Wykonano dwa wytopy roztworu stałego (Co, Fe)Si<sub>2</sub> o zawartości żelaza odpowiednio 2 at.% oraz 50at.%. Jako zarodzi użyto korundowej rurki kapilarowej o średnicy otworu  $\phi$ =0,5mm. Wsad, po przygotowaniu chemicznym, umieszczano w tyglu, wykonanym z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i poddawano grzaniu w piecu indukcyjnym. Temperatura topnienia wsadu była o 50°C wyższa od temperatury topnienia najtrwalszego z pierwiastków. Proces hodowli był prowadzony w atmosferze ochronnej helu (5N) przy zastosowaniu niewielkiego nadciśnienia. Do roztopu, ujednoradnianego przez 3 godziny, wprowadzano rurkę kapilarną umocowaną w obrotowej głowicy. Rurka zanurzona w roztopie na głębokość około 10mm obracała się wokół swojej osi z prędkością 4 obr/min. Po 15 minutach od zanurzenia rozpoczynał się właściwy proces wyciągania monokryształu. Prędkość wyciągania monokryształu wynosiła 3.0-4.0 mm/min. Otrzymano monokryształy, które charakteryzowały się następującymi wymiarami: długość 60mm, średnica 10mm; waga ok. 20g.

Monokryształy te zostały poddane badaniom metalograficznym i elektronowym (SEM). Wykonano mikrofotografie przekrojów wzdłużnego i poprzecznego monokryształów oraz przeprowadzono badania rentgenowskie analizy składu fazowego.

W wyniku przeprowadzonych badań, stwierdzono że przy Fe=50at.% występuje struktura wielofazowa. Mikrofotografie przekroju poprzecznego i wzdłużnego próbki ukazują strukturę ziarnistą, charakterystyczną dla polikryształów. Wynika z tego, że przy takiej zawartości procentowej żelaza nie rozpuszcza się ono w kobalcie i nie tworzy roztworu podstawieniowego typu Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Si<sub>2</sub>. Natomiast dla zawartości 2.0 at.% żelaza tworzył się roztwór stały podstawieniowy. Stwierdzono występowanie dużych, zdezorientowanych bloków monokrystalicznych o stabilnym i jednorodnym składzie fazowym. Potwierdzeniem tego są wyniki analizy fazowej przebadanych próbek.

Kolejnym krokiem będzie otrzymanie zorientowanych monokryształów  $Co_{1-x}Fe_xSi_2$ , gdzie domieszka żelaza nie przekroczy 2%.

# PREZENTACJA PROGRAMU KOMPUTEROWEGO SPACER DO GENEROWANIA GRUP PRZESTRZENNYCH 3- I (3+1) -WYMIAROWYCH

#### Kazimierz Stróż

### Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, Bankowa 12, 40-007 Katowice

Pogram komputerowy *SPACER* został opracowany dla poparcia tezy, że na podstawie ograniczonego zbioru predefiniowanych danych (230 zestawów generatorów), efektywnego algorytmu generowania grup (jedno mnożenie macierzy = nowe przekształcenie symetrii) i kilkunastu konwencji wydedukowanych z Tomu A trzeciej serii wydawniczej Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych (tzw. *ITA83*) [1] można wygenerować 306 wzorcowych opisów grup przestrzennych i praktycznie nieskończoną liczbę opisów niekonwencjonalnych w stylu *ITA83*. Każdy opis opatrzony unikalnym symbolem TSG [2] grupy zawiera listę przekształceń symetrii podanych w postaci tripletów współrzędnych i opisów geometrycznych. Przykładowo, wybór prymitywnej komórki dla grupy Fdd2 prowadzi do opisu:

Space group: F dd2 (43)(0,1/2,1/2;1/2,0,1/2;1/2,1/2,0)

(0,0,0)	(1)	х, у, z	1		
(0,0,0)	(2)	y, x, x̄-y-z	2	<del>,</del> ,,,χ	2 [ <b>īī</b> 1] 0,0,0
(0,0,0)	(3)	Z+14,x+y+z+14,x+14	b	<b>x</b> +¼, y, x	b (ĪOĪ) ¼,0,0
(0,0,0)	(4)	x+y+z+¼,z+¼,y+¼	а	x,y+¼,ÿ	a (0ĪĪ) 0,¼,0

gdzie kolejno podany jest wektor centrujący, numer operacji (zgodny z *ITA83*), triplet współrzędnych, typ przekształcenia i specyfikacja podprzestrzeni niezmienniczej, oraz symbol elementu symetrii, jego krystalograficzna orientacja i współrzędne konwencjonalnego punktu na elemencie symetrii.

Prezentowana wersja programu zawiera ponadto klasyfikację grup przestrzennych, określanie typu Bravais'go sieci, charakterystykę pozycji Wyckoffa, szczegółową analizę każdego przekształcenia symetrii. Grupy (3+1)- i (3+2) wymiarowe są izomorficzne z trójwymiarowymi grupami przestrzennymi i mogą być generowane takim samym algorytmem "szeregu kompozycyjnego". Stąd do programu dołączono budowanie przekształceń symetrii w grupach (3+1)-wymiarowych na podstawie rozszerzonych generatorów [3].

#### Literatura

- [1] Th. Hahn., ed., International Tables for Crystallography, Vol. A, Kluwer, Dordrecht, 1983
- [2] K. Stróż, Acta Cyst. A63, (2007) 77-79
- [3] K. Stróż, J. Appl. Cryst., 32,(1999) 452-455

# ANALIZA SYMETRYCZNA MOŻLIWYCH ZMIAN STRUKTURALNYCH W WODORKACH MIĘDZYMETALICZNYCH ZWIĄZKÓW AB<sub>5+x</sub>

#### W. Sikora, A. Kuna

#### Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH Kraków

Międzymetaliczne związki typu  $AB_5$  (gdzie A jest metalem ziemi rzadkiej, B metalem przejściowym) są znane jako struktury umożliwiające gromadzenie dużej ilości wodoru i jako takie są przedmiotem zainteresowania. Pokazano, że otrzymane na ich bazie tzw. nie - stechiometryczne związki  $AB_{5+x}$  wykazują przy wodorowaniu znacznie lepsze własności, toteż badanie zmian strukturalnych zarówno typu porządkowania jak i związanych z nim przesunięć atomów wywołanych wodorowaniem tych związków okazało się interesujące. [1]

Metoda analizy symetrycznej [2] oparta na teorii grup i reprezentacji daje możliwość znalezienia wszystkich możliwych modeli struktur, jakie moga się pojawić w wyniku wspomnianych wyżej przejść strukturalnych z zadanej struktury o wysokiej symetrii i pozwala przedstawić je poprzez minimalną liczbę swobodnych parametrów. Pozwala także w prosty sposób, w oparciu o znajomość aktywnej reprezentacji i wybór swobodnych parametrów określić grupę symetrii struktury finalnej. Ma to duże znaczenie przy właściwej i wiarygodnej interpretacji wyników eksperymentów dyfrakcyjnych, szczególnie w przypadku pojawiania się subtelnych efektów związanych np. z wodorowaniem. Analiza taka została z powodzeniem przeprowadzona dla wodorków kubicznych faz Lavesa [3]. W prezentowanej pracy metoda analizy symetrycznej została zastosowana do struktur AB<sub>5+x</sub> o wyjściowej symetrii opisanej przestrzenną grupą P6/mmm należącą do układu heksagonalnego. Zbadano możliwe typy porzadkowania się i przesuniecia atomów w położeniach 1a, 2c, i 3g (kompletnie obsadzane w stechiometrycznych związkach AB<sub>5</sub>) a także 2e i 6l, gdzie może pojawiać się atom B w nie - stechiometrycznych związkach, oraz 4h, 6m, 6k, 12n i 12o, które mogą być częściowo obsadzane przez wodór w wyniku wodorowania. Przeprowadzona została analiza wszystkich możliwych struktur o niezmienionej sieci (z wektorem  $\mathbf{k}$  = (0,0,0), oraz sugerowanej w pracy [1] możliwości pojawienia się struktury o symetrii P6<sub>3</sub>mc, z komórką podwojoną w kierunku osi z (z wektorem  $\mathbf{k} = (0,0,0.5)$ ).

Analiza prowadzona była przy użyciu programu MODY [4], z wykorzystaniem opcji Types of Modes-scalar dla obliczania zmiany prawdopodobieństwa obsadzenia węzłów i Types of Modes – polar dla obliczania przesunięć atomów z początkowych położeń w wysoko – symetrycznej strukturze.

#### Literatura

- [1] M.Latroche at all. J. of Sol. St. Chem 177 (2004), 1219-1229
- [2] Yu.A. Izyumov, V.N. Syromyatnikov, Phase Transitions and Crystal Symmetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990 (Chapter 2).
- [3] W. Sikora ,J. Malinowski, H. Figiel, article in press as: W. Sikora et al., J. Alloys Compd. (2007), doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.092
- [4] W.Sikora, F.Białas and L.Pytlik, J. Appl. Cryst. (2004). 37, 1015-1019 (http://novell.ftj.agh.edu.pl/sikora/mody.htm)

# ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII RAMANA I TECHNIKI PŁYTEK CIENKICH W BADANIACH MINERAŁÓW EUKRYTU NWA 4039

### Marian Szurgot<sup>\*</sup>, Marcin Kozanecki<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl <sup>\*\*</sup>Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90 924 Łódź, marcin.kozanecki@p.lodz.pl

Próbki materii pozaziemskiej, zarówno meteoryty, jak również fragmenty skał dostarczone z innych planet, planetoid i komet przez załogowe jak i bezzałogowe misje kosmiczne są niezwykle cennym materiałem do analizy procesów tworzenia i ewolucji materii Wszechświata. Spektroskopia Ramana należy do ważniejszych, współczesnych technik badawczych stosowanych do charakteryzacji skał i minerałów pozaziemskich.

Technikę płytek cienkich do badań skał wprowadził Sorby w połowie XIX wieku. Jest ona dzisiaj metodą klasyczną, stosowaną szeroko w obserwacjach petrograficznomineralogicznych skał ziemskich i pozaziemskich. Większość minerałów i skał przy typowych grubościach szlifów 0.03mm jest przezroczysta co umożliwia ich identyfikację pod mikroskopem polaryzacyjnym, w świetle spolaryzowanym przechodzącym lub odbitym.

Meteoryty HED: howardyty, eukryty i diogenity są achondrytami, tj. meteorytami nie zawierającymi w swojej strukturze skalnej chondr, czyli kulistych lub elipsoidalnych agregatów minerałów, głównie oliwinów i piroksenów.

W naszej poprzedniej pracy prezentowaliśmy wyniki badań składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu NWA 4039 [1], odkrytego w 2005 roku w Maroku i sklasyfikowanego jako eukryt [2]. Wtedy, jako techniki eksperymentalnej używaliśmy analitycznej mikroskopii elektronowej. Celem tej pracy była identyfikacja minerałów meteorytu NWA 4039 metodą spektroskopii Ramana i metodą mikroskopii optycznej.





Rys. 1. a) Eukryt NWA 4039 z widocznymi minerałami tworzącymi substancję meteorytu. b) Meteoryt zeszlifowany do płytki cienkiej o grubości 0.03mm. Pokazano ten sam fragment meteorytu. a) Obraz w świetle odbitym, b) obraz w świetle przechodzacym, niespolaryzowanym. Główne minerały meteorytu: plagioklaz (biały), piroksen (ciemnoszary), troilit (złocisty). Skala milimetrowa.

Do petrograficzno-mineralogicznych badań meteorytu używano mikroskopów optycznych firmy Zeiss. Okaz badanego eukrytu NWA 4039 zaprezentowano na Rys. 1, a minerały meteorytu ujawnione w płytce cienkiej i teksturę skały pokazano na Rys. 2.



Rys. 2. Obrazy minerałów meteorytu NWA 4039 w płytce cienkiej (0.03mm). a) Gruboziarnista tekstura bazaltowa eukrytu. b) Zbliźniaczone kryształy plagioklazu (PL), prążkowane kryształy klinopiroksenu (Cpx) – pigeonitu i klinoenstatytu, oraz kryształy oliwinu (Ol) widziane przy większym powiększeniu. Mikroskop polaryzacyjny, nikole skrzyżowane. Skala: a) 1mm, b) 0,2mm.

Widma Ramana rejestrowano przy użyciu spektrometru Ramana T-64000 firmy Jobin-Yvon wyposażonego w mikroskop konfokalny BX-40 firmy Olympus. Wzbudzenia dokonywano linią 514,5 nm lasera argonowego. Przykładowe widma ramanowskie z różnych części meteorytu NWA 4039 pokazano na Rys. 3.



Rys. 3. Widma Ramana z dwu różnych mikroobszarów (pigeonitowego i plagioklazowego) eukrytu NWA 4039. Dominujące linie 665, 997 i 1013 cm<sup>-1</sup> oraz słabsze linie 321 i 391 cm<sup>-1</sup> są charakterystyczne dla piroksenu jednoskośnego – pigeonitu (widmo dolne), natomiast linie 486 i 505 cm<sup>-1</sup> są charakterystyczne dla plagioklazu (widmo górne) co dowodzi, że głównymi minerałami tworzącymi ten achondryt są klinopiroksen pigeonit oraz skaleń wapniowo-sodowy plagioklaz.

Zgodnie z oczekiwaniami, oraz z naszymi wcześniejszymi ustaleniami z wykorzystaniem analitycznej mikroskopii elektronowej również technika płytek cienkich oraz spektroskopia Ramana potwierdzają, że eukryt NWA 4039 jest zbrekcjonowany i wykazuje teksturę bazaltową, oraz że dominują w niej plagioklazy - skalenie wapniowo-sodowe o dużej zawartości białego anortytu (CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) i małej zawartości albitu (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) oraz pirokseny wapniowe, głównie klinopiroksen pigeonit (Mg,Fe)Ca [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] o małej zawartości Ca, ale także nie zawierający wapnia klinoenstatyt Mg<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

#### Literatura

 M. Szurgot, K. Polański, A. Jakubas, 48 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2006, Streszczenia komunikatów, s.204-205

[2] H.C. Conolly i in., Meteoritical Bull. 90(2006)1383

# SPEKTROSKOPIA RAMANA I TECHNIKA PŁYTEK CIENKICH W BADANIACH MINERAŁÓW METEORYTU NWA 1465

## Marian Szurgot<sup>\*</sup>, Marcin Kozanecki<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl <sup>\*\*</sup>Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90 924 Łódź, marcin.kozanecki@p.lodz.pl

Spektroskopia Ramana należy do nieinwazyjnych, współczesnych technik badawczych stosowanych do charakteryzacji ciał stałych krystalicznych i amorficznych, cieczy, gazów, a także do identyfikacji i charakteryzacji minerałów pozaziemskich.

Technika płytek cienkich wprowadzona do badań skał w połowie dziewiętnastego wieku jest w XXI wieku metodą klasyczną w analizie petrograficzno-mineralogicznej skał i minerałów ziemskich i pozaziemskich. Przy standardowych grubościach szlifów 0.03mm większość minerałów jest przezroczysta dla światła widzialnego, a ich optyczne, mechaniczne i inne fizyczne charakterystyki, takie jak dwójłomność, barwa interferencyjna, pozycja wygaszenia optycznego, morfologia kryształów, charakterystyczne zbliźniaczenia oraz płaszczyzny łupliwości umożliwiają, jako cechy diagnostyczne, identyfikację składników skał pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle spolaryzowanym, najczęściej przechodzącym.

Chondryty węgliste należą do ciekawej grupy meteorytów, tj. ciał pozaziemskich, które utworzone w początkach formowania się Układu Słonecznego, zawierają zapis ewolucji naszego układu planetarnego, a analiza ich minerałów krystalicznych i amorficznych dostarcza wiedzy o historii, ewolucji oraz o przeobrażeniach materii Wszechświata. Intrygującą materią jest ta najbardziej pierwotna, a właśnie chondryty węgliste należą do takich starych, nie przeobrażonych lub w niewielkim stopniu przeobrażonych obiektów, które oprócz materii układu słonecznego zawierają także ziarna międzygwiazdowe, przedsłoneczne: diamenty, grafit i węglik krzemu.

W naszej poprzedniej pracy prezentowaliśmy wyniki badań składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu NWA 1465 [1], odkrytego w 2001 roku w Maroku i sklasyfikowanego jako chondryt węglisty CV3 [2]. Ujawniliśmy i scharakteryzowaliśmy chondry i ciasto skalne, zidentyfikowaliśmy typowe minerały meteorytu. Wtedy, jako techniki eksperymentalnej używaliśmy analitycznej mikroskopii elektronowej. Celem niniejszej pracy była identyfikacja minerałów meteorytu NWA 1465 metodą spektroskopii Ramana oraz charakterystki petrograficzno-mineralogiczne meteorytu.

Rysunek 1 prezentuje okaz badanego chondrytu przed i po zeszlifowaniu do płytki cienkiej, natomiast Rys. 2 ujawnia teksturę skały widzianą w świetle przechodzącym spolaryzowanym. Cechą charakterystyczną tej grupy meteorytów jest obecność dobrze rozróżnialnych chondr, tj. kulistych agregatów kryształów oliwinów i piroksenów oraz drobnokrystaliczna struktura otaczającego chondry ciasta skalnego, zawierającego oprócz oliwinów i piroksenów także minerały ciemne chloryty, grafit i inne ziarna.



Rys. 1. a) Chondryt NWA 1465 z widocznymi chondrami i ciemnym ciastem skalnym. b) Ten sam meteoryt zeszlifowany do płytki cienkiej o grubości 0.03mm. Skala milimetrowa.



Rys. 2. a) Drobnoziarnista struktura ciasta skalnego meteorytu NWA 1465 ujawniona w płytce cienkiej. b) Chondra oliwinowo-piroksenowa porfirowa z otaczającym ją ciastem skalnym. Widać euhedralne i subhedralne kryształy oliwinów i ortopiroksnów oraz innych minerałów np. plagioklazów. Mikroskop polaryzacyjny, polaryzatory skrzyżowane. Skala: a) 2mm, b) 0,2mm.



Rys. 3. Widma Ramana z dwu różnych mikroobszarów chondrytu NWA 1465. Dominujące linie 663, 687 i 1012 cm<sup>-</sup>są charakterystyczne dla piroksenu romboweo – bronzytu lub enstatytu (widmo górne), linie 1340 i 1610 cm<sup>-1</sup> ukazują grafit, a linie 824 i 856 cm<sup>-1</sup> ujawniają oliwin (widmo dolne) co dowodzi, że minerałami tworzącymi ten chondryt są ortopiroksen, oliwin i grafit.

Przykładowe widma ramanowskie wzbudzone linią 514.5 nm lasera argonowego i zarejestrowane spektrometrem Ramana T-6400 wyposażonym w mikroskop konfokalny z dwu mikroobszarów meteorytu NWA 1465 pokazano na Rys. 3. Ujawniają one obecność kryształów oliwinów, ortopiroksenów i grafitu, zgodnie z naszymi wcześniejszymi ustaleniami z wykorzystaniem analitycznej mikroskopii elektronowej.

#### Literatura

- K. Polański, M. Szurgot, E. Michałowicz, 48 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2006, Streszczenia komunikatów, s.206-207
- [2] A. Greshake, R. N. Clayton, T. K. Mayeda, M. Kurtz, Lunar Planet. Sci., XXXIV(2003)1560

# PRZEMIANY FAZOWE U GRANIC KRYSTALOGRAFII - EFEKTY ROZMIAROWE W NANOKRYSTALICZNYCH WOLFRAMIANACH

#### Paweł E. Tomaszewski, Mirosław Mączka, Lucyna Macalik i Jerzy Hanuza

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Podwójne wolframiany  $A^{I}B^{III}(WO_4)_2$  z A=Li, Na, K i B=In, Eu, Gd, krystalizują w strukturze wolframitu lub szelitu. Podczas prób otrzymywania próbek nanokrystalicznych metodą Pechiniego zaobserwowaliśmy nie tylko zmianę wielkości krystalitów otrzymywanych materiałów ale i występowanie strukturalnych przemian fazowych związanych tzw. *efektem rozmiarowym* czyli krystalizacją faz o innej strukturze krystalicznej niż dla kryształu litego.

Od strony technicznej, parametrem, który można zmieniać, jest temperatura wygrzewania próbki. Im wyższa temperatura wygrzewania, tym większe powstają krystality a ich struktura "zbliża się" do tej znanej z kryształu objętościowego.

Z poszerzenia linii dyfrakcyjnej na diagramach proszkowych wyliczone zostały wielkości krystalitów dla kilku podwójnych wolframianów: LiIn(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Cr<sup>3+</sup>, NaIn(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Cr<sup>3+</sup>, NaEu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KEu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, KGd(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>. Można zauważyć, że najmniejsze krystality mają średnią wielkość około 20 nm. Wydaje się, że jest to wielkość graniczna dla takich wolframianów. Krystalit ma tu objętość około 150 tys. komórek elementarnych.

Równocześnie anomalie występujące na krzywej *wielkość krystalitutemperatura* wskazują na istnienie nowych faz (patrz rysunki poniżej). Czy są to fazy wysokotemperaturowe znane dla kryształów litych? Niekoniecznie.



Dla LiIn(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:Cr<sup>3+</sup> różnice w widmach proszkowych wskazują na zmianę symetrii otrzymanych faz. Dla nanokrystalicznego NaEu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> otrzymaliśmy, jak się wydaje, fazy o tej samej strukturze krystalicznej a dla KEu(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> współistnienie dwóch faz, nowej i znanej z monokryształu.

Dla badanych nanokryształów nie stwierdziliśmy istnienia problemu pozornych parametrów sieciowych.

### CZY NAJSTARSZA POLSKA PRACA Z RENTGENOGRAFII?

### Paweł E. Tomaszewski

#### Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Jan Czochralski (1885-1953) zajmował się m.in. zastosowaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego do badania właściwości metali. Podstawowa jego praca nosi tytuł "Verlagerungshypothese und Röntgenforschung" (Hipoteza przemieszczeń i badania rentgenowskie) i została opublikowana w marcu 1923 r. w czasopiśmie *Zeitschrift für Metallkunde* (vol. **15**, 60-67, 126-132). Wiele wskazuje na to, że jest to pierwsza praca polskiego autora o dyfrakcji.

Okazuje się jednak, że praca ta została przetłumaczona na język angielski i bardzo obszerne fragmenty opublikowano w grudniu tego samego roku w czasopismie *Engineering* (vol. **116**, 750-751, 762-763). Z niezrozumiałych dla mnie powodów publikacja pt. "The study of stress-strain problems by means of Röntgen rays" jest tylko "omówieniem" oryginalnego tekstu bez podania nazwiska autora. W tekście wspomina się tylko o radiogramach wykonanych metodą Lauego przez dr. Czochralskiego.

Najciekawsze jest jednak to, że wersja angielska została szybko przetłumaczona na język polski i ukazała się pod tytułem "Badania odkształceń za pomocą promieni Roentgena". Tekst ma znowu formę omówienia prac "jednego z najbardziej znanych badaczy z tej dziedziny, J. Czochralskiego z Frankfurtu" (a więc bez formalnego wpisania autora pracy) i został opublikowany w *Przeglądzie Technicznym* (vol. **62**, 375-376, 385-386), jednym z najstarszych w Europie czasopism poświęconych sprawom techniki i przemysłu.

Cenna jest wzmianka redakcji, że: "p. J. Czochralski, którego doniosłe prace są już częściowo znane w Polsce, obiecał udzielenie *Przeglądowi Technicznemu* obszerniejszych prac oryginalnych, obrazujacych całokształt jego doniosłych badań. Byłoby rzeczą niezmiernie pożądaną, by jego najnowsza książka "Zasady metaloznawstwa", jaka w najbliższym czasie ukaże się po niemiecku, wydaną została również w rodzimym języku autora." Rzeczywiście, w tym czasopiśmie opublikowano kolejne prace Czochralskiego. Niestety, polskie tłumaczenie wspomnianej książki nigdy się nie ukazało.

Czochralski w ciekawy sposób pokazał powstawanie widma polikryształu poprzez wykonywanie zdjęć Lauego dla coraz większej liczby cienkich płytek monokrystalicznych (aluminium) nałożonych na siebie i obróconych względem siebie o pewien kąt. Badał też zmianę obrazu dyfrakcyjnego wyginanych kryształów soli.

Mamy więc pierwszą w języku polskim pracę o dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach. Wydaje się, że kolejne pojawiły się dopiero dziesięć lat później.

Ciekawe, czy ta praca była znana w ówczesnych kręgach polskich fizyków?

# WPŁYW ILOŚCI POWTÓRZEŃ OKRESU A NA ZMIANY STRUKTURALNE SUPERSIECI Cu/Ni OTRZYMYWANYCH ELEKTROCHEMICZNIE

### Adam Tokarz

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

Ilość powtórzeń okresu supersieci  $\Lambda$  (równego sumie grubości podwarstw wchodzących w jej skład) ma istotny wpływ na strukturę wielowarstw, a przez to na ich własności magnetyczne i magnetotransportowe [1,2], optyczne i optoelektroniczne [3,4] czy mechaniczne [5]. Jedną z metod wytwarzania wielowarstw, o nanometrycznej grubości podwarstw, jest metoda elektrochemiczna. Jej zaletami są niskie koszty zarówno aparatury, jak i prowadzenia procesu (wzg. metod próżniowych). Podobnie jak w przypadku większości metod próżniowych wielowarstwy osadzane tą metodą mają strukturę polikrystaliczną, z kryształami kolumnowymi, zarodkującymi na podłożu i wzrastającymi w kierunku do niego prostopadłym. Początkowe etapy wzrostu w nie sa jednak wystarczająco poznane i ich przebieg zależy od szeregu czynników takich jak rodzaj podłoża, elektrolitu do osadzania czy parametry procesu elektrochemicznego. W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu ilości powtórzeń periodu supersieci  $\Lambda$  (czyli grubości całkowitej wielowarstwy) na strukturę supersieci Cu/Ni osadzanych elektrochemicznie na monokrystalicznym podłożu Si(100).

Do wytwarzania supersieci Cu/Ni zastosowano metodę elektrochemiczną, potencjostatyczną z jednego roztworu roboczego. Metodykę i parametry procesu osadzania przedstawiono w pracy [6]. Do badań przeznaczono serię supersieci o stałych grubościach podwarstw i zmiennych ilościach powtórzeń okresu  $\Lambda$ , oznaczone jako N×(2 nm Cu + 2 nm Ni), dla N = 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 300, i 500. Wytworzone supersieci poddano badaniom strukturalnym przy pomocy wysokokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Zastosowano promieniowanie rentgenowskie Co o długości fali  $\lambda_{CoK\alpha1}$ = 0,17902 nm, krok kątowy 0,05° i czas zliczania 10 s. Wszystkie wykonane dyfraktogramy poddano obróbce matematycznej w programie DHN-PDS, w celu precyzyjnego określenia położenia kątowego, szerokości połówkowych oraz intensywności charakterystycznych linii dyfrakcyjnych. Na podstawie badań dyfrakcyjnych stwierdzono istotny wpływ liczby powtórzeń N okresu supersieci  $\Lambda$  na ich orientację krystalograficzną oraz rozmiary krystalitów.

Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogramy rentgenowskie dla wszystkich badanych wielowarstw. Dla zmiennej liczby powtórzeń sekwencji Cu/Ni wyraźne są zmiany w strukturze wielowarstw przejawiające się zmianami: intensywności, stosunków intensywności oraz szerokości linii dyfrakcyjnych pochodzących od poszczególnych płaszczyzn sieciowych. Szczególnie wyraźne są zmiany w uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej w zależności od ilości powtórzeń sekwencji Cu/Ni. Charakter tych zmian określony został na podstawie prostego kryterium polegającego na porównaniu stosunku intensywności linii dyfrakcyjnych pochodzących od płaszczyzn sieciowych (200) do intensywności dla płaszczyzn (111). Dla wzorca proszkowego wykonanego dla miedzi stosunek ten powinien wynosić 0,46. Graficznie zależność zmian orientacji ziaren w funkcji całkowitej grubości (lub liczby powtórzeń N) przedstawiono na rysunku 2. Zależność ta ma charakter zbliżony do liniowego i cechuje się zwiększeniem uprzywilejowanej orientacji
krystalograficznej (200) wraz ze zwiększaniem się grubości całkowitej wielowarstwy. Na kolejnym rysunku (Rys. 3) przedstawiono zmiany wielkości krystalitów (w odniesieniu do orientacji (200)) obliczone na podstawie zmian szerokości połówkowej odpowiednich linii dyfrakcyjnych.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie wielowarstw N×(2 nm Cu + 2 nm Ni). dla N = 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, 300, i 500; Co  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.1788965$  nm).

Rys. 3. Zmiany wielkości krystalitów (orientacja (200)) w funkcji ilości powtórzeń N okresu Λ dla wielowarstw Cu/Ni.

Liczba powtórzeń okresu A

100 150 200 250 300 350 400 450 500 550

Przedstawione wyniki badań rentgenostrukturalnych wielowarstw Cu/Ni dla zmiennej ilości powtórzeń okresu wielowarstwy Λ pozwalają na stwierdzenie różnic w mechanizmie wzrostu wielowarstw, wraz ze wzrostem ich grubości całkowitej. Zjawisko to przejawia się zwiększeniem wielkości ziaren o orientacji (200), prawdopodobnie kosztem ziaren o orientacji (111), co tłumaczy również zmiany w uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej.

50

- [1] M. Mulloy, E. Kolb, C. Dupas, M. Galtier, D. Renard, J.P. Renard, E. Velu, J. Magn. Magn. Mater., 148 (1995) 337.
- [2] Y. Su-Wei, Z. Jin, W. Hong-Zhi, D. Da-Wei, Acta Phys. -Chim. Sin., 19 (2003) 892.
- [3] M. Nayak, G.S. Lodha, R.V. Nandedkar, Bull. Mater. Sci., 29 (2006) 693.
- [4] M.S. Han, T.W. Kang, T.W. Kim, Applied Surface Science, 153 (1999) 35.
- [5] P.Eh. Hovsepian, W.-D. Münz, A. Medlock, G. Gregory, Surf. Coat. Technol., 133-134, (2000) 508.
- [6] A. Tokarz, Polish Journal of Applied Chemistry, XLIX, no. 4 (2005) 283.

# TOPOGRAFIA RENTGENOWSKA MONOKRYSZTAŁÓW GdCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> DOMIESZKOWANYCH 4% Nd

### <u>Edyta Wierzbicka</u><sup>1,2</sup>, Maria Lefeld-Sosnowska<sup>1</sup>, Andrzej Kłos<sup>2</sup>, Anna Pajączkowska<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681 Warszawa, <sup>2</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 00-919 Warszawa

Monokryształy GdCa<sub>4</sub>O(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> krystalizują w strukturze jednoskośnej, grupie przestrzennej Cm, są niecentrosymetryczne [1-4]. Charakteryzują się następującymi wartościami parametrów sieci: a = 0.80957 nm, b = 1.60186 nm, c = 0.35588 nm,  $\beta = 101.26^{\circ}$ .

Kryształy GdCOB dzięki swym unikalnym kombinacjom własności strukturalnych oraz spektroskopowych stają się wyśmienitymi kandydatami w zastosowaniach w optoelektronice. Wprowadzana domieszka daje możliwość realizacji akcji laserowej oraz generacji drugiej harmonicznej w tym samym krysztale. Do w/w. zastosowań wymagane są kryształy o małej ilości defektów (wysokiej jakości strukturalnej). Defekty sieci krystalicznej wprowadzją do sieci odkształcenia, które wpływają na zmianę własności optycznych.

Celem badań było ujawnienie i charakteryzacja defektów sieci krystalicznej w krysztale GdCOB otrzymanym metodą Czochralskiego domieszkowanego 4% at. Nd. Próbka została wycięta prostopadle do osi wzrostu **b** kryształu. Badanie defektów przeprowadzono metodą topografii rentgenowskiej translacyjnej Langa w transmisji i odbiciu.

Topogramy uzyskane dla próbki GdCOB 4% at. Nd przedstawiają szereg innych defektów niż w badanych wcześniej niedomieszkowanych kryształach GdCOB [4-7]. Ujawniono bardzo silny kontrast dyfrakcyjny pochodzący od prążków segregacyjnych w postaci białych lub czarnych koncentrycznych pierścieni otaczających rdzeń, gdzie pierścienie o małym okresie są modulowane przez prązki o dużym okresie (rysunek 1). Obszar rdzenia wolny jest od jakichkolwiek kontrastów pochodzących od wspomnianych prążków. Kontrasty te pochodzą prawdopodobnie od niejednorodnego rozłożenia atomów domieszki w sieci krystalicznej kryształu.

Obserwowane są kontrasty dyfrakcyjne charakterystyczne dla wydzieleń. Są one często umiejscowione w miejscach prążków segregacyjnych. Zaobserwowano dwa szeregi wydzieleń połączonych liniami dyslokacji.

Zaobserwowano również dwa rodzaje układów pętli dyslokacyjnych (rysunek 3b). Pierwszy układ składa się z koncentrycznych pętli generowanych przez mechanizm "prismatic punching" w polu naprężeń dookoła wydzielenia. Drugi tworzony jest przez działanie źródła Franka–Reada w przypadku jednostronnie zakotwiczonej dyslokacji, składający się z segmentów o charakterze krawędziowym oraz o śrubowej orientacji.

Bardzo długie, prostoliniowe dyslokacje (rysunek 2), charakterystyczne dla kryształów niedomieszkowanych nie są obserwowane w badanej próbce. Ujawnione zostały krótsze dyslokacje, nachylone do powierzchni kryształu (rysunek 3a). Mają one podobną naturę jak długie dyslokacje, tzn. wektor Burgersa wzdłuż osi **a** kryształu, kierunek linii jest w przybliżeniu wzdłuż przecięcia płaszczyzny (100) z powierzchnią kryształu. W związku z tym mają one silną składową krawędziową.



Rysunek 1. Topogram transmisyjny próbki GdCOB:4% at. Nd, refleks 400.



Rysunek 2. Topogram transmisyjny próbki GdCOB, refleks 400.



Rysunek 3. Fragment topogramu transmisyjnego próbki GdCOB:4% at. Nd, refleks a) 400, b) 003.

Praca naukowa jest częściowo finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2008 jako projekt badawczy nr N202 029 32/0780.

- [1] R. Norrestam, N. Nygren, J.O. Bovin, Chem. Mater. 4 (1992) 737-743.
- [2] A.B. Iliukhin, B.F. Dzhurinskii, Z. Nieorg. Khimii 38 (1993) 917–920.
- [3] G. Aka, A. Kahn-Harari, F. Mougel, D. Vivien, F. Salin, P. Coquelin, P. Colin, D. Pelenc, J.P. Damelet, J. Opt. Soc. Am. B 14, (1997) 2238.
- [4] M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, A. Pajączkowska, A. Kłos, J. Cryst. Growth 262 (2004) 388– 394.
- [5] M. Lefeld-Sosnowska, E. Olszyńska, W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, A. Pajączkowska, A. Kłos, J. Alloys and Comp. 382 (2004) 153–159.
- [6] W. Wierzchowski, K. Wieteska, W. Graeff, E. Wierzbicka, M. Lefeld-Sosnowska, J. Alloys and Comp. 401 (2005), 69–74.
- [7] E. Wierzbicka, A. Kłos, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska, Phys. Stat. Sol. (a) 203 (2006) 220– 226.

# TOPOGRAFIA RENTGENOWSKA MONOKRYSZTAŁÓW Ca<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>NdAlO<sub>4</sub>

### <u>Agnieszka Malinowska</u><sup>1,2</sup>, Maria Lefeld-Sosnowska<sup>3</sup>, Krzysztof Wieteska<sup>4</sup>, Wojciech Wierzchowski<sup>2</sup>, Walter Graeff<sup>5</sup> i Anna Pajączkowska<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
 <sup>2</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Wólczyńska 133, 00-919 Warszawa,
 <sup>3</sup>Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Warszawski, Hoża 69, 00-681 Warszawa,
 <sup>4</sup>Instytut Energii Atomowej, 05-400 Otwock-Świerk,
 <sup>5</sup>HASYLAB at DESY, Notkestr.85, 22603 Hamburg, Niemcy.

Materiały tlenkowe o wzorze ogólnym  $ABCO_4$  (gdzie A = Ca, Sr, Ba, B = La, Nd, Pr and C = Al, Ga) wzbudziły duże zainteresowanie ze względu na możliwość ich zastosowania jako monokrystaliczne podłoża dla warstw epitaksjalnych wysoko-temperaturowych nadprzewodników oraz jako elementy nowoczesnych przyrządów elektronicznych i optycznych. Pozwalają na to ich elektrochemiczne i termiczne właściwości oraz dobre dopasowanie sieciowe. Wykorzystanie na szeroką skalę tych pseudoperowskitów jest uzależnione od rozwiązania problemu powtarzalnej technologii otrzymywania wysokiej jakości monokryształów.

Jednym ze sposobów na modyfikowanie i uzyskanie właściwych parametrów sieciowych w tych związkach jest wybór odpowiednich proporcji A/A' i C/C' w procesie krystalizacji roztworów stałych typu  $A_xA'_{1-x}BCO_4$  oraz  $ABC_xC'_{1-x}O_4$  [1]. W pracy [2] pokazano liniowość parametrów sieciowych *a* i *c* dla całego zakresu stężenia x ( $0 \le x \le 1$ ) w roztworach stałych SrLaAlO<sub>4</sub>-CaLaAlO<sub>4</sub>, SrNdAlO<sub>4</sub>-CaNdAlO<sub>4</sub>, SrPrAlO<sub>4</sub>-CaPrAlO<sub>4</sub>, SrLaAlO<sub>4</sub>-SrLaGaO<sub>4</sub> and SrLaAlO<sub>4</sub>-SrLaFeO<sub>4</sub>.

Charakterystyka wybranych monokryształów z tej grupy została przedstawiona w publikacji [3]. Dodatkowo przeprowadzono badanie defektów sieci krystalicznej w monokryształach SrLaGaO<sub>4</sub> krystalizujących w różnych warunkach [4–5]. W bieżącej pracy prezentujemy wyniki takich badań dla monokryształu Ca<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>NdAlO<sub>4</sub> a ich korelacja z wynikami otrzymanymi dla materiałów o innym stężeniu x będzie przedmiotem kolejnej przygotowywanej pracy.

Monokryształ  $Ca_{0,5}Sr_{0,5}NdAlO_4$  otrzymano metodą Czochralskiego przez krystalizację w kierunku [100]. Badania defektów sieci (dla płytki wyciętej prostopadle do osi wzrostu) wykonano różnymi metodami topografii rentgenowskiej przy użyciu konwencjonalnego i synchrotronowego źródła promieniowania w transmisji i odbiciu. Odbiciowe topografie synchrotronowe w wiązce białej były także wykonywane przez naświetlanie poprzez cienką siateczkę o odległości drucików 0,7 mm.

Na wszystkich topogramach zaobserwowano kontrast dyfrakcyjny w postaci koncentrycznych okręgów związany z pasmami segregacyjnymi (rys. 1). Pasma te spowodowane są fluktuacjami termicznymi w roztopie podczas wzrostu kryształu i odzwierciedlają periodyczne zmiany parametru sieci wywołane niejednorodnym składem chemicznym kryształu. Silne dalekozasięgowe odkształcenia sieci związane z występowaniem tego rodzaju niejednorodności struktury kryształu zostały bardzo dobrze ujawnione przez wygięcia "cieni" drucików na odbiciowym topogramie synchrotronowym wykonanym przez siateczkę (rys. 1b) [6, 7]. Odkształcenia związane

ze zmianami parametru sieci są ujawniane również za pomocą transmisyjnej topografii przekrojowej jako periodyczne "wygięcie" topogramu (rys. 1c).

Oprócz prążków segregacyjnych na topogramach odbiciowych w wiązce białej zaobserwowano dwa rodzaje kontrastów dyfrakcyjnych związanych z indywidualnymi defektami. Pierwszy z nich odpowiada prawdopodobnie wydzieleniom, zaś drugi może być związany z obrazami ujść linii dyslokacyjnych, jednak muszą to potwierdzić dalsze badania.



### Podziękowania

Autorzy składają serdeczne podziękowania Panu Jerzemu Bondziulowi za pomoc techniczną i obróbkę fotograficzną zdjęć.

Praca naukowa jest częściowo finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2008 jako projekt badawczy nr N202 011 32/0609.

- A. Novoselov, G. Zimina, A. Filaretov, O. Shlyakhtin, L. Komissarova, A. Pajaczkowska, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1789.
- [2] A. Novoselov, G. Zimina, L. Komissarova, A. Pajaczkowska, J. Crystal Growth 287 (2006) 305.
- [3] A. Pajączkowska, A. Gloubokov, Progress in Crystal Growth and Characterisation, 36 (1998) 123.
- [4] A. Malinowska, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska and A. Kłos, J. Cystal Growth 290 (2006), 149.
- [5] W.Wieteska, W. Wierzchowski, W. Graeff, M. Lefeld-Sosnowska, A. Pajączkowska, E. Wierzbicka and A. Malinowska, *J. Alloys and Comp.* **401** (2005) 75.
- [6] A. R. Lang, A. P. Makepeace, J. Synchrotron Radiat. 3 (1996) 313.
- [7] A. R. Lang, A. P. Makepeace, J. Phys. D: Appl. Phys. 32 (1999) A97.

## Na<sub>2</sub>TiOGeO<sub>4</sub>: CRYSTAL STRUCTURE STABILITY AT LOW TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE

<u>A. Waśkowska</u><sup>a</sup>\*, L. Gerward<sup>b</sup>, J. Staun Olsen<sup>c</sup>, A. Sieradzki<sup>d</sup>, W. Morgenroth<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, PL-50 422 Wrocław, Poland

<sup>b</sup> Department of Physics, Technical University of Denmark, DK-2800 Lyngby, Denmark <sup>c</sup> Niels Bohr Institute, Oersted Laboratory, University of Copenhagen, DK-2100 Copenhagen,

<sup>d</sup> Institute of Physics, Wrocław University of Technology,

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, PL 50-370 Wrocław, Poland

<sup>e</sup> Department of Chemistry, Aarhus University, DK- 8000 Aarhus C, Denmark, c/o Desy/Hasylab, D-22603 Hamburg, Germany

 $Na_2TiOGeO_4$  (NTGO) belongs to the class of materials of the general formula  $A_2TiMO_5$  (A=Li, Na; and M= Si, Ge) named *natisites* after the mineral  $Na_2TiSiO_5$  - important in geophysical science. The isostructural germanates exhibit interesting physical properties such as ionic conductivity and structural phase transition of ferroelastic nature. Ferroelastics are currently the subject of various studies, because they can be widely used in acousto-optic and acousto-electric devices. It is thus essential, for both basic research and technological aspects of design and fabrication, to define the thermodynamic conditions generating elastic instabilities occurring in these materials.

The present work deals with these questions by carrying out the detailed measurements of the unit-cell distortion in the temperature range 120–300 K for a single crystal, taking advantage of the high intensity and inherent good collimation of synchrotron radiation. Crystal-structure at room temperature and 120 K have been analyzed using data from a conventional X-ray source. High-pressure structural studies, based on energy-dispersive powder X-ray diffraction (EDXRD), have been performed using a diamond anvil cell and synchrotron radiation.

The properties of NTGO are related to its crystal structure, which at room temperature is tetragonal with space group P4/nmm, and a = 6.648(1), c = 5.153(1) Å.



The structure is built of polyhedral layers of TiO<sub>5</sub> square pyramids sharing corners with MO<sub>4</sub> tetrahedra (Fig. 1). The polyhedral layers, forming open framework, alternate with layers of Na<sup>+</sup> ions. Single crystal structures determined at room temperature and 120 K, suggest that {110} micro domains developing below  $T_c = 278$  K entail a tetragonal-to-orthorhombic symmetry change to *Pmmn*. The mechanism is attributed to a shortening of the O–O distances between the polyhedral layers, and to minor shifts of Ti and the correlated O-atoms along the *c*-axis.

Antiparallel alignment of the short apical titanyl bond in adjacent rows of the polyhedral layer gives rise to spontaneous strain [1]. The non-zero strain components in the orthogonal system are:  $\varepsilon_l = (a - a_o)/a_o$ ,  $\varepsilon_2 = (b - b_o)/b_o$  and  $\varepsilon_3 = (c - c_o)/c_o$ , where subscript

zero implies values in the absence of the phase transition. As far as the crystal preserves tetragonal symmetry, the components  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$  should be identical even though the cell contracts.



In the present crystal, the temperature dependence of  $\mathcal{E}_1$ and  $\varepsilon_2$ (Fig. 2a) indicates orthorhombic distortion, a. The evolution of  $(\Delta \varepsilon_s)^2$  vs.  $|T_c - T|$ , shown in Fig. 2b, was calculated from a leastsquares fit of the  $\varepsilon_1$  and  $\varepsilon_2$  variation. This relashionship suggests that in the lowtemperature region the spontaneous strain  $\Delta \varepsilon_s \propto A/T_c - T/\beta$ , where the critical exponent  $\beta \approx 0.5$ , and  $(\Delta \varepsilon_s)^2$  varies almost linearly, thus may be considered as an order parameter Q in terms of the Landau theory. Na2TiOGeO4 can therefore be classified as 'proper' ferroelastic with the strain spontaneous developing continuously below  $T_c \approx 278$  K.

A pressure -induced phase transition takes place at  $P_c \approx 12.5$  GPa, presumably to an orthorhombic structure. The pressure effect on the transition temperature is given by $\Delta T_c/\Delta P \approx 1.76$  K/GPa. A high-pressure compression curve is described by the Birch-Murnaghan equation of state:  $P = \frac{3}{2}B_0(x^{-7/3} - x^{-5/3})[1 - \frac{3}{4}(4 - B_0)(x^{-2/3} - 1)],$ 

where  $x = V/V_0$ , V is the volume at pressure P, and  $V_0$  is the volume at zero pressure,  $B_0$  is the bulk modulus =89(2) GPa and  $B_0$ 

its pressure derivative = 4.0, both parameters evaluated at zero pressure. Numerical values of  $B_0$  and  $B_0'$  were obtained from a non-linear least-squares fit of Equation to the experimental pressure-volume data points.

An important issue that remains to be verified is, whether the orthorhombic high-pressure phase is the same as the temperature induced, also orthorhombic phase.



### References

- [1] E.K.H. Salje *Phase Transitions in Ferroelastics and Co-eleasyic Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge 1999.
- [2] S.A.T. Redfren, E.K.H. Salje, J. Phys. C: Solid State Phys. 20 3618 (1987).

# INFLUENCE OF SYNTHESIS METHOD ON MORPHOLOGY AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF Y<sub>3</sub>TaO<sub>7</sub>: Er

## Adam Walasek<sup>a</sup>, Eugeniusz Zych<sup>a</sup>, An Liqiong<sup>b</sup>, Shiwei Wang<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław
14. F. Joliot Curie Str., 50-383 Wrocław, Poland
<sup>b</sup>Shanghai Institute of Ceramics, CAS,
1295 Dingxi Road, 200050 Shanghai, PR of China

Classical synthesis of  $Y_3TaO_7$  is based on a solid state reaction between the constituent oxides and is typically performed at 1600°C for 40 hours or 1400°C for two weeks.  $Y_3TaO_7$  seemed to us to be a very attractive host to get an effective up-conversion luminescence (UCL), when appropriately doped. UCL is a very demanding process. Two or more low-energy excitation photons must be combined into one emitted photon, what allows to get emission of higher energy than excitation radiation. We developed a synthesis procedure of  $M_3TaO_7$ :Er (M=Y, Lu), which is based on Pechini technique. Precursor achieved through that route are heated at temperature of 1000°C for 5 hours with or without the aid of a flux (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). It allows to obtain pure product with both micro- and nanosized crystallites. We prepared powders with Er concentration varying between 0.1-25%.

Upon excitation powders with 378 nm light luminescence spectra consist of two bands located at about 550 and 660 nm. Red emission band do not surpasses the green one and emission colors varies in different shades of green. Up-converted luminescence upon irradiation with 980 nm diode laser consists of similar two bands. Their intensities ratio varies with the dopant content significantly, however. For the microsized phosphor the emitted light changes from bluish green for 0.1% to orange for 15% and for 25% it becomes yellowish green. For nanosized phosphor UCL emission color alters from green for low contents of Er to yellowish green for high concentrations of the dopant. Our research proved that it is possible to adjust the up-converted luminescence color at the investigated materials both varying Er concentration and their crystallites size.

# WPŁYW STRUKTURY NA WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE BaHfO3:Eu

### Anna Dobrowolska, Eugeniusz Zych

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

Potrzeba podniesienia jakości i bezpieczeństwa obrazowania medycznego jest siłą napędową poszukiwań nowych scyntylatorów rentgenowskich. Znajdują one także zastosowania w obrazowaniu przemysłowym, co dodatkowo zwiększa zainteresowanie tą grupą materiałów. Scyntylatory rentgenowskie muszą spełniać kilka zasadniczych warunków. Aby efektywnie absorbowały promieniowanie X muszą charakteryzować się dużą gęstością w praktyce nie mniejszą niż około 7 g/cm<sup>3</sup>. Ponadto wymaga się od nich wysokiej wydajności radioluminescencji, aby dawka koniecznego promieniowania dla pacjenta mogła być jak najnizsza.

Ostatnio naszą uwagę zwrócił związek o wzorze BaHfO<sub>3</sub>, który ze względu na to, że w jego składzie są dwa pierwiastki ciężkie, Ba i Hf, charakteryzuje się wysokim współczynnikiem absorpcji dla promieniowania jonizującego. Z tego względu uznaliśmy, że związek ten może być ciekawa matrycą dla aktywatorów potencjalnie zdolnych do wydajnej emisji światła w zakresie widzialnym widma, które może być efektywnie rejestrowane urządzeniami elektronicznymi - fotodiodą, fotopowielaczem, kamera CCD. Jon  $Ba^{2+}$  w BaHfO<sub>3</sub> charakteryzuje się iealnie centrosymetrycznym otoczeniem atomów tlenu w jego pierwszej strefie koordynacyjnej. Powoduje to, że otoczenie aktywatora, który w sieci krystalicznej podstawiałby właśnie jon Ba<sup>2+</sup> także znajdzie się w otoczeniu centrosymetrycznym. Sytuacja taka oznacza, że w przypadku jonów lantanowców dozwolone sa tzw. przejścia dipola magnetycznego ze sztywna regułą wyboru:  $\Delta J=0,\pm 1$  (bez przejść 0-0). W luminescencji przejścia te zwykle charakteryzują się dłuższymi czasami zaniku, a spektralna dystrybucja emisji także jest dalece różna od tej w materiałach, dla których także przejścia dipola elektrycznego stają Tak więc materiał ten, domieszkowany na przykład jonami Eu<sup>3</sup> sie dozwolone. wydawał się także ciekawym ze względu na możliwość przeprowadzenia ciekawych badań spektroskopowych.

Korzystając z techniki ceramicznej otrzymaliśmy proszki BaHfO<sub>3</sub>:Eu przez wygrzewanie mieszaniny BaCO<sub>3</sub> i HfO<sub>2</sub> w 1400 °C przez 5 godzin. Zmierzone czasy zaniku luminescencji Eu<sup>3+</sup>, zgodnie z naszymi oczekiwaniami, okazały się wyraźnie dłuższe niż w przypadku typowych przejść dipola elektrycznego dla jonów Eu<sup>3+</sup>. Widma emisji i wzbudzenia pokazuje Rys. 1. W widmie wzbudzenia luminescencji struktury of przejść f $\rightarrow$ f są bardzo słabe. Emisja osiąga maksymalną intensywność dla



przejść  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ , co potwierdza wysoką symetrię otoczenia jonu Eu<sup>3+</sup>. Relatywnie silne są też przejścia z poziomu  ${}^{5}D_{1}$  przy 573 nm, co jest zachowaiem dość nietypowym dla jonu Eu<sup>3+</sup>.

Rys. 1. Widma emisji i wzbudzenia proszku BaHfO<sub>3</sub>:Eu.

151

# SIZE DEPENDENCE SPECTROSCOPY OF Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> POWDERS

### Marcin Wójtowicz, Eugeniusz Zych

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

Quantum confinement (QC) effect can be responsible for changes in optical properties for nanocrystalline materials. This phenomenon is responsible for enlargement of the distance between conduction and valence band as the crystallite size decreases. QC is quite easily observed and well described in literature for semiconductors. It causes shift of emission and absorbtion bands towards shorter wavelengths. Such an effect can also occur for nanocrystalline insulators. However there are some controverses in up to date reported results. Many reaserchers doubt if it can occur for sizes larger than 2-3 nm in insulators.

We reported on  $Lu_2O_3$  materials with different crystallite sizes: 6, 50 and 150 nm. We reveal profound size dependence of spectroscopic properties, especially in emission spectra. For larger crystallites, 50 and 150 nm, there are seen additional emissions which do not exist for specimen of 6 nm. Emission spectra excited with 205 nm photons for two samples with largest crystallites (50 and 150 nm) show emission band localized at 250-260 nm and 317 nm. The first one is ascribed to free electron and hole recombination. The second one needs furthere investigation as now its origine is unclear for us. Emission band seen for all samples has maximum localized at 450 nm and cover broad range of wavelengths from 320 to 550 nm. The broad band is a superposition of two or more different components. This band probably origins from defects in materials. Differences are also seen in excitation spectras. For 6 nm specimen very strong excitation bands at 240 nm and 280 nm are seen. Intensity of these bands significantly and systematicly decreases for larger crystallites. For samples with average size of crystallites 50 nm and 150 nm a componet connected with a fundamental absorption band located at 210 nm becomes systematicly stronger (going from 50 nm to 150 nm). In excitation spectra for these samples a narrow, sharp structure around 213 nm is seen wich is propably connected with formation of free excitons (FEs). This peak intensity increases with increasing average size of crystallites. Also its position moves towards longer wavelengths by about 0.3 nm. Increase of intensity of the 213 nm line signifies of rising population of FEs and its position change tells us about higher stability of FE in larger crystallites.



As seen in Figure 1 excitation and reflection spectra do not show displacement of fundamental absorption band towards higher energies for the sample with smallest crystallites. Thus we do not find any signs of quantum confinement. However, such an effect can occur for still lower size of crystallites than 6 nm.

Fig. 1. Reflection spectra of the 6, 50, 150 nm specimens in the range of the fundamental absorption around 210 nm.

## KRYSTALICZNA STRUKTURA KAMIENIA NAZĘBNEGO (DENTAL CALCULUS)

### Czesław August<sup>1</sup>, Natalia Stawińska<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego <sup>2</sup>Katedra Periodontologii Akademii Medycznej we Wrocławiu <u>august@ing.uni.wroc.pl</u>, nstawin@wp.pl

Płytka nazębna i krystalizujący na jej bazie kamień nazębny są pierwotnymi czynnikami etiologicznymi chorób przyzębia. Kamień nazębny podtrzymuje stan zapalny brzegu dziąsła, drażniąc go mechanicznie. Szczególnie trudno wykrywalny kamień poddziąsłowy wywołuje w niej ogniska martwicze, odleżyny i owrzodzenia. Odkładające się na złogach kamienia kolejne warstwy płytki nazębnej wywierają w dalszym ciągu działania zapaleniotwórcze na tkanki miękkie. Badania fazowe dowodzą, że materia płytki nazębnej jest zróżnicowana, najczęściej kilkuskładnikowa, a skład substancji krystalicznych jest cechą osobniczą pacjenta.

W celu zidentyfikowania składników budujących płytkę nazębną zgromadzoną w Ambulatorium Zakładu Periodontologii Akademii Medycznej we Wrocławiu, zastosowano analizę dyfrakcyjną rentgenowską proszkową, uzupełnioną badaniami w mikroskopie polaryzacyjnym. Zanalizowano 19 próbek płytki nazębnej o masie około 10 g każda. Analizowano próbki rozdrobnione w mozdzierzu agatowym, dbając o niezaburzenie struktury w czasie rozdrabniania (rozcierano na mokro w etylenie). Preparaty do analizy dyfrakcyjnej umieszczono na zmatowionej powierzchni płytki szklanej. Analizy wykonano na dyfraktometrze proszkowym SIEMENS D 5005. używając lampy kobaltowej i filtra Fe. Warunki pomiarów: prąd 40kV, 25mA, krok 0,04°, czas zliczeń 1sec.

Obserwacje mikroskopowe wykazały, że płytka nazębna występuje w formie drobnokrystalicznych agregatów, w których pojedyncze kryształy są niewidoczne w mikroskopie ortoskopowym (powiększenie 50 X) (Fig.1A). Natomiast w mikroskopie polaryzacyjnym płytka nazębna ujawnia się jako agregat złożony z wydłużonych słupków, miejscami zrośniętych w agregaty płytkowe (Fig.1B).

Analizy proszkowe RTG wykazały, że w skład płytki nazębnej wchodzi kilka faz krystalicznych z grupy fosforanów oraz co najmniej jedna substancja amorficzna (Fig.2). Na dyfraktogramach rentgenowskich ujawniły się refleksy od płaszczyzn sieciowych należących do następujących faz mineralnych: whitlockitu  $[Ca_3(PO_4)_2]$ , brushytu  $[CaPO_3(OH) \ 2H_2O]$  i hydroksyapatytu  $[Ca_5PO_4)_3(OH,Cl, F) \ 2H_2O]$ . Dodatkowo, w niektórych próbkach stwierdzono obecność substancji amorficznej.

Wśród zanalizowanych próbek płytki nazębnej zróżnicowanie polegające na obecności bądź braku brushytu - niskowapniowej postaci fosforanu uwodnionego. W niektórych próbkach pojawiła się faza amorficzna (Fig. 2). Zauważono,że płytki nazębne mogą zawierać trzy różne zespoły mineralne:

- whitlockit-hydroksyapatyt

- whitlockit-hydroksyapatyt-brushyt

- whitlockit - hydroksyapatyt - brushyt - substancja amorficzna.

Poznanie struktury kamienia nad i poddziąsłowego oraz różnic osobniczych w ich składzie ma istotne implikacje kliniczne. Może stanowić punkt wyjścia do

opracowania metody wykrywania kamienia poddziąslowego i skuteczniejszego usuwania go, co jest niezbędnym warunkiem skutecznego postępowania leczniczego.



A B

Fig. 1. Mikrofotografie płytki nazębnej. A. Drobnokrystaliczne agregaty (podziałka skali -1mm). B. Pręcikowe kryształy hydroksyapatytu. Obraz w świetle spolaryzowanym, przy skrzyżowanych nikolach (skala – 1mm).



Fig. 2. Dyfraktogramy proszkowe płytki nazębnej. Oznaczenia: B - brushyt, Wh – whitlockit, Hap – hydroksyapatyt.

## SOLID-STATE ASSEMBLIES OF CALIX[4]ARENE DIPHOSPHATE WITH BIORELEVANT MOLECULES

### Oksana Danylyuk<sup>1</sup>, Kinga Suwinska<sup>1</sup>, Adina N. Lazar<sup>2</sup>, Anthony W. Coleman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physical Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland, <sup>2</sup>Institut de Biologie et Chimie des Proteines, 7 passage du Vercors, Lyon 69367, France

Calix[4]arene diphosphate is a water-soluble calix[4]arene derivative with two polar functions on the lower rim. The presence of anionic groups and hydrophobic cavity coupling with hydrogen bonding capability makes this anionic calixarene complementary, in the sense of supramolecular chemistry, to many biorelevant molecules. The investigation of the interactions between water-soluble calixarenes and ammonium functions present in biomolecules is crucial for the understanding of the mechanisms of biological activity of the calixarenes, for the developing new biomaterials, selective sensors and smart drug delivery systems on the base of watersoluble calixarenes. The solid-state structures of water-soluble calix[4]arene diphosphate with organic amine cadaverine (1,5-pentanediamine), amino acid lysine and drug pilocarpine will be presented. In all structures guest molecules are complexed outside the macrocyclic cavity of the host due to the self-inclusion of the two calixarenes forming a dimeric unit. The complexation is mainly guided by a wide number of hydrogen bonds formed between the ammonium groups of guests and anionic functions of calix[4]arene.

# MECHANISMS FOR GAS TRANSPORT & STORAGE IN *t*-BUTYL CALIX[4]ARENE CRYSTALS

### <u>Charl G. Marais</u>, Jan-André Gertenbach, Catharine Esterhuysen and Leonard J. Barbour

Department of Chemistry, University of Stellenbosch, Private Bag X1, Matieland, 7602, South Africa. E-mail: charl@sun.ac.za

Porous solids have attracted widespread attention owing to their unusual physicochemical properties [1] and are of particular economic interest with regard to their potential applications in gas storage [2], separation and sensing [3]. Since the availability of pure gas is important for industrial manufacturing procedures, new methods should be devised for the effective separation of gaseous mixtures and the safe storage of purified gas.

To gain greater insight into solid-gas interactions and solid-state dynamics, an investigation of gas transport and storage mechanisms in *t*-butylcalix[4]arene was conducted using several different gases (carbon dioxide, carbonyl sulfide and acetylene) by employing standard crystallographic and computational molecular force field techniques. Furthermore, X-ray structural studies have also been undertaken in order to identify the active sites within the guest-accessible voids. Results from computational calculations were used to predict mechanisms for gas transport and storage within the solid state, and these findings are correlated with the crystallographic and sorption data.

# DEFORMACJA DIMERÓW KWASU DICHLOROOCTOWEGO POD WPŁYWEM CIŚNIENIA

### Roman Gajda, Andrzej Katrusiak

Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań e-mail: katran@amu.edu.pl

Wpływ cisnienia na położenie atomów wodoru w wiązaniach wodorowych OH---O przebadano dla kwasu dichlorooctowego. Kwas dichlorooctowy (DCAA) to organiczny, bezwonny, płynny warunkach prosty kwas W normalnych. Wykorzystywany dla celów farmaceutycznych, jest również produktem ubocznym dezynfekcji. DCAA ulega szybkiej absorpcji po spożyciu, jest szybko metabolizowany do glikoszczawianiu oraz szczawianu i wydalany. Może być używany jako lek między innymi przy leczeniu chorób związanych z niewydolnością mitochondriów, jednak towarzyszą mu skutki uboczne, np. neuropatia. Ponadto w zależności od dawki jest kancerogenny. Najnowsze badania wskazują jednak, że kwas dichlorooctowy skutecznie niszczy komórki rakowe w hodowli i nowotwory u myszy.

Kwas dichlorooctowy został wykrystalizowany w komorze wysokocisnieniowej (patrz rys. 1) [1], w ciśnieniach 0.1, 0.7, 0.9 oraz 1.4 GPa. Pomiary dyfraktometryczne przeprowadzono w temperaturze pokojowej. We wszystkich wymienionych ciśnieniach kryształ posiadał symetrię grupy przestrzennej  $P2_1/n$ . W komórce elementarnej 2 cząsteczki kwasu łączą się ze sobą poprzez wiązania wodorowe tworząc charakterystyczne dla kwasów karboksylowych dimery. Równiez obecnośc atomów chloru nie pozostaje bez wplywu na agregacje cząsteczek, gdyz wystepują międzycząsteczkowe oddziaływania typu halogen…halogen o długości rzędu 3.4 Å, łączące cząsteczki DCAA w jednowymiarowe taśmy.

Wzrost ciśnienia nie powoduje w przypadku DCAA w badanym zakresie przemiany fazowej, jest jednak powodem deformacji dimerów. Różnica w długości wiązań C–O(H) oraz C=O wskazuje, że atomy wodoru są uporządkowane w wiązaniach wodorowych. Wraz ze wzrostem ciśnienia wzrasta również wartość parametru charakteryzującego wzajemne przesunięcie cząsteczek tworzących dimer. Czynniki takie jak skrócenie wiązań (czyli obniżenie bariery potencjału) i przesunięcie cząsteczek w dimerach (porządkujące atomy wodoru) kompensują się wzajemnie.



**Rys. 1.** Widok wnętrza komory wysokociśnieniowej z rosnącym kryształem kwasu dichlorooctowego (warunki izochoryczne), w lewym dolnym rogu widoczny rubin służący do wyznaczenie ciśnienia.

Literatura [1] Merril, L. & Bassett, W. A. (1974). *Rev. Sci. Instrum.* **45**, 290-294.

SESJA PLAKATOWA - B POSTER SESSION - B

## TRI-TERT-BUTOKSYSILANOTIOLANOWE KOMPLEKSY CYNKU(II) I KOBALTU(II) Z IMIDAZOLEM

### Anna Dołęga, Agnieszka Pladzyk, Katarzyna Baranowska

Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk email: apladzyk@chem.pg.gda.pl

Od wielu lat nie słabnie zainteresowanie możliwością odtworzenia centrów aktywnych enzymów przy pomocy kompleksów metali z ligandami siarkowymi i azotowymi [1]. Ze względu na powszechność występowania cynku w układach biologicznych, kompleksy tego metalu są wyjątkowo intensywnie badane. W związku z podobieństwem chemii związków koordynacyjnych Zn(II) i Co(II), badania są prowadzone również dla odpowiednich kompleksów kobaltu(II) [2].

Kompleksy  $[M{SSi(OBu^t)_3}_2(C_3H_4N_2)]$ ·MeOH, gdzie M = Zn, Co, zostały otrzymane w reakcjach:

 $CoCl_{2} + 2 (Bu'O)_{3}SiSH + 4 C_{3}H_{4}N_{2} \xrightarrow{MeOH} [Co{SSi(OBu')_{3}}_{2}(C_{3}H_{4}N_{2})] \cdot MeOH + 2 C_{3}H_{4}N_{2}HCl \\ Zn(acac)2 + 2 (Bu'O)_{3}SiSH + 2 C_{3}H_{4}N_{2} \xrightarrow{MeOH} [Zn{SSi(OBu')_{3}}_{2}(C_{3}H_{4}N_{2})] \cdot MeOH + 2 acacH$ 

W obu związkach rdzeń cząsteczki ma postać  $MN_2S_2$  (Rys. 1), gdzie metal jest koordynowany przez dwie reszty silanotiolanowe oraz przez dwie reszty imidazolu. W strukturę obu kryształów wbudowuje się cząsteczka rozpuszczalnika - metanolu, która tworzy wiązania wodorowe typu N–H····O i N–H····S.

Bezbarwne kryształy Zn{SSi(OBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub> (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]·MeOH (I) krystalizują w



 $PBu^{t}_{3}_{2}$  (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]·MeOH (I) krystalizują w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/c o parametrach *a* = 19.0469(3), *b* = 16.3728(3), *c* = 30.7512(7), β = 115.801(2) Natomiast [Co{SSi(OBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]·MeOH (II) krystalizują w grupie przestrzennej P–1 układu trójskośnego o parametrach *a* = 9.1476(4) Å, *b* = 15.2451(10) Å, *c* = 16.3373(10) Å, α = 102.079(5), β = 90.748(4), γ = 100.257(5). Struktury udokładniono do wskaźnika rozbieżności R<sub>1</sub>= 0.0369 (I) oraz R<sub>1</sub>= 0.0549 (II) (I>2σ(I)).

Rys.1 M{SSi(OBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)]·MeOH, gdzie M = Zn (I), Co (II) (*na rysunku pominięto atomy H grup Bu*<sup>t</sup>)

Badania finansowane przez Komitet Badań Naukowych z grantu nr 3 T09A 12028 oraz BW T. 107 038

### Literatura

[1] R.C.Willis Modern Drug Discovery (2002) 28-34.

[2] Kimblin, C., Bridgewater, B. M., Churchill, D. G., Hascall, T. & Parkin, G. Inorg. Chem. 39 (2000) 4240-4243.

### STRUKTURA KRYSTALICZNA POCHODNYCH TYROZYNY

### Iwona Bryndal, Tadeusz Lis

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

Tyrozyna jest jednym z dwudziestu aminokwasów stanowiącym składnik budulcowy enzymów i białek. Syntezę peptydów przeprowadza się na aminokwasach z zablokowanymi grupami funkcyjnymi. Do blokowania N-końca aminokwasu najczęściej stosuje się grupę *tert*-butoksylowa (Boc) fluorenylo-9lub metoksykarbonylową (Fmoc). karboksylowa Grupe blokuje sie poprzez przeprowadzenie aminokwasu w ester używając jednej z grup blokujących: metylowej (Me), etylowej (Et), itp. [1-2]. Standardowa procedura syntezy pochodnych tyrozyny prowadziła do otrzymania ich w formie bezpostaciowego proszku. W wyniku prób krystalizacji z różnych rozpuszczalników, jak również wprowadzenia niewielkich zmian w procesie syntezy udało uzyskać się niektóre z nich w postaci monokryształów.

W komunikacie zostaną przedstawione wyniki badań krystalograficznych trzech połączeń tyrozyny: monohydrat chlorowodorku estru metylowego L-tyrozyny (**I**), solwat metanolowy chlorowodorku estru metylowego L-tyrozyny (**II**) [3], hemisolwat dioksanowy *tert*-butoksykarbonylo-L-tyrozyny (**III**) (Rys. 1).



**Rys. 1.** Struktura molekularna związku **III**. Liniami przerywanymi oznaczono międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu N-H...O i O-H...O.

- [1] Chan, W. C. & White, P. D. Fmoc Solid Phase Peptide Synthesis: A Practical Approach, edited by Chan, W. C. & White, P. D., p. 41-76. New York (2000): Oxford University Press.
- [2] J. T. Wróbel. Preparatyka i elementy syntezy organicznej. Warszawa (1983): PWN.
- [3] I. Bryndal, M. Jaremko, Ł. Jaremko, T. Lis, Acta Cryst., C62 (2006) o111.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA I UPAKOWANIE ETERÓW DITIRAZYLOWYCH

### Michał P. Błaszczyk, Marek L. Główka

### Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Etery ditriazylowe są związkami jak dotąd nie poznanymi, zarówno pod względem reaktywności jak i pod kątem strukturalnym. Przypuszcza się że mogą mieć duże znaczenie w reakcjach formowania się wiązania peptydowego [1 - 2]. W związku z tym dokonano rentgenowskiej analizy strukturalnej czterech pochodnych eterów ditriazylowych (Rys. 1)



 $X = -Me, -Bz, -Ph, -CH_2CF_3$ 

W strukturach krystalicznych obecnych jest wiele słabych oddziaływań wodorowych typu: C–H···O, C–H···C<sub>(arom)</sub>, C–H···F, C–H··· $\pi$ , które determinują sposób upakowania poszczególnych eterów.

Została również przeprowadzona analiza sprzężeń wolnych par elektronowych tlenu eterowego z układami aromatycznymi.

- [1] Kaminski Z.J., Tetrahedron Lett., 1985, 26, 2901.
- [2] Kaminski Z.J., Synthesis, 1987, **917**.
- [3] Kaminski Z. J., Kolesinska B., Kolesinska J., Sabatino G., Chelli M., Rovero P., Blaszczyk M., Glowka M. L. and Papini A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16912.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA ZASADY SCHIFFA NA BAZIE 4-AMINO-1,2,4-TRIAZOLU I 5-BROMO-3-NITROBENZALDEHYDU SALICYLOWEGO

### Maciej Barys, Zbigniew Ciunik

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie14, 50-383 Wrocław.

Zasady Schiffa z udziałem triazoli mają interesujące właściwości chemiczne i farmakologiczne. Jako ligandy w związkach koordynacyjnych metali powodują ciekawe usieciowanie cząsteczek w kryształach, np. tworzenie struktur zawierających wielkie luki [1]. Z punktu widzenia farmakologicznego niektóre zasady posiadają właściwości przeciwzapalne, przeciwgrzybicze lub przeciwbakteryjne [2-5].

Ostatnio podjęliśmy badania zasad Schiffa otrzymanych z 4-amino-1,2,4triazolu i różnych pochodnych benzaldehydu [1,6,7]. Spodziewamy się, że zróżnicowanie grup funkcyjnych w części aldehydowej może sprzyjać pojawieniu się interesujących właściwości chemicznych, fizycznych i biologicznych.

Obecnie przedstawiamy strukturę krystaliczną zasady Schiffa otrzymanej w wyniku reakcji 4-amino-1,2,4-triazolu z 5-bromo-3-nitrobenzaldehydem salicylowym w roztworze acetonitrylu. Strukturę molekularną tego związku przedstawiono na rys. 1. Podobnie jak w większości zbadanych przez nas kryształach, cząsteczka zasady jest prawie płaska. Konformacja ta ma duży wpływ na strukturę kryształu. Dzięki sieci wiązań wodorowych O–H<sup>...</sup>N i O–H<sup>...</sup>O oraz słabym oddziaływaniom C–H<sup>...</sup>N i C–H<sup>...</sup>O cząsteczki układaja się współpłaszczyznowo jak to przedstawiono na rys. 2.

Prezentowany związek krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie  $P2_1/n$ , parametry komórki elementarnej: a = 4,157(2), b = 26,016(3), c = 10,038(2) Å,  $\beta = 91,78(2)$  °, Z = 4, V = 1085,2(2) Å<sup>3</sup>.



Rys. 1. Struktura cząsteczki wraz z przyjętą numeracją atomów.

Rys. 2. Upakowanie w krysztale wzdłuż osi a.

- 1. Drabent K., Ciunik Z., Chmielewski P.J., Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 1548.
- 2. Awad A. Abel-Rahman, Bakite E., J. Chem. Technol. Biotechnol., 51 (1991) 483.
- 3. Weiss N., Bahajaj A., Elsherbini E., J. Heterocycl. Chem., 23 (1986) 1451.
- 4. Mazza M., Montanari L., Pavanetto F., Farmaco. Ed. Sco., 31 (1976) 334.
- 5. Gupta A.K., Bhargava K.P., *Pharmazie*, **33** (1978) 430.
- 6. Ciunik Z., Drabent K., Szterenberg L., J. Mol. Struct., 641 (2002) 175.
- 7. Ciunik Z., Drabent K., Pol. J. Chem., 75 (2002) 1475.

# MONITORING CHANGES IN CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES DURING AN INTRAMOLECULAR PHOTOCHEMICAL REACTION

# Julia Bakowicz<sup>1</sup>, Ilona Turowska-Tyrk<sup>1</sup> and John R. Scheffer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland, <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of British Columbia, 2036 Main Mall, Vancouver, British Columbia, Canada V6T 1Z1

Photochemical reactions in crystals are an object of our interest. We monitor structural changes taking place in crystals during "reactant single crystal  $\rightarrow$  product single crystal" transformations by means of X-ray structure analysis, especially changes in a reaction centre and variations in orientation of molecules.

In this poster the results of monitoring the following intramolecular photochemical reaction (the Yang photocyclization) will be presented:



Such studies demand determination of structures of the pure reactant, the pure product and many partly reacted crystals (Fig 1).



Fig. 1. ORTEP view of (a) the reactant molecule in the unreacted crystal, (b) the reactant molecule (filled bonds) superimposed on the product molecule (empty bonds) in the partially reacted crystal containing 28.6% of the product and (c) the product molecule in the crystal after the photoreaction.

There are statistically significant differences between structures of crystals containing different amounts of the product. The analysis of variations in the cell constants, geometry of the reaction centre and behavior of molecules during the studied Yang photocyclization, together with a comparison of the results with data for other intra- [1-3] and intermolecular [4-8] reactions, will be presented.

### Literature

- [1] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, J. R. Scheffer, S. Chen, Acta Cryst. B., 62 (2006) 128.
- [2] I. Turowska-Tyrk, J. Bąkowicz, J. R. Scheffer, W. Xia, CrystEngComm, 8 (2006) 616.
- [3] I. Turowska-Tyrk, I. Łabęcka, J. R. Scheffer, W. Xia, Pol. J. Chem. 81 (2007) 813.
- [4] I. Turowska-Tyrk, Chem. Eur. J., 7 (2001) 3401.
- [5] S. Ohba, Y. Ito, Acta Cryst. B., 59, (2003) 149.
- [6] I. Turowska-Tyrk, Acta Cryst. B., **59** (2003) 670.
- [7] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, Acta Cryst. B., 59 (2003) 779.
- [8] M. A. Fernandes, D. C. Levendis, Acta Cryst. B., 60 (2004) 315.

## CATIONS DISTRIBUTIONS IN GRAMICIDIN CHANNELS BASED ON SEMIEMPIRICAL CALCULATIONS

### J. Bojarska, M. Szczesio, A. Olczak, M. L. Główka

Zespół Rentgenografii Strukturalnej i Krystalochemii Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Gramicidin is well known pentadecapeptide antibiotic from *Bacillus brevis*, which dimerises to form transmembrane channels in biological and synthetic membranes. The high transport rate of alkali cations and protons, moderate selectivity and simplicity of the gramicidin channel make it an attractive model for elucidating the mechanism of ion transport in biological membranes.

X-Ray crystallographic research enables estimation of prefered binding sites inside the gramicidin channels. Our previous studies showed that heavier cations (such as cesium and rubidium) distribution inside the channels is different from those of the lighter ones (potassium and sodium) [1, 2, 3].

In order to verify our results, we have performed quantum-mechanical calculations by optimization of geometries of gramicidin complexes (with  $K^+$  and  $Cs^+$ ) using semiempirical LocalSCF program, a novel linear scalling method, which has been designed for very fast calculations in case of large objects like proteins [4].

The results are comparable with crystallographic analysis. Furthermore, we have applied the quantum-mechanical calculations to study the gramicidin dimmer incorporated into lipid membranes.

The detailed results will be presented.



View of a gramicidin dimmer: parallel (a) and along the "z" axis (b).

#### References

- M. Glowka, A. Olczak, J. Bojarska, M. Szczesio, W. Duax, B. Burkhart, W. Pangborn, D. Langs, Z. Wawrzak, 2005, Acta Cryst D61, 319-327.
- [2] M. Glowka, A. Olczak, M. Szczesio, J. Bojarska, W. Duax, B. Burkhart, W. Pangborn, D. Langs, Z. Wawrzak, 2007, Acta Cryst D63, 433-441.
- [3] M. Glowka, A. Olczak, J. Bojarska, M. Szczesio, W. Duax, B. Burkhart, W. Pangborn, D. Langs, Z. Wawrzak, 2007, Acta CrystB, *in preparation*.
- [4] V. Anisimov, V. Bugaenko, V. Bobrikov, J. Chem. Theory Comput., 2006, 2 (6), 1685-1692.

## **CRYSTALLIZATION OF MYOGEN**

### Jakub Barciszewski<sup>1</sup>, Szymon Krzywda<sup>1</sup>, Dariusz Rakus<sup>2</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland <sup>2</sup>Department of Animal Physiology, Zoological Institute, Wrocław University, Wrocław, Poland

The aim of this work has been to elucidate the structure and function of Myogen-A, a protein power plant in muscle cells. We have isolated myogen from rabbit muscle, according to Baranowski method [1]. Muscles were dissected from rabbit legs and extracted with cold water (4°C). The extract was fractionated with 40%-60% ammonium sulfate. After centrifugation, the precipitate was dissolved in water and the supernatant was heated for 15 minutes at 52°C. After centrifugation myogen was salted out with 65% ammonium sulfate. The yield was 364.5 mg protein from 200 g muscle. SDS-polyacrylamide gel electrophoresis shows 14 bands which were cut off, extracted and submitted to analysis by MALDI-TOF mass spectrometry. Results show that at least 11 proteins are present in the myogen preparation. Diethylaminoethyl (DEAE) cellulose column chromatography show that myogen preparation contains also small fractions of nucleic acid.

Purified myogen was subjected to crystallization. Using the hanging drop method, we have checked many different buffer systems from five crystallization screens. The crystals diffracted to 3.5 Å resolution. Preliminary analysis of the diffraction pattern indicates space group  $P2_12_12$  with unit cell parameters: a=134.7, b=189.9, c=80.9 Å.

Crystals dissolve in water were analyzed on SDS-PAGE. The only visible band corresponds to a protein of molecular mass 35 kDa.

### Literatura

[1] Baranowski, T. 1939. Die Isolierung von krystallisierten Proteinen aus Kaninchenmuskel. Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem. 260, 43-55.

# HIGH PRESSURE AND LOW TEMPERATURE BEHAVIOUR OF [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>][SbCl<sub>5</sub>] CHLOROANTIMONATE(III)

Maciej Bujak<sup>1</sup> and Ross J. Angel<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland; e-mail: mbujak@uni.opole.pl <sup>2</sup>Crystallography Laboratory, Department of Geosciences, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061, USA; e-mail:rangel@vt.edu

Chloroantimonates(III) with organic cations are organic-inorganic hybrid compounds with potential applications as ferroic materials. Their structures consist of organic cations within anionic inorganic frameworks. The phase transition behaviour of chloroantimonates(III) is mainly related to the large polarizability of the complex inorganic anions, changes in the dynamic disorder of the organic cations and consequent changes in the hydrogen-bonding scheme [*e.g.* 1]. Despite extensive studies at low temperatures, in most cases down to 85 K, no systematic theory yet exists to predict the phase transitions a given compound will undergo. In contrast to temperature, pressure can be used to separate out the various contributions to the phase transition behaviour of ferroic crystals. Moreover, pressure is a much stronger driving force than temperature - it is possible to achieve much larger structural and physicochemical modifications in crystals by applying high pressure than by cooling to the helium temperatures.

In  $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH_3][SbCl_5]$  the structural changes that occurred upon compression to 0.55 GPa were similar to, but exceeded in magnitude, the changes induced by cooling the crystal down to 15 K at ambient pressure. In contrast to the lowtemperature studies, where no phase transition was detected, pressure induces a  $P2_1/c \rightarrow P2_1/n$  phase transition between 0.55 and 1.00 GPa. This transition results from one-half of the Sb atoms becoming octahedrally coordinated in a single discontinuous step. The remaining Sb atoms evolve from 5 to 6 coordination continuously upon further pressurization up to *ca*. 3.1 GPa. The linear distortions of the inorganic polyhedra decrease with increasing pressure and decreasing temperature and indicate a reduction in the stereochemical activity of the lone electron pair on the Sb atom [2].



This material is based upon work supported by the North Atlantic Treaty Organization under a Grant awarded in 2004 (DGE-0410297). Any opinions, findings, and conclusions or recommendations expressed in this publication are those of the authors and do not necessarily reflect the view of NATO.

#### References

- [1] L. Sobczyk, R. Jakubas, J. Zaleski, Polish J. Chem. 71 (1997) 265.
- [2] M. Bujak, R. J. Angel, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 10322.

# ${[Fe(pbtz)_3](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH}_{\infty} - POLIMERYCZNY UKŁAD SPIN CROSSOVER OPARTY NA RDZENIU Fe(TETRAZOL-2-YL-<math>\kappa N^4$ )<sub>6</sub>

### **Robert Bronisz**

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

1-podstawione: imidazole, 1,2,4-triazole, 1,2,3-triazole wykazują monodentny sposób koordynacji poprzez exodentnie ulokowane atomy azotu. Także 1- i 2- podstawione tetrazole, pomimo obecności trzech, potencjalnie donorowych atomów azotu, w przeważającej większości przypadków koordynują monodentnie poprzez atom azotu N4. Dlatego też wymienione powyżej pierścienie poliazolowe wykorzystywane są jako grupy donorowe do projektowania di- i polidentnych, niechelatujących układów ligandowych, odpowiednich do konstruowania polimerów koordynacyjnych. 1-podstawione: tetrazole [1] oraz 1,2,3-triazole [2], zajmują tu szczególną pozycję – ich kompleksy Fe(II) ulegają przemianie spinowej HS $\leftrightarrow$ LS.

W celu poznania właściwości połączeń Fe(II) z 2-podstawionymi tetrazolami przeprowadzono syntezę kompleksu Fe(II) z 1,3-di(tetrazol-2-ylo)propanem (pbtz) [3].



Badania XRAY monokryształów { $[Fe(pbtz)_3](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH$ }<sub>∞</sub> wykazały, że związek ten krystalizuje w grupie R*3* i jest on 3D polimerem koordynacyjnym o topologii sieci α-Po.



W oparciu o badania temperaturowej zależności podatności magnetycznej stwierdzono, że  ${[Fe(pbtz)_3](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH}_{\infty}$  wykazuje zdolność do termicznie indukowanej przemiany spinowej. Przejście spinowe w prezentowanym układzie jest łagodne i niekompletne.

W komunikacie zostaną przedstawione struktury form wysoko- i niskospinowej oraz wyniki pomiarów temperaturowej zależności podatności magnetycznej dla  $\{[Fe(pbtz)_3](ClO_4)_2 \cdot 2EtOH\}_{\infty}$ .

- P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, Chem. Soc. Rev. 29 (2000) 419; P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 2024.
- [2] R. Bronisz, Inorg. Chem. 44 (2005) 4463.
- [3] R. Bronisz, Inorg. Chem. (2007), w druku.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA I MOLEKULARNA TETRAFLUOROBORANU {[(3AR, 7AR)-1,3-DIBENZYLO -2-OKSOOCTAHYDRO-1*H*-1,3,2-BENZODIAZAFOSFOL -2-ILO]METYLO}(DIMETYLO)SULFONIOWEGO

<u>A. Balińska<sup>1</sup></u>, W. Wieczorek<sup>2</sup>, M. Mikołajczyk<sup>3</sup>, K. Owsianik<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> Instytut Chemii i Ochrony Środowiska, Akademia im. Jana Długosza, al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
 <sup>2</sup>Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul.Żeromskiego116, 90-924 Łódź
 <sup>3</sup> Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych, Polska Akademia Nauk ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Optycznie czynne związki zawierające pierścień cyklopropylowy lub epoksydowy wraz z podstawnikiem fosforowym stanowią często podstawowy szkielet wielu produktów naturalnych, a także niejednokrotnie są elementami składowymi bardziej złożonych struktur policyklicznych wykazujących działanie biologiczne. Jedną z możliwych dróg prowadzących do podstawionych cyklopropanów czy epoksydów jest reakcja ylidów siarkowych ze związkami nienasyconymi lub aldehydami. Synteza chiralnego sulfidu  $\alpha$ -fosfonamidometylowego umożliwiła otrzymanie odpowiedniej soli sulfoniowej **I** – cennego substratu w syntezie reaktywnego ylidu sulfoniowego. Analizę rentgenostrukturalną otrzymanej soli **I** przeprowadzono po uprzedniej krystalizacji z mieszaniny CHCl<sub>3</sub>/heksan (2/1).



Struktura krystaliczna i molekularna związku została określona na podstawie danych uzyskanych z pomiaru w temperaturze 296 (2)K, przeprowadzonych przy użyciu dyfraktometru Kuma KM4 CCD o promieniowaniu MoKα, 0.71073Å.

Związek krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej  $P2_12_12_1$  o parametrach komórki elementarnej a=8.6160 (2), b=9.2538 (2), c=31.9945 (8) Å, czynnik rozbieżności 0.043.

Struktura kryształu jest stabilizowana przez słabe wiązania wodorowe typu C-H...O, C-H...N, C-H...F

	D—H	HA	DA	<i>D</i> —H <i>A</i>
C23—H23AO1	0.96	2.46	3.116 (5)	125.7
C20—H20N2	0.93	2.56	2.889 (4)	101.5
C22—H22AF3 <sup>i</sup>	0.96	2.39	3.251 (5)	148.5

Operacje symetrii: (i) 2-x, -1/2+y, 1/2-z



# KOMPLESY CHINOKSALINY Z KWASAMI KARBOKSYLOWYMI – OTRZYMYWANIE, CHARAKTERYSTYKA ORAZ BADANIA STRUKTURALNE

### Agnieszka Czapik i Maria Gdaniec

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

Dotychczas kwasy karboksylowe współkrystalizowano z takimi zasadami aromatycznymi jak fenazyna czy pirazyna, natomiast współkrystalizację chinoksaliny prowadzono jedynie z kwasem szczawiowym i fumarowym [1] oraz 2,4,6-trihydroksybenzoesowym [2]. W wyniku oddziaływania chinoksaliny z grupą karboksylową możliwe jest powstanie jednego z dwóch syntonów supramolekularnych. Każdy z tych syntonów składa się z silnego wiązania wodorowego O-H<sup>...</sup>N i słabego oddziaływania C-H<sup>...</sup>O.



W przypadku fenazyny i pirazyny, ze względu na budowę cząsteczki powstać może tylko jeden z wyżej pokazanych syntonów. Celem pracy było zbadanie, czy chinoksalina wykazuje preferencje w tworzeniu któregoś z syntonów,  $R_2^2(7)$  lub  $R_2^2(8)$ , w kompleksach z kwasami karboksylowymi.

Przeprowadzono współkrystalizację chinoksaliny z trzema grupami kwasów karboksylowych: alifatycznymi kwasami dikarboksylowymi, aromatycznymi kwasami dikarboksylowymi i karboksylowymi kwasami dihydroksylowymi. Krystalizację prowadzono z równomolowej mieszaniny kwasu i zasady lub stosując dwukrotny nadmiar chinoksaliny. Otrzymany krystaliczny produkt był charakteryzowany poprzez rentgenografię proszkową w celu stwierdzenia jednorodności fazowej otrzymanej próbki, a monokryształy otrzymane przez krystalizację z acetonu lub mieszaniny aceton/woda poddano rentgenowskiej analizie strukturalnej.

Przeprowadzone badania wykazały, że stechiometria otrzymanych związków nie zawsze wynikała ze stechiometrii w jakiej zostały zmieszane substraty. W przypadku kwasów aromatycznych produktem współkrystalizacji były związki o stechiometrii 2:1, natomiast współkrystalizacja kwasu szczawiowego z dwukrotnym nadmiarem chinoksaliny doprowadziła do otrzymania mieszaniny kompleksów chinoksaliny z kwasem szczawiowym o stosunku 2:1 i 1:1. W zdecydowanej większości przypadków produktem były kryształy molekularne, jedynie w przypadku współkrystalizacji

chinoksaliny z kwasem  $\gamma$ -rezorcynowym nastąpiło przeniesienie protonu z kwasu do zasady.

Analiza oddziaływań międzycząsteczkowych pokazała, że w przypadku kompleksów z kwasami dikarboksylowymi o stechiometrii 1:1 chinoksalina oddziałuje z grupą karboksylową tworząc dwa różne syntony,  $R_2^2(7)$  i  $R_2^2(8)$  (Rys. 1). W przypadku kompleksów o stechiometrii 2:1 w krysztale obserwuje się tylko jeden typ syntonu. W otrzymanych związkach synton  $R_2^2(7)$  występował dwukrotnie częściej niż synton  $R_2^2(8)$ .



Rys. 1. Syntony supramolekularne w kompleksie chinoksaliny z kwasem bursztynowym (1/1)

- [1] B. Olenik, T. Smolka, R. Boese, R. Sustmann, Cryst. Growth. Des., 3 (2003) 183.
- [2] W. Jankowski, A. Kadzewski, M. Gdaniec, Pol. J. Chem. 81 (2007) 1095.

## KONFORMACYJNE PRZEMIANY FAZOWE GLIKOLU ETYLOWEGO

### Armand Budzianowski, Andrzej Katrusiak

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Glikol etylenowy (HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH) jest najprostszym z grupy związków glikolowych, z dwoma osobnymi grupami hydroksylowymi (-OH), zazwyczaj

w liniowych i alifatycznych łańcuchach weglowych. Ze względu na chemiczną strukturę glikole sa silnie rozpuszczalne w wodzie, higroskopijne i reaktywne z wieloma związkami organicznymi. W ciśnieniu atmosferycznym punkt wrzenia jest w 471 K, topnienia a temperatura to 260.46(5) K. Ze względu na niską temperature zamarzania mieszanin oraz glikolu niska aktywność glikol etylenowy ma wiele zastosowań: głównie jako dodatek



Monokryształ gilkolu etylenowego w wysokociśnieniowej komorze: (a) na początku krystalizacji; i (b) przed całkowitym wypełnieniem komory. Okruch rubinu do wyznaczenia ciśnienia jest widoczny na środku komory ciśnieniowej. Końcowe warunki otrzymanego kryształu to 2.2 GPa i 296 K.

zapobiegający zamarzaniu i lodzeniu, a także w przemyśle plastycznym, oraz jako rozpuszczalnik lakierów i przy produkcji farb.

Ze względu na przeciwległą lokalizację dwóch grup hydroksylowych w tej prostej cząsteczce, glikol etylenowy jest używany jako model w związkach biologicznych jak cukry i polisacharydy. Cząsteczki tej substancji są często giętkie i tworzą wewnątrz- i między- cząsteczkowe wiązania wodorowe, które istotnie wpływają na konformacje cząsteczek, a oddziaływania są podstawą ich funkcji biologicznych i właściwości chemicznych. Cząsteczka glikolu etylenowego jest potrójnym rotorem wokół wiązań O-C, C-C i C-O i może istnieć jako  $3^3=27$  konformerów [1].

Dotychczas glikol etylenowy był wykrystalizowany przez temperaturowe zamarzanie w 130 K (faza I) [2]. Dwie nowe fazy, zostały otrzymane poprzez *in-situ* ciśnieniowe zamarzanie w komorze Merrill'a-Bassett'a [3] otrzymując nowe morfologie kryształu (Rys 1). Pomiary wykonano na dyfraktometrze KUMA KM4-CCD przystosowanym do badań z komorą ciśnieniową [4]. Ich struktury rozwiązano metodami bezpośrednimi [5], i udokładniono bez więzów, anizotropowo opisując amplitudę drgań położeń wszystkich atomów węgla i tlenu. Położenia atomów wodoru zostały wyliczone z geometrii cząsteczki po każdym cyklu udokładnienia.

- [1] C. J. Cramer, D. G. Truhlar, J. Am Chem. Soc. 166 (1994) 3892-3900.
- [2] V. R. Thalladi, R. Boese, H. C. Weiss, Angew. Chem. Int. Ed. 39, (2000) 918 922.
- [3] L. Merrill, W. A. Bassett, Rev. Sci. Instrum. 45, (1974) 290-294.
- [4] A. Budzianowski, A. Katrusiak, w High-Pressure Crystallography; edytorzy A. Katrusiak,
- P. F. McMillan; Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, (2004), 157-168.
- [5] G. M. Sheldrick, The SHELX-97 manual. Univ. of Göttingen, Germany, (1997).

# WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE KRYSZTAŁÓW β-ALANINY Z KWASAMI SULFONOWYMI

### D. Chwaleba, M. Ilczyszyn

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

Kompleksy:  $\beta$ -alanina – kwas p-toluenosulfonowy (1:1) (**1**),  $\beta$ -alanina – kwas p-fenolosulfonowy (1:1) (2) oraz  $\beta$ -alanina – kwas benzenosulfonowy (2:1) (3),  $\beta$ alanina – kwas trifluorosulfonowy (2:1) (4) poddano badaniom rentgenograficznym i spektroskopowym w zakresie 4000 – 400 cm<sup>-1</sup>. Analiza strukturalna wykazała, iż kryształy należą do układu jednoskośnego: kompleks (1) do grupy przestrzennej  $P2_{1/c}$ , Z=1, (2)  $P2_{1/c}$ , Z=4, (3)  $P2_{1/c}$ , Z=1 oraz (4)  $P2_{1/n}$ , Z=4. W kryształach typu (1:1)  $\beta$ -alanina wystąpiła w formie kationu (N<sup>+</sup>H<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH) tworząc średnio silne wiazania wodorowe O-H···O (2.677(2)Å i 2.638(3)Å) i kilka słabych wiazań wodorowych N-H--O (2.831(2) - 3.110(2)Å). Siłę powyższych oddziaływań potwierdziła słaba absorpcja w zakresie 3500 – 2500 cm<sup>-1</sup>. W badanych związkach typu (2:1) β-alanina, oprócz formy sprotonowanej, wystapiła w postaci zwitterionu  $(N^{+}H_{3}(CH_{2})_{2}COO^{-})$ . Obie te formy utworzyły bardzo silne i symetryczne wiązanie wodorowe O-H…O o długościach odpowiednio: 2.469(3)Å w krysztale (3) i 2.445(3)Å w krysztale (4). Tak duża moc oddziaływania odzwierciedlona została w obszarze absorpcji 2000 – 500 cm<sup>-1</sup>, jak również w obecności okienek transmisyjnych. Zarówno w kompleksie  $\beta$ -alanina – kwas benzenosulfonowy (2:1), jak i  $\beta$ -alanina – kwas trifluorosulfonowy (2:1) zaobserwowano średnio silne i słabe wiązania wodorowe N-H···O (2.785(3) - 3.163(4)Å).

Oprócz wyżej wymienionych typów wiązań wodorowych w zbadanych kryształach, każda z jednostek strukturalnych połączyła się z kolejnymi molekułami bardzo słabymi oddziaływaniami C-H…O, a w kompleksie  $\beta$ -alanina – kwas trifluorosulfonowy (2:1) również C-H…F.

## SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE WINIANU KADMU

### <u>Aleksandra Drzewiecka</u><sup>a</sup>, Anna Kozioł<sup>a</sup>, Anna Barcicka<sup>a</sup>, Krystyna Stępniak<sup>a</sup>, Tadeusz Lis<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS, 20-031 Lublin <sup>b</sup>Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 50-383 Wrocław

Przeprowadzono syntezę kompleksów kwasu winowego z wybranymi kationami metali dwuwartościowych. Otrzymano bezbarwne kryształy winianu kadmu. Do krystalizacji zastosowano metodę żelową [1], polegającą na wprowadzeniu wodnego roztworu soli CdSO<sub>4</sub> nad roztwór żelu otrzymany z wodnego roztworu szkła wodnego i kwasu (R,R)-winowego. Reakcję kompleksowania przeprowadzono przy różnych wartościach pH. Rentgenowska analiza strukturalna kryształów wykazała obecność w części symetrycznie niezależnej dwóch kationów metalu, anionu kwasu winowego, anionu kwasu siarkowego(VI) oraz ośmiu cząsteczek wody (Rys. 1).



Rys. 1. Struktura { $[Cd_2(C_2H_4O_6)(SO_4)(H_2O)_5)] 3H_2O$ }

W krysztale winianu kadmu jeden z jonów otoczony jest przez sześć atomów tlenu, a drugi kation jest siedmiokrotnie koordynowany. Wielościany koordynacyjne  $CdO_6$  (oktaedr) i  $CdO_7$  (bipiramida pentagonalna) tworzą osobne liniowe polimery o różnej budowie (Rys. 2).



Rys. 2. Liniowe polimery tworzone przez wielościany koordynacyjne.

Anion kwasu winowego jest ligandem heptadentnym (Rys. 3), podczas gdy anion siarczanowy(VI) monodentnym.



Rys. 3. Koordynacja kationów Cd przez anion kwasu winowego.

Analizowana struktura stabilizowana jest przez silne wiązania wodorowe O–H...O. Warto nadmienić, iż kryształy winianu kadmu są pierwszymi przebadanymi kryształami zawierającymi jeden rodzaj kationu dwuwartościowego metalu przejściowego, anion kwasu winowego i jeden rodzaj anionu kwasu nieorganicznego.

### Literatura:

[1] Henisch, H.K. (1970). *Crystal Growth in Gels*. Pittsburgh: The Pennsylwania State University Press.
# IMPACT OF CHLORO-SUBSTITUENTS ON THE STRUCTURES OF N-(CHLORO)-BENZYL-3-SPIROCYCLOALKYLOPYRROLIDINE-2,5-DIONES

J. Karolak-Wojciechowska,<sup>1</sup><u>A. Dzierżawska-Majewska</u><sup>1</sup>and J. Obniska<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland

<sup>2</sup>Department of Pharmaceutical Chemistry, Jagiellonian University Medical College, Medyczna 9, 30-688 Kraków, Poland



In our research program concerning compounds with confirmed biological activity, we have focused our attention on H-bond net in new class compound N-(chloro)-benzyl-3-pirocyclo-alkylopyrrolidine-2,5-diones (see scheme).

It is well known that hydrogen bonds are the most important among all intermolecular interactions in any environment. H-bonds take part in the formation of complexes between biological receptor and particular ligand [1-3]. But on the other hand Hbonds are responsible for packing motifs formation in nearly each crystal of organic substances and in most

cases direct information about the H-bonds geometrical arrangements is taken directly from crystallographic data. Based on the six structures, it was established that the strongly electron-withdrawing Cl-substitunt(s) has/have not destroyed general supramolecular synthons formation of other spiro-succinimides [4, 5]. Furthermore, such substituent has become the origin of non-conventional interactions of Cl...H-C classified as specific weak H-bonds.

Geometrical and topological details for weak Cl...H-C interaction have been determined based also on the data from CSD [6].

This study was supported partly by the KBN grand Nr 3P05F 024 25.

#### References

- [1] G.R. Desiraju, T. Steiner, Oxford University Press, 1999.
- [2] J-M. Lehn ICh PAN 1993.
- [3] V. Videnowa-Adrabińska Wiad. Chem. 1995, 49, 547.
- [4] J. Obniska, A. Dzierżawska-Majewska, P. Zajdel, J. Karolak-Wojciechowska; Il Farmaco 60 (2005) 529-539.
- [5] A. Dzierżawska-Majewska, J. Obniska and J. Karolak-Wojciechowska, J Mol Struct. 2006, 783, 66.
- [6] Cambridge Structural Database (CSD) version 5.28 of November 2006.

# STRUKTURA POLARNYCH FAZ OTRZYMANYCH NA DRODZE INŻYNIERII KRYSTALICZNEJ Z WYKORZYSTANIEM KWASU BARBITUROWEGO

### Marlena Gryl, Alicja Janik, Katarzyna Stadnicka

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30 – 060 Kraków

Kwas barbiturowy tworzy z melaminą sól o polarnej strukturze (grupa przestrzenna  $C \operatorname{cc2}$ , a=5.052(1), b=12.221(3), c=15.742(3) Å, [1]) stąd pomysł na wykorzystanie tego kwasu do zaprojektowania polarnych ko-kryształów (soli bądź adduktów) o potencjalnych nieliniowych własnościach optycznych. Jako komponenty projektowanych faz wzięto pod uwagę m.in. małą cząsteczkę mocznika, którego faza krystaliczna posiada nieliniowe własności optyczne [2], a także stosunkowo rozbudowaną cząsteczkę lidokainy [3,4]. W wyniku wpółkrystalizacji kwasu barbiturowego z mocznikiem otrzymano dwie odmiany polimorficzne: polarną (1) oraz centrosymetryczną (2). Natomiast współkrystalizacja z lidokainą doprowadziła do fazy polarnej/chiralnej (3).

Zawartości części asymetrycznych poszczególnych komórek elementarnych:



	Grupa przestrzenna	a [Á]	b [Á]	c [Á]	β[°]	V [ų]	Z(Z'), Dx [g/cm <sup>3</sup> ]
(1)	Cc	15.9423(7)	5.0984(3)	10.5534(5)	110.570(2)	802.09	4, 1.556
(2)	$P2_1/c$	7.8857(3)	6.9620(2)	14.4283(6)	98.027(1)	784.36	4, 1.593
(3)	P21	11.1322(5)	11.4604(6)	14.8607(8)	92.712(3)	1893.80	4(2), 1.271

## Dane krystalograficzne otrzymanych faz:

### Literatura:

[1] J.A. Zerkowski, G.M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 4298.

[2] B. Boulanger, J. Zyss, *International Tables for Crystallography*, Vol. D, p. 178, Kluwer Acad. Publ. 2003.
[3] A.W. Hanson, M. Röhrl, *Acta Cryst.* B28 (1972) 3567.

[4] A.W. Hanson, D.W. Banner, Acta Cryst. B30 (1974) 2486.

# B-17

## STRUKTURA POCHODNYCH AMINONITROIMIDAZOLU

Andrzej Gzella i Anna Froelich

Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Celem analizy rentgenograficznej izomerycznych N-fenacylowych pochodnych aminonitroimidazolu **1** i **2** było określenie pozycji reszty aminowej i nitrowej w pierścieniu imidazolowym i ułatwienie interpretacji widm <sup>1</sup>H- i <sup>13</sup>C-NMR.

W oparciu o przeprowadzone badania określono związek 1 jako 4-amino-1-fenacylo-2-metylo-5-nitroimidazol, zaś związek 2 jako 5-amino-1-fenacylo-2-metylo-4-nitroimidazol.

Struktury badanych aminonitroimidazoli przedstawiono poniżej.



Rycina 1. Struktura cząsteczki związku 1 i 2.

Izomery **1** i **2** krystalizują w tym samym układzie krystalograficznym, to jest jednoskośnym i tej samej grupie przestrzennej o symbolu  $P2_1/c$ . Różnią się natomiast kształtem komórek elementarnych.

W sieci kryształu związku **1** cząsteczki związane z sobą poprzez centrum symetrii łączą się wiązaniami wodorowymi N16–H16A····N3<sup>i</sup> [(i) 1–*x*,–*y*,1–*z*] w dimery ustawiające się wzdłuż dwóch różnych kierunków, to jest [1-20] i [120]. Tak utworzone dimery cząsteczek, związane z sobą osią śrubową, łączą się za pomocą wiązań wodorowych N16–H16B····O18<sup>ii</sup> [(ii) 1–*x*,-0.5+*y*,1.5–*z*] w warstwy o grubości około 15.5 Å, równoległe do płaszczyzny *bc* (Rycina 2a).

# B-17

W krysztale związku **2** cząsteczki, związane z sobą płaszczyzną poślizgu, łączą się trójcentrowymi wiązaniami wodorowymi N19–H19B···O17<sup>i</sup>, N19–H19B···N3<sup>i</sup> [(i) x,1.5-y,0.5+z] w łańcuchy, narastające wzdłuż osi krystalograficznej *c* (Rycina 2b).





Rycina 2. Wiązania wodorowe w krysztale związku 1 (rysunek a) i 2 (rysunek b).

# STRUKTURA 5-(4-CHLOROBENZYLIDENO)-4-(4-HYDROKSY-5-ISOPROPYLO- 2-METYLOFENYLOAMINO)-5H-TIAZOL-2-ONU

## A. Gzella,<sup>a</sup> B.S. Zimenkovsky,<sup>b</sup> I.Yu. Subtelna,<sup>b</sup> R.B. Lesyk <sup>b</sup>

 <sup>a</sup> Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
 <sup>b</sup> Katedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina

#### Schemat



Dotychczasowe wyniki badań, prowadzonych przez Lesyka i Zimenkovsky'ego, dotyczące aktywności przeciwnowotworowej pochodnych 2-aryloimino-5-arylideno-4tiazolidonu, pozwoliły zaliczyć tę grupę związków do silnie działających [1]. Najnowsze badania Lesyka i współpracowników dotyczą

 – syntezy izomerycznych pochodnych 5-arylideno-4-aryloamino-5H-tiazol-2-onu, jako nowej grupy związków o spodziewanym działaniu przeciwnowotworowym oraz

- analizy SAR.

Związek otrzymany w reakcji podanej powyżej może występować, jak widać, w postaci dwóch odmian tautomerycznych.

W przeprowadzonych badaniach rentgenograficznych wykazano, iż produkt reakcji posiada w krysztale strukturę zbliżoną do odmiany tautomerycznej **3a**. W cząsteczce analizowanego związku odległości międzyatomowe N3–C4 [1.321(2) Å] i C4–N7 [1.312(3) Å] (Rycina 1) posiadają porównywalne wartości, wskazujące na wyraźnie zaznaczony - i to w niemalże jednakowym stopniu - podwójny charakter obydwu tych wiązań. Co więcej, z uwagi na obecność atomu wodoru na egzocylicznym atomie azotu N7 można domniemywać, iż na atomach azotu gromadzi się ładunek elektryczny, na atomie N3 ujemny, zaś na atomie N7 dodatni. Lokalizacja wspomnianego atomu wodoru została wyznaczona z mapy różnicowej. Dodatkowym dowodem jego obecności na atomie N7 jest wiązanie wodorowe N7–H…O6<sup>ii</sup> [(ii) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z; Rycina 2], w którym atom azotu pełni rolę donora protonu.

W strukturę sieci kryształu analizowanego związku włączony jest rozpuszczalnik krystalizacyjny, to jest dimetyloformamid (Rycina 1). Cząsteczki rozpuszczalnika leżą w krysztale na centrach symetrii i są nieuporządkowane. Obserwacja ta wskazuje na metastabilny charakter tej postaci kryształu związku **3a**.



Rycina 1. Struktura związku 3a



Rycina 2. Wiązania wodorowe w sieci kryształu związku **3a** [(i) 1-x, -y, 1-z; (ii) 0.5-x, -0.5+y, 0.5-z]

#### Literatura

[1] Lesyk R., Zimenkovsky B., Curr. Org. Chem., 8, 1547 (2004).

# STRUKTURA 5-(4-BROMOBENZYLIDENO)-4-[5-(2-HYDROKSYFENYLO)-3-FENYLO-4,5-DIHYDROPIRAZOL-1-ILO]-5H-TIAZOL-2-ONU

# A. Gzella,<sup>a</sup> B.S. Zimenkovsky,<sup>b</sup> D.Ya. Havrylyuk,<sup>b</sup> R.B. Lesyk <sup>b</sup>

 <sup>a</sup> Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
 <sup>b</sup> Katedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina

Schemat



W poszukiwaniu nowych leków z grupy pochodnych tiazolidyny o działaniu przeciwnowotworowym i przeciwdrobnoustrojowym, przeprowadzono reakcje mające na celu przyłączenie do układu tiazolidyny innych układów heterocyklicznych. Metoda ta pozwoliła otrzymać związki charakteryzujące się nowym profilem działania farmakologicznego, wzmocnić ich aktywność i / lub obniżyć toksyczność. Otrzymano między innymi związek heterocykliczny **3** (Schemat), zawierający układ tiazolidyny oraz fragment benzoksazynopirazoliny, charakteryzujący się interesującym działaniem farmakologicznym.

Celem niniejszej pracy było pełne wyjaśnienie struktury produktu wyżej podanej reakcji.

# B-19

Analiza rentgenograficzna wykazała, iż otrzymany związek nie posiada struktury **3**, jak sądzono wcześniej, lecz strukturę 5-(4-bromobenzylideno)-4-[5-(2-hydroksyfenylo)-3-fenylo-4,5-dihydropirazol-1-ilo]-5H-tiazol-2-onu, powstałą w wyniku rozerwania wiązania C–O w cząsteczce związku **3** (Schemat). Obserwowane odległości międzyatomowe N3–C4 [1.313(4) Å] i C4–N7 [1.341(4) Å], dłuższe od normalnej długości podwójnego wiązania C=N, 1.279(1) Å [1] o zaledwie około 8 i 15 $\sigma$ , wskazują na wyraźnie zaznaczony częściowo podwójny charakter obydwu wiązań. Pozwala to wnioskować, iż w ciele stałym analizowany związek posiada strukturę pośrednią pomiędzy formami **4a** i **4b**. (Schemat, Rycina 1).

W strukturę sieci kryształu włączony jest rozpuszczalnik krystalizacyjny (dimetyloformamid).



Rycina 1. Struktura związku 4a/4b

#### Literatura

[1] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen i R. Taylor (1987). J. Chem. Soc., *Perkin Trans.* II, pp. S1–19.

## THE CRYSTAL STRUCTURES OF THREE Zn(II) COMPLEXES WITH DIAZINE CARBOXYLATE LIGANDS

Michal Gryz<sup>1</sup>, Wojciech Starosta<sup>2</sup> and Janusz Leciejewicz<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Office for the Medicinal Products, Medical Devices and Biocidal Products, ul. Ząbkowska 41, 03-736 Warszawa, Poland
 <sup>2</sup> Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul.Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Poland

### *Trans*-Diaquabis(5-methylpyrazine-2-carboxylato- $\kappa^2 N$ , *O*)zinc(II)

The triclinic structure is composed of centrosymmetric neutral monomers in which zinc(II) ion is bonded by two ligand molecules *via* their N,O-bonding groups and two water oxygen atoms in *trans* mode. The coordination around the Zn(II) ions slightly deformed octahedral. Hydrogen bonds operate between coordinated water molecules acting as donors and unbonded carboxylate oxygen atoms as acceptors resulting in a three-dimensional network.



### Bis( $\mu$ -pyridazine-3,6-dicarboxylato- $\kappa^4 N, O:O'$ )bis[diaquazinc(II)]

The structure consists of discrete centrosymmetric dinuclear units composed of two Zn<sup>II</sup> atoms bridged by two fully deprotonated pyridazine-3,4-dicarboxylate ligands. Zn<sup>II</sup> atom is chelated by two N,O bonding groups, each donated by a different ligand molecule and two water O atoms in axial positions forming a fairly regular octahedron. Hydrogen bonds operate between coordinated water molecules and carboxylate group O atoms belonging to adjacent dimers.



### Tetraqua-zinc(II)(uracylo-6-carboxylato-N,O) monohydrate

The structure is built up by monomeric molecules in which the metal ion is chelated by a single, doubly deprotonated uracyl-6-carboxylate ligand. The chelation is accomplished by one carboxylate oxygen atom and the nearest to it heteroring nitrogen atom of the ligand molecule as well as by four water oxygen atoms in a fairly regular octahedral arrangement. The coordinated and solvation water molecules act as donors in a hydrogen bond network.



# BADANIA RENTGENOGRAFICZNE I FIZYKOCHEMICZNE ZWIĄZKÓW NADTLENOWYCH MO(VI)

M. Grzywa<sup>1</sup>, W. Nitek<sup>2</sup>, W. Łasocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków <sup>2</sup> Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Związki nadtlenowe metali przejściowych są obiektem intensywnych badań od początku XIX wieku. Duże zainteresowanie ośrodków naukowych tą grupą związków wynika przede wszystkim z ich możliwości aplikacyjnych w chemii oraz biologii (katalizatory w procesach utleniania w syntezie organicznej, źródła tlenu singletowego).

Przedmiotem badań rentgenograficznych były dwa związki nadtlenowe Mo(VI):  $K_2{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2} i (C_6H_8N_1^{1+}, NH^{4+}){O[MoO(O_2)_2H_2O]_2}.$ 

Dotychczas zbadano tylko trzy struktury związków, w których występuje anion bis(diperoxo-oxo)molibdenianowy:  $2(C_3H_5N_2^{1+})$  {O[MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>} [1],  $2(C_5H_6N_1^{1+})$  {O[MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>}[2] i K<sub>2</sub>{O[MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>}[3].

W ramach prezentowanej pracy przedstawione zostaną wyniki badań rentgenograficznych, analitycznych, IR i TG/DSC.

Związek K<sub>2</sub>{O[MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>} krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1 (2) z parametrami sieci: a=6.2745(2), b=9.7279(3), c=11.2976(3) Å,  $\alpha$ = 78.743(1), β=80.190(1), γ=73.130(1)°, Z = 2. Związek (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>1</sub><sup>1+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>){O[MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>} krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1 (2) z parametrami sieci: a=6.733(5), b=8.364(5), c=13.984(5)Å,  $\alpha$ =73.702(5), β=87.647(5), γ=85.216(5) °, Z = 2.

Na rys. 1 przedstawiono budowę anionu  $\{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2\}^2$  związku: a)  $K_2\{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2\}$  i b)  $(C_6H_8N_1^{1+}, NH^{4+})\{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2\}$ .



 $\begin{array}{l} Rys.1. \ Budowa \ anionu \ \{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2\}^{2^-} \ związku \ a) \ K_2\{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2\} \\ i \ b) \ (C_6H_8N_1^{1+}, \ NH^{4+})\{O[MoO(O_2)_2H_2O]_2\}. \end{array}$ 

#### Literatura

[1] C. Djordjevic, J. L. Gundersen, B. A. Jacobs, E. Sinn, Polyhedron 8, 1989, 541-543

[2] J. -M. Le Carpentier, A. Mitschler, R. Weiss, Acta Cryst., B, 28, 1972, 1288-1298

<sup>[3]</sup> R. Stomberg, Acta Chem. Scand. 22, 1968, 1076-1090

# PRODUKTY REAKCJI TRICHLORKU ANTYMONU Z DIETYLOAMINĄ

### Grzegorz Glabas, Maciej Bujak i Jacek Zaleski

Katedra Krystalografii, Instytut Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole

Efektem syntezy trichlorku antymonu z dietyloaminą w wodnym roztworze kwasu solnego są dwa różne produkty. Pierwszy to sześciokątne tabliczki  $[(C_2H_5)_2NH_2]_3[SbCl_6]$  (I), drugim natomiast są igły  $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[Sb_2Cl_8]$  (II). (I) krystalizuje w układzie trygonalnym, podczas gdy (II) wykazuje symetrię jednoskośną. W strukturze obu związków występują dwie podsieci: anionowa i kationowa. Podsieć anionową stanowią izolowane jednostki: w (I) są to oktaedry  $[SbCl_6]^{3-}$ , a w (II) dwie połączone krawędzią piramidy kwadratowe  $[SbCl_5]^{2-}$  tworzące bipiramidalną jednostkę  $[Sb_2Cl_8]^{2-}$ . Podsieć kationową tworzą natomiast kationy dietyloamoniowe  $[(C_2H_5)_2NH_2]^+$ . W przypadku struktury (II) kationy te wykazują nieporządek.

W obu strukturach obserwowane jest zjawisko deformacji wielościanów koordynacyjnych [1,2]. Jest to związane z występowaniem znaczących różnic w odległościach międzyatomowych Sb–Cl oraz wartościach kątów Cl(Sb)–Sb(Cl)–Cl(Sb) w obrębie tej samej jednostki podsieci anionowej. Jedną z przyczyn deformacji są oddziaływania występujące pomiędzy nieorganiczną, a organiczną częścią związków. I tak, dla przykładu, w strukturze (I) obecność wiązań wodorowych N–H...Cl (Rys. 1) wpływa na wydłużenie, o około 0.5 Å, długości wiązań Sb–Cl.



#### Literatura

[1] F. Knödler, U. Ensinger, W. Schwartz, A. Schmidt, Z. anorg. allg. Chem. 557 (1988) 208.

[2] U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, Z. Naturforsch. 37b (1982) 1584.

# X-RAY ANALYSIS OF 2-ANILINO-2-[OXIDO(PHENYL)IMINO]-*N*-PYRIDIN-2-YL-ACETAMIDE AND ITS REACTIVITY TOWARDS DIAMINES

#### M. Hodorowicz, B. Trzewik, K. Stadnicka

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Romana Ingardena 3, 30-060, Kraków

Although nitrones are widely used in organic synthesis, only several examples of nitrones bearing a vicinal NH group have been reported.<sup>1</sup> The compounds are derived from nitriles<sup>1c</sup> or imidoformic acid esters or  $\alpha$ -chloroimines,<sup>2a</sup> and hydroxylamines, methylene amines<sup>2a,b</sup> or secondary amines,<sup>2c</sup> and nitroso compounds, from hydroxyguanidines<sup>1i</sup> or from other nitrones.<sup>1d</sup> We succeeded in developing a straightforward way of obtaining nitrones with vicinal NH group in excellent yields, starting from easily available pyridilides of 3-oxobutanoic acid and nitrosobenzene. Nitrone N<sup>+</sup>– O<sup>-</sup> moiety can be treated as an active equivalent of C=O group.<sup>3</sup> In a contrast to many reactions of simple nitrones with amines, there is only one report<sup>1c</sup> on the reaction of a nitrone with a vicinal NH group with an amine, namely *o*-phenylenediamine. With this amine we obtained an analogous product. Surprisingly, with biphenyl-2,2'-diamine (a 1,4-diamine) nitrone **1a** was found to behave in a different manner, giving 1,3-diazine **3a**, bearing (pyridin-2-ylamino)carbonyl group (Scheme 1).



#### Scheme 1.

The study upon the interaction between  $N^+-O^-$  moiety of the title nitrone with its vicinal NH group should help to understand its versatile reactivity towards various diamines.

The crystals of the title compound **1a** are monoclinic: P  $2_{1}/c$ , a = 18.7604(3) Å, b = 9.4701(2) Å, c = 21.2839(5) Å,  $\beta$ =  $104.375(1)^{\circ}$ , V = 3662.97(13) Å<sup>3</sup>, Z = 8. The structure was solved by direct methods and refined using 6680 reflections with  $F^2 > 2\sigma(F^2)$ to a final R=0.0835 and wR2=0.2145. The symmetrically independent part of the unit cell is composed of two 2-anilino-2-[oxido(phenyl)imino]-N-pyridin-2vlacetamide molecules and one disordered methanol molecule. On



Scheme 1 one molecule of **1a** was omitted or clarity. The ORTEP perspective view of an A molecule of **1a** together with the disordered methanol molecule with the numbering scheme of atoms is shown in Figure 1.

No appreciable differences are observed between the bond lengths and angles of the nitrone function and they are comparable with the values reported in the literature (Allen et al., 1987).<sup>4</sup> The most interesting feature from a geometrical point of view is the planarity of the C–C=N<sup>+</sup> $\rightarrow$ (O<sup>-</sup>)C nitrone system which is confirmed to have a Z configuration for both independent molecules of 2-anilino-2-[oxido(phenyl)imino]-*N*-pyridin-2-yl-acetamide; the O13A-N12A-C10A-N11A and O13A-N12A-C10A-C8A torsion angles are 2.6° and –174.3°, respectively for molecule A and O13B-N12B-C10B-N11B and O13B-N12B-C10B-C8B torsion angles are –4.1° and 174.4°, respectively for molecule B. All aryl rings are twisted against each other. The crystal packing is controlled by N-H...O and O-H...N hydrogen bonding and weak van der Waals interactions.

#### References

- [1] (a) Guimanini, A. G.; Toniutti, N.; Verardo, G.; Merli, M. (1999), Eur. J. Org. Chem.1, 141 144; (b) Janzen, E. G.; Nutter, D. E. (1997) Magn. Reson. Chem., 35, 131 140; (c) Branco, P. S.; Prabhakar, S.; Lobo, A. M.; Williams, D. J. (1992) Tetrahedron, 48, 6335 6360; (d) Warshaw, J. A.; Gallis, D. E.; Acken, B. J.; Gonzalez, O. J.; Crist, DeL. R. (1989) J. Org. Chem., 54, 1736 1743; (e) Clement, B.; Kaempchen, T. (1987) Arch.Pharm.(Weinheim Ger.), 320, 566 569; (f) Baranowska et al. (1977), Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., 25, 93 99; (g) Aurich, H.G.; Grigo, U. (1976), Chem. Ber., 109, 200 211; (h) Rosenberg, H. M.; Serve, M. P. (1972), J. Org. Chem., 37, 1443 1444; (i) Southan, G. J.; Srinivasan, A.; George, C.; Fales, H. M.; Keefer, L. K. (1998) Chem. Commun., 11, 1191 1192.
- [2] (a) Aurich, H.G. (1968), Chem. Ber., 101, 1761 1769; (b) Guimanini, A. G.; Toniutti, N.; Verardo, G.; Merli, M. (1999), Eur. J. Org. Chem., 1, 141 144; (c) Szantay, C.; Szabo, L. (1965), Chem. Ber., 98, 1013 1022.
- [3] (a) Boruah, M.; Konwar, D.; Dutta, D. (2003), Indian J. Chem. Sect. B, 42, 2112 2114; (b) Freisleben, A.; Schieberle, P.; Rychlik, M. (2002), J. Agric. Food Chem., 50, 4760 4768; (c) Saito, K.; Kawamura, A.; Kanie, T.; Ueda, Y.; Kondo, S. (2001), Heterocycles, 55, 1071 1080; (d) Gravestock, M. B.; Knight, D. W.; Malik, K. M. A.; Thornton, S. R. (2000) J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 3292 3305, (e) Torssell, K. B. G. Nitrile Oxides, Nitrones, and Nitronates in Organic Synthesis, VCH: NY (1988), p. 75.
- [4] Allen, F. H., Kennard, O.; Watson, D. G.; Brammer, L.; Orpen, A. G.; Taylor, R. (1987). J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, pp. S1-19.

# STRUKTURA KRYSZTAŁU TRANS-TETRACHLOROOKSO-(O-METANOL)MOLIBDENIANU(V) BENZYLOTRIFENYLOFOSFONIOWEGO

### Małgorzata Hołyńska, Tadeusz Lis

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii ul. F. Joliot-Curie 14, 50-504 Wrocław

Tytułowy związek otrzymano przez przepuszczanie strumienia gazowego chlorowodoru przez metanolową zawiesinę molibdenianu(VI) benzylotrifenylofosfoniowego. Kryształ składa się z kationów benzylotrifenylofosfoniowych  $[PPh_3CH_2C_6H_5]^+$  i anionów *trans*-tetrachlorookso-(O-metanol)molibdenianowych(V)  $[MoOCl_4(CH_3OH)]^-$  (Rysunek). W każdym anionie ligand *okso* O1 wywiera wpływ *trans* na wiązanie z metanolowym atomem O2 skoordynowanym w pozycji *trans*. Wiązanie Mo-O2 ma charakter elektrostatyczny. Grupa metylowa z cząsteczki metanolu oddziaływuje sterycznie z jednym z ligandów chlorkowych (Cl2), co odzwierciedlają parametry geometryczne anionu.



Rysunek. Struktura anionu trans-tetrachlorookso-O-metanolmolibdenianowego(V).

# STRUKTURA KRYSTALICZNA CHLOROWODORKÓW PROKAINAMIDU I JEGO POCHODNEJ ACETYLOWEJ A WŁAŚCIWOŚCI FARMAKOLOGICZNE TYCH ZWIĄZKÓW.

# Alicia Janik<sup>1</sup>, Marta Bukowska<sup>2</sup>, Katarzyna Stadnicka<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30 – 060 Kraków <sup>2</sup>Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa w Tarnowie, ul. Mickiewicza 8, 33-100 Tarnów

Analiza strukturalna leków stanowi cenne narzędzie umożliwiające określenie przestrzennego rozkładu grup funkcyjnych odpowiedzialnych za wiązanie leków do receptora, a dobór odpowiednich deskryptorów geometrycznych może być korelowany z ich właściwościami farmakologicznymi. Prokainamid (1) w postaci chlorowodorku stosowany jest w leczeniu niemiarowości rytmu serca a jego działanie polega na wydłużeniu czasu trwania potencjału czynnościowego. Acetylowa pochodna, również w postaci chlorowodorku, wykazuje natomiast przeciwną aktywność – skraca czas trwania potencjału czynnościowego poprzez blokowanie kanałów potasowych. Oba te związki ulegają protonacji na trzeciorzędowym atomie azotu. Prokainamid może występować także w postaci dichlorowodorku (protonowane obie grupy aminowe).



Na rysunku porównano konformację: (a) protonowanego prokainamidu w strukturze chlorowodorku [1], (b) protonowanego prokainamidu w strukturze dichlorowodorku [2] oraz (c) protonowanej acetylowej pochodnej w strukturze chlorowodorku.



Dane krystalograficzne:

a) a=10.468(8), b=12.965(11), c=11.745(11) Å,  $\beta$ =112.59(7)°, *P* 2<sub>1</sub>/c, Z=4, R=0.091 [1]. b) a=24.3780(6), b=7.5766(2), c=18.2505(5) Å,  $\beta$ =101.459(1)°, *C* 2/c, Z=8, R=0.0386 dla 3198 refleksów spełniających kryterium I>2 $\sigma$ (I) [2]. c) a=7.3306(2), b=13.9549(3), c=15.9500(3) Å, *P* 2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Z=4, R=0.0463 dla 3264 refleksów spełniających kryterium I>2 $\sigma$ (I).

Różnice w budowie molekularnej i tendencje do tworzenia wiązań wodorowych w fazach krystalicznych można skorelować ze sposobem oddziaływania wymienionych kationów prokainamidu z wybranymi aminokwasami odpowiedzialnymi za wiązanie antyarytmiku w kanałach sodowych (klasa I) bądź w kanałach potasowych (klasa III).

### Literatura:

[1] O.M. Peeters, N.M. Blaton, C.J. Rauter, O. Denisoff, L. Molle, *Cryst. Struct. Commun.*, 9 (1980) 851.
[2] B. Gaczorek, Praca Magisterska, Wydział Chemii UJ, Kraków 2004.

# **B-26**

# FERROCENE DERIVATIVES IN BOUNDARY LUBRICATION MODELLING

### **Hieronim Janecki**

#### Politechnika Radomska, ul. Malczewskiego 22, 26-600 Radom

Model friction and thermal investigations have been carried out to study the most reactive of the ferrocene derivatives tested so far - 1,1' diethyl-2-thia[3]ferrocenophane. The analysis of the results obtained from model friction investigations points to the reactive character of both sulphur and ferrocene iron in reactions with the surfaces of the samples tested. The presence of ferrocene derivative reaction products on the surface of the metal samples studied has been confirmed by means of instrumental analytical methods. From among interesting and effective compounds, the following compounds have been chosen [1]: 1,1'dialkyl-2thia[3]ferrocenophane 1SJ -4SJ, vide Fig. 1



Figure 1. Structure of searched 1,1'dialkyl-2thia[3]ferrocenophane

Researches confirmed that ferrocene derivatives modify tribological properties of lubricants. Eminent relations between the structure and antifrictional behaviour were noted.1S-4S-phanes shows positive antifrictional behaviour in wide range of loads and temperatures. Antifrictional properties of those compounds improve proportionally to concentration. Introducing ferrocene derivatives into base oils results in a shift of maximal conditions of work to areas of higher loads. This property distinctly depends on the structure of compounds being examined [2].

#### Literature

[1] H. P. Janecki, M. Janecka, 47-Th. Int. Cryst Con. Poster A37 (2005),

[2] H. P. Janecki, 47-Th. Int. Cryst Con. Poster A38 (2005), .

# STRUCTURAL ANALYSIS OF NEW MACROCYCLIC COMPLEXES OF COPPER AND NICKEL - TOWARDS MOLECULAR MACHINES

### <u>Radosław Kamiński</u><sup>a</sup>, <u>Paweł Śledź</u><sup>b</sup>, Sławomir Domagała<sup>b</sup>, Bohdan Korybut-Daszkiewicz<sup>c</sup>, Krzysztof Woźniak<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Department of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland <sup>b</sup> Department of Chemistry, Warsaw University, Pasteura 1, 09-093 Warsaw, Poland <sup>c</sup> Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland

Macrocyclic complexes of copper and nickel are very interesting and vigorously studied building blocks for new molecular machines precursors design and synthesis. So far these moieties have been applied in i.e. preparation of electrochemically controlled molecular shuttle [1], and further studies on them are currently underway.

The metal atom, coordinated by tetraaza-macrocyclic ligand forming a squaric complex, is responsible for electrostatic interaction keeping the molecules within the crystal lattice together.[2] Here we report the structural X-Ray diffraction analysis of some macrocyclic (Figure 1) and bis-macrocyclic (Figure 2) copper and nickel complexes, which may be potentially applied in synthesis of molecular machines.



Figure 1.



Figure 2.

#### References

[1] B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 1668-1672;

[2] A. Rybka, R. Koliński, J. Kowalski, R. Szmigielski, S. Domagała, K. Woźniak, A. Więckowska, R. Bilewicz, B. Korybut-Daszkiewicz, Eur. J. Inorg. Chem., 2007, 1, 172-185.

# CHIRALNOŚĆ W STRUKTURACH SOLI CYNKU Z KWASEM JABŁKOWYM

### Anna Krawczuk, Katarzyna Orzeł, Katarzyna Stadnicka

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

Badając krystaliczne fazy połączeń kwasów dwukarboksylowych z jonami cynku otrzymano jednoskośny jabłczan cynku (1) oraz tetragonalny wodorojabłczan cynku (2). Parametry sieciowe soli jednoskośnej były anonsowane wcześniej [1], [2].

Sól (1) krystalizuje w grupie przestrzennej *P* 2<sub>1</sub>, a=5.7828(3), b=9.0585(4), c=8.4685(5) Å, β=94.730(4), V=427.33 Å<sup>3</sup>, Z=2. Dwuujemny jon jabłczanowy o konfiguracji S jest ligandem mostkującym wielościany koordynacyjne jonów cynku w ten sposób, że jon centralny Zn<sup>2+</sup> (LK=6) jest koordynowany przez trzy atomy tlenu (O1, O3, O4) pochodzące od tego samego anionu, jeden od jonu jabłczanowego w pozycji x, y+ ½, -z+1 (O5\_2) oraz dwa atomy tlenu cząsteczek wody (O6, O7) usytuowanych w pozycji cis względem siebie (Rys.1). Poza strefą koordynacyjną pozostaje jedna cząsteczka wody krystalizacyjnej. Ponieważ jon jabłczanowy koordynuje równocześnie do dwóch kationów cynku, powoduje tworzenie się jednowymiarowych łańcuchów polimerowych wzdłuż kierunku [010] i stąd prawidłowa nazwa związku {[Zn (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](μ-O<sup>5</sup>-[(S)-hydroksybursztynian-κ O<sup>1</sup>,O<sup>3</sup>,O<sup>4</sup>])}.

Faza tetragonalna jest mieszaniną racemiczną kryształów soli cynkowej S- i Rwodorojabłczanu cynku:  $[Zn(C_4H_5O_5)_2(H_2O)_2]^2H_2O$ . Konfigurację R anionu stwierdzono w fazie o grupie przestrzennej  $P 4_3 2_1 2$ , a=7.5406(1), c=27.4136(6) Å, V=1558.76Å<sup>3</sup>, Z=4, natomiast konfigurację S w grupie przestrzennej  $P 4_1 2_1 2$ , a=7.5315(1), c=27.366(4) Å, V=1552.30Å<sup>3</sup>, Z=4. Dla izomeru S dodatkowo wykonano badania struktury w T=100 K:  $P 4_1 2_1 2$  a=7.4756(1), c=27.4002(4) Å, V=1531.25(4) Å<sup>3</sup>, Z=4. Jon centralny przyjmuje symetrię osi dwukrotnej i jest koordynowany czterema atomami tlenu reszt kwasowych dwóch anionów jabłczanowych oraz dwoma atomami tlenu cząsteczek wody w pozycji cis (Rys.2). Trójwymiarowa struktura zbudowana jest z takich dyskretnych kompleksów dzięki systemowi wiązań wodorowych, w których istotną rolę odgrywa woda krystalizacyjna.



Rys.1. Koordynacja jonów Zn(II) w strukturze soli jednoskośnej z kwasem jabłkowym (S-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub>).



Rys.2. Koordynacja jonów Zn(II) w strukturze soli tetragonalnej z kwasem jabłkowym (S-C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>).

Ponieważ wszystkie trzy omawiane struktury soli cynkowych wykazują zdolność do skręcania płaszczyzny drgań światła spolaryzowanego liniowo, dokonano analizy helis strukturalnych (symbolika helis za [3]), utworzonych z silnie polaryzowalnych atomów (atomów tlenu), które są odpowiedzialne za zjawisko aktywności optycznej kryształów.

W soli jednoskośnej stwierdzono występowanie:

- helisy symetrycznej o symbolu LS 2/4 i periodzie powtarzalności 9.0585 Å zbudowanej na osi śrubowej 2 (0,½,0) ½,y,½ i utworzonej przez atomy tlenu O8...O6(-x,y+½,-z)...O8(-x,y+½,-z)...O8
- helisy niesymetrycznej o symbolu LS 4/4 periodzie powtarzalności 5.7828 Å utworzonej przez atomy tlenu O1...O3...O4...O6...O1

Atomy tlenu pozostają w bliskim kontakcie rzędu sumy promieni van der Waalsa lub w odległościach wynikających z geometrii wiązań wodorowych.

W soli tetragonalnej zawierającej izomer S anionu jabłczanowego stwierdzono występowanie:

- helisy symetrycznej o symbolu RS 3/12 o periodzie powtarzalności 27.366 Å i symetrii 4<sup>+</sup> (0,0<sup>1</sup>/<sub>4</sub>) <sup>1</sup>/<sub>2</sub>,0,z
- helisy niesymetrycznej o symbolu LS 4/8 o periodzie powtarzalności 7.5406Å i symetrii 2 (0,<sup>1</sup>/<sub>2</sub>,0) 1/4,y,1/8 a także 2 (<sup>1</sup>/<sub>2</sub>,0,0) x,1/4,3/4

Praca naukowa finansowana ze środkich na naukę w latach 2007-2009 jako projekt badawczy.

### Literatura

- [1] A. T. H Lenstra, W. Mieroop (1976). Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 721.
- [2] A. T. Reed, A. Karipides (1976). Acta Cryst. B32, 2085.
- [3] A. M. Glazer, K. Stadnicka (1986). J. Appl. Cryst. 19, 108.

# SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF NOVEL Cd(II) COMPLEX WITH IBUPROFEN

### K. Kafarska, D. Czakis-Sulikowska, J. Wojciechowski, W. M. Wolf

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

Ibuprofen (4-isobuthyl- $\alpha$ -methylphenylacetic acid) is an effective non-steroidal anti-inflammatory agent which reduces prostaglandin activity by inhibiting prostaglandin synthetase (cyclooxygenase). It is commonly used for the treatment of mild to moderate pain, inflammation and fever. Ibuprofen has potentially protective effect against Parkinson's disease. Several studies suggest that regular ibuprofen intake may also be an effective chemopreventive agent against breast cancer [1]. Majority of anti-inflammatory drugs are carboxylic acids with the carboxylate group available for metal-ligand interactions [2].

In our studies on the coordination chemistry of ibuprofen with  $d^n$  metal ions, we attempt to examine stability of complexes and the mode of metal binding. This communication describes synthesis, properties and in particular the first crystal structure of  $Zn(ibup)_2 \cdot 2H_2O$  (Fig. 1). Compound was characterized by elemental analysis, molar conductance, IR- spectroscopy and thermal decomposition in air.

**Crystal data:** a = 9.9408(3), b = 5.9721, c = 46.3785(14) Å,  $\beta$  = 91.276(10)°, *monoclinic, Cc*, CuK $\alpha$  radiation, Brucker SMART APEX diffractioneter, 14894 measured reflections, 2609 unique data,  $R_{int}$  = 0.0294, wR2 = 0.1543, conventional R = 0.0594 for 2590 reflection with  $F>4\sigma(F)$  and R = 0.0597 for all data, S = 1.030. Software used for structure solution and refinement: *SHELXTL* (Ver. 6.14)



Fig 1. View of the  $Zn(ibup)_2 \cdot 2H_2O$  molecule as found in the crystal.

#### References

1. Andrade A., Namora S.F., Woisky R.G., Wiezel G., Najjar R., *J. Inorg. Biochem.*, **81**, 23 (2000) 2. Abuhijleh A.L., *Polihedron*, **16**, 733 (1997)

# TRIALKOXYSILANETHIOLATES OF IRON(II) WITH AUXILIARY N-DONOR LIGANDS

### Luis Aparici Plaza, Katarzyna Baranowska and Barbara Becker

Department of Inorganic Chemistry, Chemical Faculty, Gdańsk University of Technology, G. Narutowicza Str. 11/12, 80-952 Gdańsk, Poland

Since many years metal-sulfur clusters attract considerable attention because of their relevance to various active sites of metalloproteins, desulfurization catalysis, and numerous inorganic functional materials. The iron-sulfur aggregates are especially well-known for its ubiquity in Nature [1], since they are widespread in all living organisms and with constant interest devoted to the respective synthetic chemistry a considerable amount of data has been accumulated [2]. Little is known, however, of simple mononuclear iron(II) thiolates and compounds where iron acquires additionally one or more N-donor ligands such as, *e.g.*, cyclic amine are so far unknown.

Silanethiols can be considered as the silicon analogues of organic thiols, where the C-S bond is substituted by a Si-S bond. The Si-S bond is more labile than the analogue C-S bond, which can explain the sensitivity that many silanethiolates present towards water and temperature. Usually they have to be handled under very controlled conditions: a water and oxygen-free environment is the most appropriate. Silanethiolates are of interest due to their applications as sources of sulfides which can be useful in modelling biological inorganic clusters, the development of new methods of catalysis or the synthesis of new materials. Several of such silanethiolates are known, but until now little to none attention had been paid to iron. Our main goal is to shed some light into this neglected area.

The properties of silanethiolates can be altered by modifying the substituents of the silyl group. For several years, we have been working with tri-*tert*-butoxysilanethiol, the only known and easily accessible silanethiol that does not undergo hydrolysis under normal conditions [3]. Recent research done in our laboratory proves that effectively, either iron (II) or iron (III) chlorides react with silanethiol in the presence of triethylamine (which acts as a proton acceptor) to yield iron(II) derivatives, although the use of iron(III) substrate leads to simultaneous formation of silyl disulfide:

$$2 \operatorname{Fe}^{3+} + 2 (\operatorname{Bu}^{t} O)_{3} \operatorname{SiS}^{-} = 2 \operatorname{Fe}^{2+} + [(\operatorname{Bu}^{t} O)_{3} \operatorname{SiS}]_{2}$$

Herein we would like to present the first data concerning the synthesis and structure of two new complexes: bis(tri-tert-butoxysilanethiolato)bis(piperidine)iron(II)<u>1</u> and bis(tri-tert-butoxysilanethiolato)bis(morpholine)iron(II) <u>2</u> which were developed according to the following equation:

$$2(Bu^tO)_3SiSH + FeCl_2.4H_2O + 2Et_3N + 2L \longrightarrow Fe{SSi(OBu^t)_3}_2(L)_2$$

where L= piperidine or morpholine

Both compounds were isolated as yellow crystals which decomposed rapidly in air giving a red powder. Despite their intrinsic unstability, their structure could be determined by X-ray diffraction. Piperidine derivative  $\underline{1}$  is a tetracoordinated complex (Fig. 1), adopting a tetrahedral structure with two H-bonds connecting the piperidine moieties with one of the O-atoms of one *tert*-butoxy group each. Complex  $\underline{2}$  also adopts a tetracoordinated tetrahedral structure (Fig. 2) but in this case, only one of the silanethiolate ligands is twisted enough to provide H-binding with one of the morpholine molecules through one O-atom of its *tert*-butoxy groups.



Fig. 1. Structure of  $\underline{1}$ . Hydrogen bonds are represented by blue dotted lines. Colour code: C grey, Fe brown, O red, S yellow, Si green, H white.



Fig. 2. Structure of <u>2</u>. Hydrogen bond is represented by blue dotted line.

#### References

- [1] D.C. Rees and J.B. Howard, Science 300 (2003) 929-931.
- [2] G. A. Koutsantonis in: H.-B. Kraatz, N. Metzler-Nolte (eds.) "Concepts and Models in Bioinorganic Chemistry", WILEY-VCH, 2006, 287-307.
- [3] A. Herman, B. Becker, W. Wojnowski, Z. Anorg. Allg. Chem., 450 (1979) 178-182.

# STRUKTURA TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLANU OŁOWIU(II) SOLWATOWANEGO ACETONITRYLEM

### Anna Kropidłowska, Jarosław Chojnacki, Jolanta Gołaszewska i Barbara Becker

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Związki kompleksowe metali zawierające ligandy tiolanowe są interesujące ze względu na swą rolę biologiczną, liczne zastosowania (m.in. jako prekursory odpowiednich siarczków) jak również ze strukturalnego punktu widzenia. W literaturze można znaleźć dane dotyczące dwóch scharakteryzowanych strukturalnie tri-tertbutoksysilanotiolanów ołowiu(II). Pierwszym jest homoleptyczny dimer, w którego kryształach znajdują się cząsteczki użytego rozpuszczalnika - dimetoksyetanu  $\underline{1}$ (SINHOM [1]). Drugi związek to heteroleptyczny kompleks z 1,10-fenantroliną (GESDOX [2]). Ostatnio, próbując uzyskać kryształy silanotiolanu ołowiu pozbawione rozpuszczalnika, dokonaliśmy rekrystalizacji związku <u>1</u> z acetonitrylu. Uzyskaliśmy kryształy o odmiennym pokroju, które poddaliśmy rentgenowskiej analizie strukturalnej. W jej wyniku określiliśmy budowę związku, który okazał się dimerycznym silanotiolanem ołowiu będącym solwatem acetonitrylowym o wzorze ogólnym [Pb{SSi(OBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>]<sub>2</sub>MeCN 2. W strukturze tego związku znajdują się dwa rodzaje cząsteczek, oznaczonych na Rys. 1 jako a i b. Cząsteczka 2b jest centrosymetryczna i swą budową bardzo przypomina molekuły ze związku 1, przy czym drobne różnice wynikają jedynie z geometrii ułożenia reszt tertbutoksysililowych. Z kolei cząsteczka 2a ma już budowę odmienną. Do każdego z atomów ołowiu przykoordynowane są co prawda trzy ligandy silanotiolanowe (dwa mostkujące i po jednym terminalnym) - tak jak ma to miejsce w przypadku 2b, jednakże występuje tu także dodatkowe oddziaływanie przez jeden z atomów tlenu obu terminalnych ligandów S-donorowych.



*Rys. 1.* Struktura cząsteczek  $[Pb{SSi(OBu^{t})_{3}}_{2}]_{2}$  znajdujących się w części niezależnej komórki elementarnej <u>2</u>. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań termicznych 50%.

Odległości pomiędzy atomami tlenu z reszt *tert*-butoksysililowych, a odpowiednim atomem metalu wynoszą przy tym odpowiednio: Pb1-O6 2.816 Å i Pb2-O3 2.773 Å. Warto zwrócić uwagę, że odległość pomiędzy atomem centralnym, a najbliższym atomem tlenu w **2b** wynosi 3.190 Å.

Obydwie dimeryczne cząsteczki silanotiolanu, pomimo drobnych różnic, mają jednak jedną cechę wspólną, która różni je zdecydowanie od wzmiankowanego wcześniej kompleksu zawierającego dimetoksyetan. Acetonitryl jest niejako bardzo precyzyjnie wbudowany w strukturę silanotiolanu, sugerując występowanie pewnych oddziaływań Pb…N. Sytuację tę przedstawia rysunek 2. Odległości Pb-N w obydwu cząsteczkach (**a** i **b**) kompleksu nie są jednakowe – krótsze występują dla centrosymetrycznej cząsteczki **b** (3.104 Å, *versus* 3.158 i 1.162 Å w **a**).

Tabela 1. Długości wybranych wiązań.

wiązanie	d /Å
Pb1-S3	2.618(2)
Pb1-S2	2.701(2)
Pb1-S1	2.897(2)
Pb2-S4	2.607(2)
Pb2-S1	2.699(2)
Pb2-S2	2.918(2)
Pb3-S6	2.615(2)
Pb3-S5	2.726(2)
Pb3-S5'	2.801(2)

	kąt /°
S3-Pb1-S2	86.30(7)
S3-Pb1-S1	94.37(7)
S2-Pb1-S1	75.16(6)
S4-Pb2-S1	85.05(7)
S4-Pb2-S2	97.94(7)
S1-Pb2-S2	74.83(6)
Pb2-S1-Pb1	90.62(6)
Pb1-S2-Pb2	90.15(6)
S6-Pb3-S5	92.36(8)
S6-Pb3-S5'	86.04(7)
S5-Pb3-S5'	74.55(8)
Pb3-S5-Pb3'	89.58(6)



*Rys.* 2. Ułożenie czasteczek MeCN względem rdzenia kompleksu w <u>2</u>.



*Rys. 3.* Komórka elementarna kompleksu w <u>2</u>. Widok wzdłuż osi *b*.

#### Literatura

- W. Wojnowski, M. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, Z. Anorg. Allg. Chem., 535 (1986) 56.
- [2] K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, W. Wojnowski, S. Tamulewicz, K. Radacki, Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct., 212 (1997) 341.

# STRUKTURA [Cd{SSi(O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>}(S<sub>2</sub>CNC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)I]<sup>(-) (+)</sup>[Et<sub>4</sub>N] – JONOWEGO SILANOTIOLANU KADMU(II) Z RESZTĄ KWASU DITIOKARBAMINOWEGO JAKO DODATKOWYM LIGANDEM

### Anna Kropidłowska, Jarosław Chojnacki i Barbara Becker

### Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Związki z ligandami S-donorowymi wzbudzają w ostatnich latach wiele zainteresowania, głównie związanego z próbami opracowania dogodnych prekursorów odpowiednich siarczków. W ten nurt badań wpisują się zaczęte niedawne prace nad syntezą związków o mieszanych ligandach S-donorowych, z których jeden posiada wiązanie Si–S [1].

Prowadzone syntezy i analiza produktów tworzących się w wyniku reakcji w obrębie układu typu:  $[Cd{SSi(O^tBu)_3}_2]_2 [2]/{}^{(-)}S_2CNR_2/R_4NX$  wykazały, że możliwe jest uzyskanie nie tylko pożądanych produktów reakcji, ale także wyodrębnienie zupełnie nowych związków – takich jak m.in.  $(Et_4N)[Cd(S_2NEt_2)_2I]$  [3] czy  $(Bu_4N)_2[CdBr_4]\cdot 2C_7H_8$  [4]. W przypadku, gdy do badań ponownie użyto silanotiolan kadmu(II) oraz jodek tetraetyloamoniowy i pirolidynoditiokarbaminian amonu, zaś reakcję prowadzono w układzie toluen/propanol-2, wyizolowano bezbarwne kryształy w kształcie igieł. Dla związku przeprowadzono rentgenowską analizę strukturalną, w wyniku której ustalono budowę związku w stanie stałym. Otrzymany produkt  $[Cd{SSi(O^tBu)_3}(S_2CNC_4H_9)I]^{(-)} (+)[Et_4N]$  jest zupełnie nowym typem układu z mieszanymi ligandami S-donorowymi. Dotychczas określono struktury zaledwie dwóch związków (Pt(II) - FISMAV [5] i Bi(III) - DUDWII [6]), które zawierały obok reszty kwasu ditiokarbaminowego (dtc), także inny ligand S-donorowy (odpowiednio S-metylowa pochodną dtc oraz tiomocznik) oraz atom chlorowca.



**Rys. 1.** Budowa związku  $[Cd{SSi(O^tBu)_3}(S_2CNC_4H_9)I]^{(-)}(+)[Et_4N]$ . Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości rysunku. Elipsoidy drgań termicznych 50%.

W kompleksowym anionie do centralnego atomu metalu przykoordynowane są trzy różne ligandy - reszta ditiokarbaminianowa, grupa silanotiolanowa oraz atom jodu (Rys. 1). Cały układ przyjmuje kształt zniekształconego (ze względu na obecność liganda chelatującego) tetraedru z największym kątem S1-Cd1-S3 (124.95°). W strukturze związku można zauważyć słabe wiązania wodorowe (?) typu C-H…S występujące pomiędzy kationem, a jednym z atomów siarki dtc z anionu (d(H…S) 2.948Å). Ponadto występują także krótkie kontakty typu C-H…I, tworzone przez grupę metylenową z pierścienia pirolidynowego oraz z kationu (d(H…I) odpowiednio 3.156Å i 3.175Å).



Rys. 2. Oddziaływania i krótkie kontakty w obrębie komórki elementarnej – widok wzdłuż osi a.

W komórce elementarnej badanego związku kationy i aniony są ułożone naprzemiennie, warstwami (Rys. 3).



Rys. 3. Sieć krystaliczna związku. Zastosowane oznaczenia: kationy, aniony.

<sup>‡</sup>Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego 1 T09A 117 30.

#### Literatura

- A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, XLIX Zjazd PTChem i SITPChem, Gdańsk 2006, Materiały Zjazdowe, S3-K2.
- [2] W. Wojnowski, B. Becker, L. Walz, K. Peters, E.-M. Peters, H.G. von Schnering, *Polyhedron*, 11 (1992) 607.
- [3] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, Acta Cryst. (2006) C62, m95.
- [4] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, Acta Cryst. (2006). E62, m457.
- [5] D. A. Clemente, G. Faraglia, L. Sindellari, L. Trincia, J.Chem.Soc., Dalton Trans. (1987) 1823.
- [6] L. P. Battaglia, A. B. Corradi, Chem.Soc., Dalton Trans. (1986) 1513.

# WPŁYW ANIONÓW NA ARANŻACJĘ PRZESTRZENNĄ CZĄSTECZEK W KRYSZTAŁACH CZWARTORZĘDOWYCH SOLI AMONIOWYCH

### Mirosława Królikowska

### Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, pl. Skłodowskiej-Curie 2, 60-869 Poznań

Czwartorzędowe sole amoniowe stanowią ciekawą grupę związków ze względu na ich różnorodne właściwości i wynikające z tego faktu możliwości zastosowań w wielu recepturach. Charakteryzują się one aktywnością przeciwdrobnoustrojową w stosunku do grzybów, bakterii, glonów czy wirusów. Pierwsze ich zastosowanie w tym charakterze opisane przez Domagka [1] to lata czterdzieste ubiegłego wieku. Kolejne prace [ 2, 3] i inne są wynikiem poszukiwań nowych związków tej grupy, ich aplikacji jako skutecznych biocydów oraz określenia elementów struktury odpowiedzialnych za ich aktywność. Brak doniesień literaturowch łączących właściwości biologiczne ze strokturą krystaliczną uzasadnia podjęcie badań strukturalnych związków tej grupy. Stwierdzono, że w uwodnionych chlorkach, pochodnych imidazolu z podstawnikami cyklododecylooksymetylowym i alifatycznym istotny wpływ na aranżację przestrzenną cząsteczek w kryształach ma długość łańcucha [4].





Rys. 1. Ułożenie cząsteczek z podstawnikiem C4H9

Rys. 2. Ułożenie cząsteczek z podstawnikiem C14H29

W kryształach z podstawnikiem alifatycznymi od -C2H5 do -C10H21 podstawniki ułożone są naprzeciwlegle. Równolegle ułożone pierścienie imidazolu tworzą kanały, w których znajdują się aniony chloru otoczone cząsteczkami wody (Rys. 1.). Takie ułożenie zmienia się od długości łańcucha - C14H29 (Rys. 2).

W niniejszej pracy przedstawiono analizę porównawczą aranżacji przestrzennej cząsteczek na podstawie danych strukturalnych uzyskanych dla czwartorzędowych soli amoniwych z różnymi anionami: chlorku 1-benzylo-3-cyklododecloksymetyloimida-

zoliowego (1), octanu 1-benzylo-2-metylo-3-cyklododecloksymetyloimidazoliowego (2) oraz azotanu 1-benzylo-3-cyklododecloksymetyloimidazoliowego (3).





Rys. 3. Ułożenie cząsteczek w związku 2.

Rys. 4. Ułożenie cząsteczek w związku 3.

W krysztale octanu 1-benzylo-2-metylo-3-cyklododecloksymetylo imidazoliowego, podobnie jak w chlorkach, naprzeciwległe ułożenie podstawników powoduje powstanie kanałów, w których znajdują się aniony i cząsteczki wody. W krysztale azotanu 1-benzylo-3-cyklododecloksymetyloimidazoliowego podstawniki ułożone są naprzemianlegle. Zmiany w aranżacji przestrzennej będą korelowane z badaniami biologicznymi.

Praca finansowana z tematu DS. 32/171/07

### Literatura

- [1] G. Domagk; Dtsch. Med. Wochenschr 61 (1935) 829-835.
- [2] J.Pernak, A.Skrzypczak; Eur. J. Med. Chem 31 (1996) 901-903.
- [3] J.Krysiński, A.Skrzypczak, G.Demski, B.Prędki; Quant. Struct.-Act. Relat. 20 (2002) 395-401.

[4] M.Królikowska, 48 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław (2006).

# STRUKTURA KRYSTALICZNA I CZĄSTECZKOWA AZOTANU 1 - BENZYLO - 3 -CYKLODODECYLOKSYMETYLOIMIDAZOLIOWEGO

### Mirosława Królikowska, Sylwia Dorabiała

### Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Politechnika Poznańska, pl. Skłodowskiej-Curie 2, 60-695 Poznań

Prezentowana praca jest kontynuacją badań strukturalnych czwartorzędowych soli amoniowych. Układy te należą do kationowych związków powierzchniowo czynnych i są wykorzystywane w wielu gałęziach gospodarki. Badania i zastosowanie związków amoniowych wiąże się najczęściej z ich aktywnością biologiczną. Ze względu na rosnące zapotrzebowanie na związki tej grupy poszukuje się nowych połączeń, a olbrzymia różnorodność wynikająca zarówno z budowy jak i właściwości uzasadnia podjęcie badań strukturalnych. Badania te mają na celu korelację danych strukturalnych z badaniami biologicznymi.

Azotan 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy został otrzymany przez A. Skrzypczaka z Zakładu Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

Krystalizację przeprowadzono z roztworu acetonu z niewielką ilością wody w temperaturze pokojowej. Dane doświadczalne zebrano na dyfraktometrze KM-4 z użyciem promieniowania miedziowego.

Analizowany związek krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej układu trójskośnego. Parametry komórki elementarnej wynoszą odpowiednio: a=7.625(2)Å, b = 9.430(2) Å, c = 16.979(3) Å,  $\alpha$  = 98.69(3),  $\beta$ =90.60(3),  $\gamma$ =103.25(3). Zebrano 2612 danych na 272 udokładniane parametry, R=059, wR=214, GooF=1.051. Na rysunku 1 przedstawiono budowę cząsteczki.



Rys.1. Budowa cząsteczki azotanu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowego

Podstawniki ułożone są naprzemianlegle, kąty torsyjne wynoszą odpowiednio: C2-N3-C6-C7 = 96.14 oraz C2-N1-C13-O14 = 123.81.

W pierścieniu imidazolu uśrednione są wiązania N1-C2 i C2-N3, co jest wynikiem wiązań wodorowych C-H...O pomiędzy kwaśnym atomem węgla i tlenem z anionu azotanowego. Na rysunku 2 przedstawiono ułożenie cząsteczek w komórce elementarnej, widok wzdłuż osi b. Atomy anionu azotanowego leżą na płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny pierścienia imidazoliowego (rysunek 3). Przedstawione dane strukturalne będą dyskutowane z uzyskanymi wcześniej dla podobnych układów [1, 2].



Rys. 2. Ułożenie cząsteczek w komórce elementarnej, rzut wzdłuż osi b.



Rys. 3. Równoległe ułożenie anionu NO3<sup>-</sup> do pierścienia imidazolu.

Praca realizowana z tematu 32/171-07 - DS.

#### Literatura

 M. Królikowska, A. Skrzypczak, "Surfactants and dispersed systems in theory and practice", SURUZ, Polanica Zdrój, materiały konferencyjne s. 227-230, (2005)
 M. Królikowska, A. Skrzypczak, Z. Kristallogr.NCS, 221 (2006).

# STRUKTURA (E) Boc-Gly-△Phe-OMe

### Aleksander Klusik, Krzysztof Ejsmont, Maciej Makowski i Jacek Zaleski

Instytut Chemii, Universytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole, Poland.

Dehydroamino kwasy w swojej budowie zawierają podwójne wiązanie pomiędzy atomami  $C_{\alpha}$  a  $C_{\beta}$ . Pierwszą oczywistą konsekwencją tego faktu jest to, że w miejsce izomerii optycznej L lub D innych  $\alpha$ -aminokwasów, w cząsteczkach  $\alpha,\beta$ dehydroaminokwasów występuje izomeria geometryczna *cis-trans* (Z i E). W licznych strukturach krystalicznych peptydów zawierających ten rodzaj aminokwasów, dominujący udział mają dehydroamino kwasy o konfiguracji Z [1]. Peptydy te bywają alkaloidami, inhibitorami, antybiotykami a niektóre z nich wykazują aktywność przeciwnowotworową.

W niniejszym komunikacie zaprezentowana zostanie struktura krystaliczna i molekularna dipeptydu zawierającego dehydrofenyloalaninę o izomeri E (Boc-Gly- $\Delta$ Phe-OMe). W celu rozszerzenia badań strukturalnych przedstawiona zostanie również analiza porównacza z geometrią uzyskaną na drodze obliczeń kwantowo-mechanicznych wykonanych metodą B3LYP w bazie funkcyjnej 6-311++G\*\* przy użyciu programu Gaussian 03 [2].

W krysztale (*E*) Boc-Gly-∆Phe-OMe obecne są silne wiązania wodorowe międzymolekularne N1–H1...O3; N2–H2...O3; C17–H17B...O3; C2–H2C...O2, dzięki czemu związek ten układa się naprzemiennie głową do ogona w strukturze tworząc warstwy. W komórce elementarnej znajduja się 4 molekuły i każda bierze udział w tworzeniu innej warstwy.



Struktura (E) Boc-Gly- $\Delta$ Phe-OMe (a) w krysztale (b) obliczona metodą DFT

Konformacja molekuły badanego związku uzyskana na drodze obliczeń DFT jest nieco inna niż w krysztale. Różnice w wartościach kątów torsyjnych nie przekraczają wartości 10° za wyjątkiem 5 kątów, z czego jeden z nich wyróżnia się bardzo dużą różnicą około 140°.

#### Literatura

[1] F.H.Allen, Acta Crystallogr., **B58**, 380-388 (2002).

[2] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.

# AQUA MAGNESIUM PHTHALOCYANINE COMPLEXES WITH *n*-PROPYLAMINE AND 3-CHLOROPYRIDINE

### Vasyl Kinzhybalo and Jan Janczak

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

Our interest in magnesium phthalocyanine and its complexes exhibiting (4 + 1)coordination of the central Mg atom [1] arises from their similarities to chlorophyll [2] since they possess a similar coordination environment of the central Mg atom, as well as due to their optical properties in the solid-state, especially the "X-phase". However, the origin and the nature of the near-IR broad absorption are not completely clear, though few possible explanations can be found in the literature. Endo et al. assigned the MgPc(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> composition to the "X-phase" and suggested that the near-IR broad absorption band arises from the exciton coupling effects [3]. Janczak & Idemori studied the solid-state near-IR absorption spectra of MgPc and the triclinic modification of MgPc(H<sub>2</sub>O) suggesting that the origin of this near-IR absorption arises from the specific molecular arrangement in the crystals [4]. In both near-IR active crystals a similar arrangement of the structural motif can be found, i.e. face-to-face dimers of  $\pi$ - $\pi$  stacked molecules. Furthermore, the monoclinic modification of  $MgPc(H_2O)$  does not show the near-IR absortion, since the molecular arrangement is quite different from that in the active triclinic form of MgPc(H<sub>2</sub>O) [5]. This hypotesis is supported by the works reporting the solid-state spectra of titanyl phthalocyanine (TiOPc) and vanadyl phthalocyanine (VOPc), which similarly to MgPc(H<sub>2</sub>O) appear in two crystallographic modifications: i.e. in monoclinic and triclinic. However, only triclinic form is near-IR active [6]. Thus, the electronic spectra vary significantly due to the molecular interactions and, especially, due to the molecular arrangement in the crystals. Therefore here we present the structure analyses that have been carried out in order to study the correlation between the crystal and electronic structures in aqua magnesium phthalocyanine *n*-propylamine (I) and 3-chloropyridine disolvate, (II).



#### References

- R. Kubiak, J. Janczak and K. Ejsmont, *Chem. Phys. Lett.* 245 (1995) 249; J. Janczak and R. Kubiak, *Polyhedron*, 20 (2001) 2901; J. Janczak and Y. M. Idemori, *Acta Cryst.* C58 (2002), m549.
- [2] R.K. Clayton, (1966). The Chlorophylls, L.P. Vernon, G.R. Seely, Eds., Academic Press, New York.
- [3] A. Endo, S. Matsumoto and J. Mizuguchi, J. Phys. Chem. A103 (1999) 8193.
- [4] J. Janczak and Y. M. Idemori, *Polyhedron*, **22** (2003) 1167.
- [5] J. Mizuguchi, Z. Krist. NCS 217 (2002) 251.
- [6] T. Saito, W. Sisk, T. Kobayashi, S. Suzuki and T. Iwanayagi, J. Phys. Chem. 97 (1993) 8026.

# SYNTHESIS, THERMAL AND STRUCTURAL CHARACTERISATION OF IRON(II) PTHTALOCYANINE COMPLEX WITH 4-CYANOPYRIDINE

#### Jan Janczak and <u>Ryszard Kubiak</u>

### Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2 str., P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław

Iron phthalocyanine and its additive complexes are still of wide interest because of its close analogy to the iron porhyrin and blood hemine [1]. We are especially interested in this study, trying to explore how the ligand bis-axially bonded to the phthalocyanine metal influences the feature and stability of the complex formed. A few years ago, we have synthesised and characterised the metal(II) phthalocyanine complexes with bis-axially coordinated pyridine molecules:  $MgPc(py)_2$  [2],  $FePc(py)_2$ and  $CoPc(py)_2$  [3] and  $MnPc(py)_2$  [4]. These all dipyridinated M(II)Pc complexes are structurally isomorphic and crystallise in the monoclinic system. Here we describe the synthesis, thermal stability, crystal structure and magnetic properties of bis-axially coordinated iron(II) phthalocyanine complex by another pyridine derivative, i.e. 4cyanopyridine (4-CNpy).

A new complex of bis-axially coordinated iron(II) phthalocyanine by 4-CNpy has been obtained in crystalline form as an adduct with two 4-CNpy molecules. The [FePc(4-CNpy)<sub>2</sub>]<sup>2</sup>(4-CNpy) crystallises in the monoclinic system, space group  $P2_{1/c}$ 

with two molecules in the unit cell. The iron(II) coordinates four isoindole nitrogen atoms of the almost planar phthalocyaninato(2-) macroring and axially two nitrogen atoms of 4-CNpy molecules. The coordination polyhedron around the Fe(II) atom approximates to a tetragonal by-pyramid. Four equatorial Fe—N bonds are shorter (1.936(2) Å) than two axial Fe—N bonds (2.027(2) Å). The centrosymmetric FePc(4-CNpy)<sub>2</sub> molecules form alternating sheets parallel to the *bc* crystallographic plane and solvated 4-CNpy molecules that are antiparallel oriented by their polar cyano groups and are located between the sheets of FePc(4-CNpy)<sub>2</sub>



molecules. Ligation of the intermediate-spin iron(II) phthalocyanine by 4-CNpy molecules leads to the low spin Fe(II) complex. The importance of the  $d(\pi) \rightarrow \pi^*(Pc)$  back donation is manifested in the difference between the values of C—N isoindole and C—N azamethine bond lengths of the Pc macrocycle. The thermal analysis of the crystals of [FePc(4-CN)<sub>2</sub>]<sup>2</sup>(4-CNpy) shows two steps responsible for a loss of solvated (~170°C) and coordinated (~235°C) 4-CNpy molecules.

#### References

- [1] F.A. Walker, U. Simonis, Iron-Porphyrins Chemistry. *In Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, L.J. Berliner, J. Reuben, Eds. Plenum Press, New York, 1993, pp. 133-274.
- [2] J. Janczak, R. Kubiak, *Polyhedron*, **21** (2002) 265.
- [3] J. Janczak, R. Kubiak, Inorg. Chim. Acta, 342 (2003) 64
- [4] J. Janczak, R. Kubiak, M. Śledź, H. Borrmann, Y. Grin, Polyhedron, 22 (2003) 2689.
# SYNTHESIS, STRUCTURAL INVESTIGATION AND THERMAL STABILITY OF AQUA MAGNESIUM(II) PHTHALOCYANINE ADDUCTS WITH 2-METHOXYETHYLAMINE

## Vasyl Kinzhybalo, Jan Janczak

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

Magnesium phthalocyanine (MgPc) and its derivatives, being synthetic analogs of chlorophyll, attract considerable attention due to their chemical, catalytic and spectroscopic properties that seem to significantly differ from the other divalent M(II) phthalocyanines. Electrochemical properties make magnesium phthalocyanine derivatives good candidates for solar energy conversion, also as pigment materials in laser printers and optical disks. The most attractive seems to be the phenomenon of broad-band solid-state near-IR absorption of magnesium phthalocyanine known as "X-phase", which mechanism is not clear up to date. The probable explanations suggest that it arises from the exciton coupling effects, but the major reason is believed to be the molecular arrangement in the crystalline solid state structures.

In MgPcH<sub>2</sub>O – CH<sub>3</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>(MEA) system crystals of the compositions:  $(MgPcH_2O)_2 \cdot nMEA$ , where n = 1 (I), 2 (II) and 3 (III) were obtained from saturated solutions at 170, 80 and 25 °C, respectively. The composition of the compounds correlates well with the synthesis temperatures: the higher is the synthesis temperature – the better is solubility of MgPcH<sub>2</sub>O in MEA and the less is the content of MEA in respective compound. Termogravimetric analyses of the solid state samples show that the compounds are stable up to above 100 °C. Decomposition at higher temperatures is associated with MEA molecules loss and consequent transformation of all the compounds intoMgPcH<sub>2</sub>O, which in turn at ~200 °C losses water to give  $\beta$ -MgPc.

Structures of **I-III** are built of MgPcH<sub>2</sub>O and MEA moieties arranged in different fashions. Crystal packing in the compounds is governed by O–H...O and O–H...N hydrogen bonds formation and rather close  $\pi$ - $\pi$  interactions between phthalocyanine macrorings. Only in compound **II** hydrogen bonds are formed between water



Fig. 1. UV-vis spectrum of **I**, **II** and **III** in MEA solution and solid-state spectrum of **II**.

protons and N azomethyne atoms of adjacent phthalocyanine moieties in such a fashion that face-to-face  $(MgPcH_2O)_2$ dimers occur. These dimers were also observed in the triclinic modification of MgPcH<sub>2</sub>O, which exhibited the phenomenon of broad-band near-IR absorption, and are believed to be responsible for the phenomenon. Similar to the near-IR active form of MgPcH<sub>2</sub>O in crystals of **II** the face-to-face oriented dimers are observed along with the phenomenon of broad-band near-IR absorption (Fig. 1).

# STRUKTURA KRYSTALICZNA[ReO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]I·C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O

## Andrzej Kochel

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

Sól renu(V) [ReO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]I·C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O otrzymano na drodze syntezy (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ReI<sub>6</sub> z 3-amiono pirydyną. Jest to związek typu kation-anion. Krystalizuje on w układzie trójskośnym, grupie P  $\overline{1}$ , a = 9.846(6), b = 13.243(8), c = 13.477(8) Å,  $\alpha$  = 81.44(5),  $\beta$  = 70.78(5),  $\gamma$  = 72.50(5)°, V = 1522.36(16) Å<sup>3</sup>, Z = 2. Wewnętrzna struk tura kryształu jest stabilizowana układem wiązań wodorowych typu: O-H...I, O-H...O, N-H...O, N-H...I and C-H...O.



**Rys. 1.** Struktura  $[ReO_2(C_5H_6N_2)_4]I \cdot C_5H_6N_2 \cdot 2H_2O$ . Wiązania wodorowe zostały zaznaczone przerywaną linią. Elipsoidy drgań termicznych narysowano z 50% prawdopodobieństwem.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA CIS-6,12-DIMETYLO-4B,10B-DIHYDRO-DIBENZO[C,H][2,6] NAFTYRYDYNO-5(6H),11(12H)-DIONU I JEGO ANALOGÓW

# Teresa Olszewska<sup>a</sup>, <u>Antoni Konitz</u><sup>a</sup>, Artur Sikorski<sup>b</sup>, Tadeusz Połoński<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk <sup>b</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk

Dwufunkcyjne dyssymetryczne cząsteczki są ważną klasą molekuł zarówno z punktu widzenia chemii teoretycznej jak i eksperymentalnej. Po rozdzieleniu na enancjomery mogą one znaleźć zastosowanie jako chiralne odczynniki rozdzielające, katalizatory w reakcjach enancjoselektywnych, bądź mogą być wykorzystane jako jednostki budulcowe w syntezie struktur polimerycznych, przydatnych w konstruowaniu nowych materiałów. Dodatkowo, obecność podjednostek tioamiowych stwarza potencjalną możliwość zastosowania ich jako ligandów w chemii koordynacyjnej.

W niniejszym komunikacie przedstawiona zostanie struktura krystaliczna cis-6,12-dimetylo-4b,10b-dihydrodibenzo[c,h][2,6]naftyrydyno-5(6H),11(12H)-dionu i jego analogów.



- [1] Papageorgiou, Ch., Bore, r X., Helv. Chim. Acta, 1998, 71, 1079.
- [2] MacDonald, J. C.; Whitesides, G. M., Chem. Rev., 1994, 94, 2383.
- [3] Brienne, M.-J.; Gabard, J.; Leclercq, M.; Lehn, J.-M.; Cesario, M.; Pascard, C.; Cheve, M.; Dutruc-Rosset, G., *Tetrahedron Lett.*, 1994, 35, 8157.

# SULFONAMIDOWE POCHODNE IZOBORNEOLU JAKO KATALIZATORY ENANCJOSELEKTYWNEJ ADDYCJI ZnEt<sub>2</sub> DO ALDEHYDÓW

#### Anna Kozakiewicz, Andrzej Wojtczak

Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii, Wydział Chemii UMK Gagarina 7, 87-100 Toruń.

Stereoselektywna synteza jest jednym z intensywnie rozwijających się kierunków badań w chemii organicznej. Przykładem takich syntez jest enancjoselektywna addycja związków organometalicznych do jednej z dwóch heterotopowych stron grupy karbonylowej. Prototypową reakcją tego rodzaju jest addycja dietylocynku do benzaldehydu, na której zwykle bada się skuteczność opracowywanych kompleksowych katalizatorów. Intensywnie badane są kompleksowe katalizatory enancjoselektywnej addycji związków dialkilocynku do aldehydów i ketonów [1-3], w których ligandami są m. in. aminoalkohole, aminotiole, diaminy, diole, a także sulfonamidy. Tego rodzaju addycję prowadzi się na ogół wobec Ti(OiPr)<sub>4</sub>. Najczęściej opisywaną syntezą wykorzystującą ligandy sulfonamidowe pochodne kamfory jest reakcja otrzymywania optycznie czystych alkoholi według Schematu 1. Opisano zastosowanie sulfonamidów z grupami keto- i hydroksy we fragmencie norbornanowym jako chiralnych pomocników w przeniesieniu grupy alkilowej do aldehydu [4].



Schemat 1. Asymetryczna addycja dietylocynku do benzaldehydu.

Przeprowadzono badania strukturalne serii sulfonamidów, pochodnych bornan-2-onu z różnymi podstawnikami na węglu C2 w pierścieniu kamforowym. Dla wybranych ligandów otrzymano pochodne hydroksylowe w reakcji redukcji pochodnych kamforowych stosując L-selectride. Zbadano aktywność katalityczną kompleksów wybranych ligandów przez określenie wydajności przyłączenia dietylocynku do benzaldehydu, konfiguracji absolutnej na tworzonym centrum chiralnym produktu i nadmiaru enancjomerycznego ee%. Osiągnięto wydajności 90-96%, a nadmiary enancjomeryczne wynosiły 2-62%. Dominującym produktem otrzymanym przez działanie ligandów z grupą hydroksylową był alkohol o konfiguracji S, a katalizatory z pozostałymi ligandami dawały dominujący produkt o konfiguracji R. Stwierdzono, że najbardziej aktywnymi ligandami z całej serii są 2-hydroksy-1-norbornanosulfonamidy, natomiast najmniejsze nadmiary enancjomeryczne uzyskano stosując ligandy z atomem siarki na węglu C2. Zaproponowano molekularne podstawy enancjoselektywności katalizatorów zawierających ligandy z badanej grupy.

- [1] N. Hanyu, T. Aoki, T. Mino, M. Sakamoto & T. Fujita, (2000), 11, 4127-4136.
- [2] T. Bauer & J. Gajewiak, Tetrahedron, (2003), 59, 10009-10012.
- [3] B. Gadenne, P. Hesemann & J. J. E. Moreau, (2004), 45, 8157-8160.
- [4] D.J. Ramon & M. Yus, Tetrahedron: Asymmetry, (1997), 8, 2479-2496.

# WSPÓŁZAWODNICTWO AKCEPTORÓW WIĄZAŃ WODOROWYCH W KRYSZTAŁACH WYBRANYCH IMIDÓW CYKLICZNYCH

# <u>Barbara Mirosław</u><sup>A</sup>, Anna Bielenica<sup>B</sup>, Marta Struga<sup>B</sup>, Jerzy Kossakowski<sup>B</sup>, Anna E. Kozioł<sup>A</sup>

<sup>A</sup>Zakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie–Skłodowskiej, 20–031 Lublin <sup>B</sup>Zakład Chemii Medycznej, Akademia Medyczna, 02–007 Warszawa

Znajomość motywów wiązań wodorowych często występujących w ciele stałym jest cenną wiedzą wykorzystywaną m.in. w inżynierii krystalicznej i w procesie modelowania molekularnego. Statystyczna analiza krystalograficznej bazy danych CSD [1] przeprowadzona przez Allena i wsp. [2] wykazała jednak, że nawet najtrwalsze motywy strukturalne można traktować jedynie jako tendencje. Na sposób oddziaływań międzycząsteczkowych znacząco wpływa wprowadzenie do układu dodatkowych, konkurencyjnych grup o własnościach akceptorowo–donorowych.

W celu ustalenia preferencji asocjacyjnych pierwszorzędowych imidów cyklicznych zostało wykonane przeszukiwanie krystalograficznej baza danych CSD wg zadanego testu strukturalnego. Wyszukiwany cykliczny fragment  $O=C_cNHC_c=O$  wykazuje duże preferencje do asocjacji przez wiązanie wodorowe  $N_{imid}$ –H… $O(=C_{imid})$  z utworzeniem centrosymetrycznego dimeru lub nieskończonego łańcucha. Taki sposób oddziaływania jest korzystny energetycznie ze względu na zjawisko kooperatywności wiązań  $\pi$  (RAHB) [3]. Niemniej jednak obecność dodatkowych grup funkcyjnych w szkielecie cząsteczki powoduje zmiany w sposobie tworzenia wiązań wodorowych.



Dla nowootrzymanych kryształów pochodnych 4–azatricyklo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>] undekano–3,5,8–trionu (**I–V**) zostały przeanalizowane sposoby oraz geometria oddziaływań międzycząsteczkowych w ciele stałym. Okazało się, że jedynie w kryształach **I** i **II** akceptorem wiązania wodorowego N–H...O jest imidowy atom tlenu. W **IV** rolę akceptora odgrywa karbonylowy tlen grupy estrowej, a w strukturach **III** i **V** – karbonylowy tlen podstawnika na mostku alkilowym szkieletu głównego.

- [1] F.H. Allen, Acta Cryst. B, 58 (2002) 380.
- [2] F.H. Allen, W.D.S. Motherwell, P.R. Raithby, G.P. Shields & R. Taylor, New J. Chem. 23 (1999) 25.
- [3] V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti & G. Gilli, Acta Cryst. B, 51 (1995) 1004.

# ODDZIAŁYWANIA C-H... $\pi$ W KRYSZTAŁACH CYKLOPENTADIENYLOWYCH KOMPLEKSÓW GLINU

## Izabela Madura i Janusz Zachara

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

W projektowaniu nowych materiałów, którego podstawą jest tzw. inżynieria kryształów, istotnym jest poznanie wpływu słabych oddziaływań na pierwszorzędową strukturą związków. Spośród oddziaływań, które są szczególnie istotne w strukturach związków metaloorganicznych należy wymienić wiązania wodorowe, w tym oddziaływania z  $\pi$ -akceptorami [1]. Szczególnie często w projekowaniu wyko-rzystywany jest anion cyklopentadienylowy, który wykazuje dużą różnorodność w sposobie wiązania z centrum koordynacji, a cząstkowy ładunek ujemny zlokalizowany na węglach pierścienia Cp<sup>-</sup> czyni go potencjalnym akceptorem w wiązaniach wodorowych typu C–H... $\pi$ .

W prezentowanej pracy korzystano z wyników własnych badań struktur krystalicznych nowych kompleksów cyklopentadienyloglinu z różnymi ligandami oraz z danych strukturalnych związków cyklopentadienyloglinowych zamieszczonych w Cambridge Structural Database (CSD). Na tej podstawie przeprowadzono analizę wpływu słabych wewnątrz- i międzycząsteczkowych oddziaływań, w szczególności wiązań wodorowych C–H... $\pi$  na geometrię cząsteczek, w tym sposób wiązania ligandów [2] oraz sklasyfikowano struktury supramolekularne w oparciu o prętowe i warstwowe grupy symetrii.



#### Literatura

[1] M. Nishio, CrystEngComm., 6 (2004) 130.

[2] I. Madura, Rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska (2006).

# ANALIZA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ PRODUKTU AMINOLIZY PET

# G. Bednarek<sup>a</sup>, J. Kusz<sup>a</sup>, A. Ratuszna<sup>a</sup>, J. Ossowski<sup>b</sup>, W. Sułkowski<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice <sup>b</sup> Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40 - 007 Katowice

Politereftalan etylenu (PET) jest jednym z najpopularniejszych poliesterów termoplastycznych. Całkowite zużycie PET wynosi około 15 milionów ton, z czego ponad 1,5 miliona zużywane jest do wyrobu taśm audio i wideo czy opakowań (folie, butelki). Dotychczas jedynie 10 % odpadów PET przetwarzanych jest metodami chemicznymi [1]. Dlatego ważnym problemem jest racjonalne zagospodarowanie zużytych tworzyw w procesie recyklingu. W wyniku tego procesu otrzymane byłyby pełnowartościowe substancje o określonych właściwościach fizykochemicznych, które mogłyby być zastosowane w kolejnych technologiach. Recykling odpadów PET, pochodzących z plastikowych butelek, w procesie aminolizy z zastosowaniem monoetanoloaminy prowadzi do otrzymania związku N,N' – bis – (2-hydroksy-etyleno) – tereftalamidu (BHETA) [2].



Rys. 1. Molekuła BHETA ( $C_{12}H_{16}N_2O_4$ ) w temperaturze 100K z zaznaczonymi czynnikami temperaturowymi (50 % prawdopodobieństwo).

Otrzymane w procesie rekrystalizacji monokryształy poddano badaniom rentgenowskim w zakresie temperatur od 100 K do 300 K. Przeprowadzone badania wykazały, że BHETA krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej  $P2_{1/c}$  (Rys.1). Na komórkę elementarną przypadają dwie molekuły powiązane ze sobą silnymi wiązaniami wodorowymi N—H···O i O—H···O.. Z przeprowadzonej analizy strukturalnej wynika, że jedynie długości wiązań wodorowych zmieniają się znacząco ze zmianą temperatury, zaś pozostałe długości wiązań pozostają niezmienione. Szczegółowe badania powyższej struktury krystalicznej (tj. analiza zmian parametrów komórki elementarnej, czynników temperaturowych i długości wiązań) wykazały, że w zakresie temperatur 100 K - 300 K struktura jest stabilna i nie występuje żadne przejście fazowe. Jest to istotne w wykorzystaniu tego związku w dalszych procesach chemicznych.

#### Literatura

 Sułkowski W.W., Ossowski J., Sułkowska A., Bajdur W.: "Poly(ethyleneterephthalate) wastes utilization. Modification, Degradation and Stabilization of Polymers. Conference materials 2000.
 Shukla S. R., Harad A. M. Polymer Degradation and Stability 91 (2006) 1850-1854

# WPŁYW BUDOWY CZĄSTECZKI NA SPOSÓB UŁOŻENIA WIĄZAŃ WODOROWYCH W SIECI KRYSTALICZNEJ

Anna Michta<sup>a</sup>, <u>Maria Nowak<sup>b</sup></u>, Joachim Kusz<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 14, 40 - 007 Katowice <sup>b</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice

Budowa struktur krystalicznych tioacetanilidu (I) oraz formanilidu (II) jest istotna ze względu na prowadzone badania nad mechanizmem powstawania widm podczerwonych wiązań wodorowych w kryształach molekularnych [1 - 5]. Na widmach powyższych związków są obserwowane charakterystyczne efekty spektroskopowe w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających  $v_{N - H}$  i  $v_{N - D}$ . Do tej pory brak jest danych literaturowych dotyczących struktury tych substancji. Bardzo podobny wzór strukturalny posiada acetanilid (III), którego struktura została opublikowana w pracach [6, 7].



Interesującym faktem jest to, że dwa pierwsze związki krystalizują w układzie jednoskośnym, gdzie w komórce elementarnej znajduje się po 16 molekuł, natomiast różnią się grupą przestrzenną (dla tioacetanilidu SG: P2<sub>1</sub>/n, dla formanilidu SG: C2/c). Prezentowane badania strukturalne pokazały, że w sieciach krystalicznych tych związków występują wiązania wodorowe odpowiednio typu N – H...S i N – H...O.

Molekuły tioacetanilidu asocjują tworząc łańcuchy wiązań wodorowych, biegnących wzdłuż osi krystalograficznej *a*. Z kolei cząsteczki formanilidu grupują się w cykliczne, centrosymetryczne tetramery wiązań wodorowych. Układy tych wiązań wodorowych przedstawiono na poniższym rysunku (rys. 1).



a



Rys. 1. Komórka elementarna tioacetanilidu (a) oraz formanilidu (b) z uwzględnieniem układu wiązań wodorowych.

Ułożenie wiązań wodorowych jest uzależnione od budowy poszczególnych cząsteczek. W przypadku tioacetanilidu, przy węglu grupy tiokarbonylowej znajduje się dodatkowa grupa metylowa. Dlatego też cząsteczki mogą utworzyć tylko łańcuchy wiązań wodorowych. Jest to związane z tak zwanym efektem sterycznym. Ta sama sytuacja występuje w przypadku acetanilidu (III) [6, 7]. Tam również w komórce elementarnej tworzą się otwarte łańcuchy wiązań wodorowych.

Ponieważ formanilid przy grupie karbonylowej ma jedynie atom wodoru, dlatego cząsteczki tego związku potrafią się tak ułożyć, że mogą asocjować w postaci tetramerów wiązań wodorowych.

- [1] Flakus H.T., Michta A., Vib. Spectrosc., 33 (2003) 177 187
- [2] Flakus H.T., Michta A., J. Mol. Struct., 77 (2004) 17 31
- [3] Flakus H.T., Michta A., J. Mol. Struct., 741 (2005) 19 29
- [4] Flakus, H. T., Tyl, A., Jones, P. G., Spectrochim. Acta, A58 (2002) 299 310
- [5] Flakus H. T., Pyzik A., Michta A., Kusz J., Vib. Spectrosc., 44 ( 2007) 108 120
- [6] Wasserman H. J., Ryan R. R., Layne S. P., Acta Cryst., C41 (1985) 783 785
- [7] Johnson S. W., Eckert J., Barthes M., McMullan R. K., Muller M., J. Phys. Chem, 99 (1995) 16253 16260

# PORÓWNANIE METODY ŚRODKA CIĘŻKOŚCI I METODY CIĘCIW W OKREŚLANIU POŁOŻENIA ROZMYTYCH LINII DYFRAKCYJNYCH W KOKSACH

# Włodzimierz Dudziński<sup>1</sup>, Jacek Machnikowski<sup>2</sup>, <u>Bogdan Banaś</u><sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, ul. Smoluchowskiego 25; <sup>2</sup>Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, ul. Gdańska 7/9.

W praktyce eksperymentalnej często stoimy przed problemem w miarę precyzyjnego określenia położenia rozmytych lub nawet bardzo rozmytych linii dyfrakcyjnych (rzędu 5-7° w skali 2 $\theta$ ). Zazwyczaj istotą problemu nie jest określenie bezwzględnej wartości odległości międzypłaszczyznowych ale porównanie ich wielkości. Niestety w literaturze przedmiotu rzadko podawana jest metoda określenia położenia rozmytego piku, a prawie nigdy nie są szacowane rozrzuty lub błędy otrzymanych wyników.

Poza ogólnie znanym zjawiskiem poszerzenia linii dyfrakcyjnych [1,2,4] szczególnym przypadkiem są silnie rozmyte linie dyfrakcyjne pochodzące od substancji o niewykształconej lub zaburzonej strukturze krystalicznej. Spotykamy je na dyfraktogramach pochodzących od quasi krystalicznej i częściowo amorficznej struktury tworzyw sztucznych [4], jak również pochodzących od substancji o dużym udziale fazy bezpostaciowej. Do tej grupy należą koksy, produkty zgazowania węgla kamiennego, których widma dyfrakcyjne wykorzystano w niniejszej pracy.

Badania rentgenowskie pozwalają określić wielkości dwóch podstawowych parametrów opisujących krystaliczną strukturę węgla w koksach:: wartości odległości międzypłaszczyznowych " $\mathbf{d_c}$ " i " $\mathbf{d_a}$ " oraz wielkości krystalitów " $\mathbf{L_c}$ " i " $\mathbf{L_a}$ ". Parametry te mają istotne znaczenie w ocenie technologicznych własności koksów jak reaktywność czy stopień grafityzacji. Można je ocenić przez analizę profili dyfrakcyjnych, linii (002) i (100). Parametry  $\mathbf{d_c}$  i  $\mathbf{L_c}$  określa się z linii (002) a parametry  $\mathbf{d_a}$  i  $\mathbf{L_a}$  z linii (100).

Trudności w określaniu **odległości miedzypłaszczyznowych d**<sub>c</sub> (tzw. międzywarstwowe) i **d**<sub>a</sub> dotyczą w miarę precyzyjnego **wyznaczania położenia rozmytego piku dyfrakcyjnego.** Przedmiotem analizy były profile linii (002) węgla w 5-ciu różnych próbkach koksów.

Wykorzystano i porównano różne warianty dwu znanych metod: metody środka ciężkości i metod cięciw. Aby uniknąć wpływu "ogonów" dyfrakcyjnych [5] **w metodzie cięciw** wyznaczano położenia środków cięciw od wysokości 50% natężenia maksymalnego co 5%.W takim samym zakresie wyznaczono środki ciężkości profili (metoda "**sliding centre of gravity**").

Położenia linii dla obu metod określano statystycznie dwoma sposobami [6]:

- jako średnią arytmetyczną środków ciężkości (cięciw) z oszacowaniem odchylenia standardowego średniej;
- przez aproksymację tych środków prostą najmniejszych kwadratów i ekstrapolację do przecięcia z wierzchołkiem profilu, odchylenie standardowe szacowano wtedy z wariancji tangensa nachylenia prostej regresji. [3,5].

Powyższe oszacowania zastosowano w dwu wariantach:

1. dla zakresu powyżej 55 % natężenia maksymalnego

2. dla zakresu powyżej 75 % natężenia maksymalnego.

Szerokość połówkowa badanych linii dyfrakcyjnych zawierała się w granicach 5 - 7 stopni w skali  $2\Theta$ .

Wyniki badań przedstawione są na rysunku 1.



Rys. 1. Położenia linii i ich odchylenia standardowe dla 5 rodzajów koksów; w kolejności dla każdej próbki pow. 50% metoda cięciw, metoda śr. ciężkości, powyżej 75% metoda cięciw i metoda środka ciężkości.

#### Wnioski:

- 1. Kąty położenia rozmytych pików dyfrakcyjnych określane za pomocą średniej arytmetycznej są w metodzie cięciw około 0.05 stopnia mniejsze niż w metodzie środka ciężkości.
- 2. Kąty te wyznaczane dla zakresu powyżej 75% natężenia maksymalnego są dla obydwu metod porównywalne. W podobnych badaniach (przytoczonych w pracy [5]) uzyskano zbieżność wyników obydwu metod już powyżej 50% natężenia maksymalnego ale przy pikach o szerokości połówkowej 0.5 stopnia czyli ponad 10 razy węższych.
- 3. Odchylenia standardowe średnich są dla metody cięciw około dwa razy większe niż dla metody środka ciężkości.
- 4. Odchylenia standardowe położeń kątowych linii otrzymane przez aproksymację prostą najmniejszych kwadratów są dla obydwu metod około 3-4 razy większe od określonych za pomocą średniej arytmetycznej.
- 5. Ze względu na najmniejsze odchylenie standardowe do badań porównawczych powinna być rekomendowana metoda średniej arytmetycznej środków ciężkości wyznaczanych dla zakresu powyżej 75% natężenia maksymalnego.

- [1] Alexander L.E., X-ray Diffraction Procedures, Wiley, NewYork, 1974] Klug H.P.,
- [2] Barett C.S, Massalski T.B., Structure of Metals, McGraw-Hill Comp., New York, 1966
- [3] Senczyk D., Laboratorium Rentgenografii Strukturalnej, Wyd. Polit. Pozn., 1974
- [4] Urbańczyk G.W., Fizyka włókna, Wyd.Nauk.Techn. 1970
- [5] Senczyk D., Analiza źródeł błędów i doświadczalne wyznaczanie precyzji pomiaru, Wyd. Polit. Pozn., Rozprawy nr 110, 1980
- [6] Greń J., Statystyka matematyczna, PWN., W-wa., 1997

# ODDZIAŁYWANIE METALU Z NOŚNIKIEM W UKŁADZIE Pt - BaSnO<sub>3</sub>

# <u>J. Bojarska</u><sup>a</sup>, W. Maniukiewicz<sup>a</sup>, M. Szczesio<sup>a</sup> M. Wróbel-Jędrzejewska<sup>b</sup>, I. Kocemba<sup>b</sup>, A. Szychowska<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Zespół Rentgenografii Strukturalnej i Krystalochemii <sup>b</sup> Zespół Adsorpcji i Katalizy Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Cyniany metali ziem alkalicznych znajdują szerokie zastosowanie w technice ze względu na ich właściwości dielektryczne.

Cynian baru jest obiecującym materiałem do budowy rezystancyjnych czujników gazowych. Sensory takie służąc do wykrywania, jak i określania stężenia gazów toksycznych i palnych, znajdują zastosowanie w kontrolowaniu środowiska. Niestety ich wadą jest bardzo wysoka temperatura pracy, co ze względów praktycznych czyni je mało przydatnymi. Modyfikacja powierzchni BaSnO<sub>3</sub> poprzez odpowiednie domieszkowanie innymi tlenkami lub metalami mogłoby spowodować obniżenie tej temperatury, a jednocześnie zwiększenie czułości i stabilności czujników.

W procesie detekcji BaSnO<sub>3</sub> jest rodzajem adsorbenta lub katalizatora, na powierzchni którego powstaje efekt sensoryczny. Źródłem tego efektu może być adsorpcja gazu na powierzchni czujnika lub reakcja między oznaczanymi gazami lub z preadsorbowanym tlenem z powietrza. Proces ten jest ściśle związany z mechanizmem działania katalizatora heterogenicznego.

W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej prowadzone są badania nad syntezą, strukturą i własnościami domieszkowanych układów BaSnO<sub>3</sub> w celu powiązania właściwości katalitycznych i detekcyjnych tych układów.

Proces kalcynacji BaSnO<sub>3</sub> śledzono za pomocą pomiarów termograwimetrycznych. W analizatorze termicznym (Setsys TG–DTA 16 firmy SETRAM) przeprowadzono jednoczesną analizę termograwimetryczną i różnicową połączoną ze spektrometrią masową (TG–DTA–MS). Próbki ogrzewane były w zakresie od temperatury pokojowej do 1200 °C, z szybkością wzrostu i spadku temperatury 10 °C /min na powietrzu. Stwierdzono, że proces kalcynacji biegnie w trzech etapach, a stałość masy osiągnięto dopiero w temperaturze 1200 °C.

W komunikacie przedstawimy wyniki rentgenograficznych badań zmian zachodzących w układzie Pt- BaSnO<sub>3</sub>. W ramach prezentowanej pracy przedstawione zostaną również wyniki badań procesów zachodzących w trakcie obróbki cieplnej w powietrzu i wodorze, przeprowadzonych przy użyciu dyfraktometru proszkowego X`PERT PRO oraz komory reakcyjnej XRK (Anton Paar) w zakresie temperatur 25-850°C.

# ZASTOSOWANIE REFLEKTOMETRII RENTGENOWSKIEJ DO ANALIZY CIENKICH WARSTW

## Bożena Bierska-Piech, Eugeniusz Łągiewka

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

Cienkie warstwy znajdują szerokie zastosowanie głównie w technice przechowywania informacji – jako elementy pamięci masowej i dysków magnetooptycznych, jak również w technice laserowej, czy nanorobotyce. Postęp w dziedzinie technik otrzymywania materiałów cienkowarstwowych, o określonych parametrach struktury, spowodował rozwój nowych metod badawczych. Do szczególnie cennych należy metoda reflektometrii rentgenowskiej. Umożliwia ona otrzymanie informacji o strukturze cienkich warstw, ze stosunkowo dużej powierzchni badanego materiału. Zaletą metody jest możliwość określenia gęstości ( $\rho$ ), grubości warstwy ( $\tau$  mieści się w granicach od 10 -2000Å), i szorstkości jej powierzchni ( $\sigma$ ) [1].

Reflektometria rentgenowska polega na analizie intensywności promieniowania odbitego od badanego materiału cienkowarstwowego, w przedziale kątowym od kilku minut do kilku stopni [1]. Kąt krytyczny  $\gamma_c$  zależy od własności materiałowych ośrodka, zaś jego wartość umożliwia wyznaczenie średniej gęstości ( $\rho$ ) cienkiej warstwy (równanie 1). Im wyższa jest gęstość ( $\rho$ ) warstwy, tym położenie kąta krytycznego  $\gamma_c$  przesuwa się w stronę większych wartości  $2\theta$  (rys. 1).



Rys.1. Zmiana wartości kąta krytycznego  $\gamma_c$  dla Cr, Cu/Au, SiN.

Materiał rzeczywisty	Warstwy	$ \begin{array}{c} \rho\\ \left[\frac{g}{cm^3}\right] \end{array} $	τ [Å]	σ[Å]	χ2
Cr	Cr	6,27	466	27	$1,82*10^{-2}$
	Cu	8,90	33	4	
Cu/Au	Au	19,10	110	10	6,14*10 <sup>-2</sup>
Cu/Au	Cu	9,70	30	8	
	Au	19,00	90	7	
SiN	SiO <sub>2</sub>	2,40	140	2	
	SiC	2.20	21	16	
	SiO <sub>2</sub>	2,60	>2000	49	$4,26*10^{-3}$
	SiC	1,70	48	37	
	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0,60	42	30	



Rys. 2. Obraz otrzymany metodą reflektometrii przy zastosowaniu promieniowania  $\lambda Cu_{K_{\alpha}}$  warstw osadzonych na podłożu krzemowym: a) Cr, b) Cu/Au, c) SiN.

Tab. 1. Parametry charakteryzujące materiały cienkowarstwowe.

#### Materiał i metodyka badań

Poza próbką jednowarstwową Cr (rys. 2a), przeanalizowano krzywe reflektometryczne dla materiału wielowarstwowego Cu/Au (otrzymanego metodą próżniowego naparowywania w Instytucie Fizyki Politechniki Lubelskiej) oraz dla warstwy SiN (otrzymanej metoda reakcyjnego rozpylania magnetronowego w Zakładzie Inżynierii Powłok Politechniki Łódzkiej) (rys. 2b i c). Analizę krzywych reflektometrycznych prowadzono przy pomocy programu komputerowego WINGIXA. Parametr  $\chi^2$  określa stopień dopasowania teoretycznej krzywej reflektometrycznej o zadanych parametrach ( $\tau$ ,  $\rho$ ,  $\sigma$ ) do eksperymentalnej.

#### Wyniki badań

Dla monowarstwy Cr, z położenia kąta krytycznego  $\gamma_c$  wyznaczono średnią wartość gęstości ( $\rho$ ) równą 6,27g/cm<sup>-3</sup> (tab.1). Na krzywej reflektometrycznej, w pełnym zakresie kątowym, widoczne są charakterystyczne fluktuacje, z położenia których zgodnie z równaniem (2), wyznaczono grubość warstwy ( $\tau$ ). Dla monowarstwy Cr grubość wynosi 466Å. Chropowatość powierzchni monowarstwy przedstawiono jako zespół cząstek pewnej wygładzonej powierzchni z<sub>0</sub> i wahań z(x,y) wokół z<sub>0</sub>. Dla monowarstwy Cr chropowatość wynosi 27Å (tab. 1).

$$\tau = \frac{\lambda}{2\Delta\theta}$$
 (2) ( $\Delta\theta$  odległość liczona w radianach)

Dla materiału wielowarstwowego Cu/Au, charakterystyczne fluktuacje występujące na krzywej reflektometrycznej, wskazują na występowanie dwóch rodzajów podwarstw o różnych gęstościach ( $\rho$ ) (rys. 2b, tab. 1). Odległości  $\Delta \theta$ , wyznaczone dla wierzchołków satelitarnych jak i wszystkich charakterystycznych maksimów, odpowiadają następującym grubościom ( $\tau$ ) naprzemiennych podwarstw Cu 33Å, Au 110Å, Cu 30Å i Au 90Å (tab. 1). Występowanie wierzchołków satelitarnych świadczy także o dużej ostrości i małej chropowatości granic poszczególnych podwarstw (tab. 1).

Dla warstwy SiN krzywa reflektometryczna w całym przebiegu jest gładka. Dla metody reflektometrii rentgenowskiej, brak rejestrowanych fluktuacji, świadczy o nieskończonej grubości badanej warstwy (>2000Å). Dla takiego materiału jedynym parametrem możliwym do wyznaczenia, jest średnia gęstość warstwy ( $\rho$ ). Pozostałe parametry takie jak grubość ( $\tau$ ) i szorstkość ( $\sigma$ ) z mniejszym prawdopodobieństwem opisują jej budowę. Metoda wykorzystująca geometrię stałego kąta padania promieniowania rentgenowskiego (SKP) okazała się użyteczną do badania cienkiej warstwy SiN. Materiał, pod względem struktury, w całej swojej objętości jest niejednorodny. Biorąc pod uwagę różną głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego dla metody SKP, możliwe było wyróżnienie obszarów dwufazowych, w których najbliżej powierzchni warstwy występuje faza amorficzna wraz z uporządkowanymi obszarami Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz SiC, zaś blisko podłoża próbki poza fazą amorficzną wyróżnia się uporządkowane obszary Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC oraz SiO<sub>2</sub> [2].

**Podsumowanie** - Korzystając z metody reflektometrii rentgenowskiej można badać znacznie cieńsze materiały warstwowe, w których występują skokowe gradienty grubości. W przypadku metody SKP istnieje możliwość badania grubszych warstw, które nie wykazują tak znacznych różnic gęstości, są wielowarstwowe, o zmieniającej się zawartości faz. Połączenie metody reflektometrii i SKP daje pełną charakterystykę struktury materiałów cienkowarstwowych.

- L.G. Parratt, Physical Review, Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays 95 (1954) pp. 359-369.
- [2] Paweł Walczyński, Zastosowanie reflektometrii do badania dwuskładnikowych cienkich warstw, Praca magisterska, Uniwersytet Śląski 2007.

# ZMIANY STRUKTURALNE W CIENKICH WARSTWACH GAMNAS PO PROCESACH WYGRZEWANIA

# <u>J. Bak-Misiuk</u><sup>a</sup>, P. Romanowski<sup>a</sup>, A. Misiuk<sup>b</sup>, E. Dynowska <sup>a</sup> J. Domagała <sup>a</sup>, J. Sadowski<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instytut Fizyki PAN, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warszawa, <sup>b</sup> Instytut Technologii Elektronowej; Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warszawa.

Jednym z wielu aspektów badań w nowej, gwałtownie rozwijającej się dziedzinie wiedzy zwanej spintroniką jest poszukiwanie jednofazowego półprzewodnika z grupy III-V, który byłby ferromagnetykiem w temperaturze pokojowej. Mimo wielu wysiłków do tej pory takiego materiału nie udało się wytworzyć. W niektórych półprzewodnikach jednofazowych ferromagnetyzm występuje znacznie poniżej temperatury pokojowej (GaMnAs, InMnAs), a w innych (np. GaMnN) w ogóle nie występuje. Ostatnio jednak wykazano, że w wyniku wygrzewania GaMnAs powstają wytrącenia faz magnetycznych prowadzące do uzyskania wielofazowego ferromagnetyka w temperaturze pokojowej [1].

Celem naszych badań było określenie wpływu wygrzewania na zmiany struktury cienkich warstw GaMnAs otrzymanych metodą MBE na podłożu GaAs w temperaturze 500 K. Warstwy te były wygrzewane w czasie jednej godziny w temperaturze 670 K w ciśnieniu atmosferycznym lub pod ciśnieniem hydrostatycznym 1.1 GPa. Własności strukturalne tvch warstw badano metodami wysokorozdzielczej dvfrakcii rentgenowskiej na dyfraktometrze MRD-PHILIPS. Z położeń refleksów 004 wyznaczano parametry sieci warstw w kierunku wzrostu, a z położeń refleksów 224 parametry sieci tych warstw w płaszczyźnie wzrostu. Okazało się, że wygrzewanie nie zmieniało parametrów sieci warstw w płaszczyźnie wzrostu, natomiast w zależności od ciśnieniowych warunków wygrzewania ulegały zmniejszeniu parametry sieci tych warstw w kierunku wzrostu. W przypadku niektórych warstw parametry te były nawet mniejsze od parametrów sieci podłoża GaAs i efekt ten był znaczniejszy po procesach wygrzewania wysokociśnieniowego (Rys. 1). Jak wiadomo Mn w pozycji Ga powoduje wzrost parametru sieci warstwy GaMnAs, a zmniejszenie stałej sieci GaMnAs wraz wygrzewaniem jest znanym zjawiskiem wynikającym zarówno ze zmniejszenia koncentracji międzywezłowego Mn jak i defektów typu "antysite" polegających na wbudowywaniu się As w położenia Ga [2]. Poprzez eliminację defektów punktowych z sieci GaMnAs nie można jednak otrzymać parametrów sieci mniejszych od GaAs. Malenie parametrów sieci GaMnAs poniżej wartości właściwej dla GaAs w wyniku wygrzewania jest zatem szczególnie intrygujące. Zjawisko to nie jest jeszcze ostatecznie wyjaśnione – przypuszcza się, że jest ono konsekwencją powstawania wytraceń magnetycznych w wygrzewanych warstwach GaMnAs [1].



Rys. 1. Skany 2θ/ω GaMnAs/GaAs:

1) po procesie wzrostu

2) po procesie wygrzewania w ciśnieniu atmosferycznym

3) po procesie wygrzewania w ciśnieniu 1.1 GPa

- M. Moreno, V. M. Kaganer, B. Jenichen, L. A. Trampert, L. Daweritz, K. Ploog, *Phys. Rev. B* 72, 115206 (2005).
- [2] J. Masek, J. Kurdnowsky, F. Maca, Phys. Rev. B 67, 153203 (2003).

# RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA SZKŁA METALICZNEGO NA BAZIE Fe PO NANOKRYSTALIZACJI WYSOKOTEMPERATUROWEJ

#### **Zbigniew Bałaga**

# Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Szkła metaliczne na bazie Fe są stopami magnetycznie miękkimi, co pozwala na stosowanie tych materiałów między innymi na rdzenie magnetyczne. Właściwości tych stopów pozwalają na znaczne zmniejszenie strat związanych z procesami przemagnesowania w porównaniu z tradycyjnymi stalami transformatorowymi czy stopami typu Permalloy. Stopy te nie są pozbawione pewnych wad, do których można zaliczyć wysoki współczynnik magnetostrykcji. Wytworzenie w amorficznej osnowie pewnej ilości fazy krystalicznej o ziarnach nanometrycznych pozwala na zmniejszenie magnetostrykcji prawie do zera [1].

Do procesu nanokrystalizacji wykorzystano próbki ze stopu  $Fe_{81}B_{14}Si_3C_2$ o następujących wymiarach: długość 150 mm, szerokość 20 mm i grubość 25 µm, które poddano wyżarzaniu rezystancyjnemu. Parametry obróbki cieplnej były następujące: natężenie prądu 7 A, natomiast czas obróbki zmieniał się w zakresie od 0,9 s do 1,2 s z krokiem co 0,1 s. Rentgenowską analizę fazową oraz ilościową (stopień krystaliczności - Sk) przeprowadzono na podstawie badań wykonanych przy pomocy dyfraktometru firmy SEIFERT XRD 3003 T-T. Przykładowy dyfraktogram po obróbce cieplnej przedstawiono na rys 1. Dodatkowo wyznaczono wielkość otrzymanych nanokrystalitów wykorzystując do tego celu zależność zaproponowaną przez Scherrera. Wyniki przeprowadzonych analiz przedstawiono w tabeli 1.



Tabela 1. Wyniki analizy fazowej oraz ilościowej am – faza amorficzna

I [A]	t [s]	Sk [%]	d [nm]	fazy
7	0,9	-	-	am
7	1	35	11	am+Feα
7	1,1	73	19	am+ Fe $\alpha+$ Fe $_2B$
7	1,2	≈100	27	$Fe\alpha + Fe_2B$

Rys. 1. Dyfraktogram rentgenowski otrzymany z próbki wygrzewanej prądem 7A przez czas 1,2 s

- [1] Yoshizawa Y., Oguma S., Yamauchi K.: New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6044.
- [2] Świerczek J., Lampa H., Nitkiewicz Z., Bałaga Z.: Microstructure and some magnetic properties of annealed Vitrowac<sup>®</sup> 6025X amorphous ribbons, Mat. Sci. Eng. A356 (2003) 108.

# ANALIZA FAZOWA STOPOWANEJ WARSTWY WIERZCHNIEJ NA BAZIE KOBALTU

## Zbigniew Bałaga, Agata Dudek

Politechnika Częstochowska, Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Niektóre elementy turbin narażone są na udary cieplne i mechaniczne. Powierzchnie tych elementów powinny wykazywać się podwyższoną odpornością na ścieranie w porównaniu z materiałem podłoża, z którego wykonany jest element.

Aby zwiększyć trwałość powierzchni nanosi się na nie odpowiedniej grubości warstwy utwardzające, najczęściej wykonane ze stopów kobaltu. Zastosowane technologie wytwarzania takich warstw posiadają jednak pewne ograniczenia a otrzymana warstwa nie zawsze charakteryzuje się oczekiwanymi własnościami.

Autorzy zaproponowali wytworzenie warstwy wierzchniej bogatej w Co poprzez zastosowanie skoncentrowanego źródła energii (plazmy łukowej) do przetopienia powierzchni stali ze szkłem metalicznym, w którym główny pierwiastek stopowy stanowił Co.

Do badań użyto stal konstrukcyjną stopową 40Cr4, przeznaczoną do ulepszania cieplnego i hartowania powierzchniowego. Stan wyjściowy stanowiły pręty walcowane o średnicy 25mm. Wykonano próbki prostopadłościenne o wymiarach 20x70x5. Na powierzchnię stali naniesiono 4 warstwy szkła metalicznego w postaci taśm wytworzonych metodą melt spinning o następującym składzie chemicznym - Co66Fe4Mo2Si16B12 i całkowitej grubości około 100 μm.

Skład chemiczny stopowanej warstwy wierzchniej przedstawiono w tabeli 1.

С	Mn	Si	Cr	Ni	Со	Мо
0,42	0,67	0,66	1,25	0,10	2,53	0,30

Tabela 1. Skład chemiczny warstwy stopowanej, % wag.

Badania fazowe przeprowadzone na dyfraktometrze rentgenowskim Seifert 3003 T-T ujawniły obecność fazy Feα, jednak wyznaczony parametr sieci powstałego w wyniku hartowania przetopieniowego martenzytu sugeruje tworzenie roztworu różnowęzłowego przez pierwiastki stopowe.

#### Literatura

[1] A. Dudek, Z. Bałaga: Stopowanie stali 40Cr4 z wykorzystaniem plazmy łukowej.

VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowa, Częstochowa 2007, 89-92

# STRUKTURA WARSTW Ni/Pt NA MONOKRYSZTAŁACH SiC – DIODY SCHOTKY'EGO

# Ryszard Diduszko<sup>1,2</sup>, Lech Dobrzański<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych , ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa <sup>2</sup> Przemysłowy Instytut Elektroniki, ul. Długa 44/50, 00-241 Warszawa

Ni oraz Pt są metalami które maja dużą pracę wyjścia: odpowiednio 5.15eV i 5.65eV. Po nałożeniu metalizacji na SiC tworzą zatem bariery Schotky'ego, z których niklowa jest stosowana przez firmy produkujace profesjonalne diody mocy. Ponadto krystalizująca faza Ni<sub>2</sub>Si jest od dawna znana jako stabilna w obecności SiC (nie modyfikuje się w czasie pracy przyrządu) i daje bardzo dobry kontakt omowy. Otrzymuje się tą fazę wygrzewając złącze w temperaturze wyższej niż 900C. Pomiedzy 600C a 900C tworzą sie inne krzemki Ni-Si które nie są w literaturze jednoznacznie opisane. Wegiel wystepuje jako zdyspergowany atomowo lub w klasterach w warstwie krzemkowej, a jego obecność wpływa na trwalość i niezawodność kontaktów. Problemem są też tlenki niklu tworzące sie w procesie wygrzewania złącza Ni-SiC lub w czasie pracy diody z dużymi mocami. Stad zdecydowano się na dwa składniki naszego kontaktu: Ni i Pt.

Warstwy metaliczne były nakładane na monokrystaliczne płytki SiC poprzez rozpylanie z targetów Ni, Pt w głowicach magnetronowych. Grubości warstw po procesie wynosiły odpowiednio 50nm i 150nm.

Pomiary struktury warstw metalicznych przeprowadzono na dyfraktometrze proszkowym Siemens D500 z półprzewodnikowym detektorem Si[Li], stosując 1° odchylenia powierzchni próbki od warunków Bragg-Brentano w celu eliminacji odbić 001 monokrystalicznego podłoża SiC.

Warstwa niewygrzewana (Rys.1.) zawiera dość izotropowy rozkład krystalitów Pt, Ni oraz ślady tlenku PtO. Po wygrzaniu w temperaturze 500C obraz dyfrakcyjny (Rys.2.) pokazuje warstwę metaliczną Pt i międzymetaliczną (Pt,Ni), obie zorientowane kierunkiem [111] prostopadle do powierzchni próbki.



warstwy Pt/Ni na SiC.

Rys.2. Dyfraktogram warstwy meta licznej po wygrzaniu 500C.

Po wygrzaniu złącza powyżej temperatury 900C pojawia się nowa faza krzemku; jest izostrukturalna z fazą NbMnSi (JCPDS 19-783). Założono identyczną budowę PtNiSi z grupą przestrzenną P -6 2 m i po analizie Rietvelda usyskano dobrą zgodność dyfraktogramu doświadczalnego z obrazem symulacyjnym (Rys.3.). Wyznaczone stałe sieci wynoszą a = 6.4364 Å, c=3.5739 Å.



Rys.3. Dyfraktogram warstwy złącza diody Schotky'ego po wygrzaniu w temp. 900C.

W temperaturach pośrednich wygrzewaniu złącza (600C), na dyfraktogramach obserwuje się steksturowane fazy metaliczne Pt i (Pt,Ni) oraz linie pochodzące prawdopodobnie od powstających faz krzemkowych i nadstruktury od uporząd-kowanego roztworu stałego (Pt,Ni). Interesujące jest to, że skład fazowy jest różny dla obu stron metalizowanej płytki monokrystalicznej tzn. dla strony krzemowej i węglowej. Przy czym monokrystaliczna płytka SiC była z obu stron tak samo przygotowywana do metalizacji (polerowana i trawiona). Zachodzące reakcje z pod-łożem będa przedmiotem dalszych badań.

Praca była częściowo finansowana przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji, grant nr 3 T08D 064 30

# $CRYSTAL STRUCTURES OF THE R_{3}Ag_{1-\delta}SnS_{7} (R=La, Ce; \delta=0.18-0.19)$ $AND R_{3}Ag_{1-\delta}SiS_{7} (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, \delta=0.10-0.23) COMPOUNDS$

M. Daszkiewicz<sup>1</sup>, L.D. Gulay<sup>1,2</sup>, O.S. Lychmanyuk<sup>2</sup>, V.Ya. Shemet<sup>3</sup>, A. Pietraszko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna str. 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland
<sup>2</sup>Department of General and Inorganic Chemistry, Volyn State University, Voli Ave. 13, 43009 Lutsk, Ukraine
<sup>3</sup>Department of Chemistry, Lutsk State Technical University, L'vivska str. 75, 43018 Lutsk, Ukraine

The crystal structures of new quaternary  $R_3Ag_{1-\delta}SnS_7$  [1] and  $R_3Ag_{1-\delta}SiS_7$  [2] compounds were determined by means of X-ray single crystal diffraction. They crystallize in P6<sub>3</sub> space group with following parameters:

 $\begin{array}{l} La_{3}Ag_{0.82}SnS_{7} \ a = 1.0399(1) \ nm, \ c = 0.6016(1) \ nm \ (R1=0.0149), \\ Ce_{3}Ag_{0.81}SnS_{7} \ a = 1.0300(1) \ nm, \ c = 0.6002(1) \ nm \ (R1=0.0151), \\ La_{3}Ag_{0.90}SiS_{7} \ a = 1.04168(8) \ nm, \ c = 0.57825(4) \ nm \ (R1=0.0116), \\ Ce_{3}Ag_{0.82}SiS_{7} \ a = 1.0312(1) \ nm, \ c = 0.57395(7) \ nm \ (R1=0.0152), \\ Pr_{3}Ag_{0.85}SiS_{7} \ a = 1.0248(1) \ nm, \ c = 0.57223(5) \ nm \ (R1=0.0105), \\ Nd_{3}Ag_{0.81}SiS_{7} \ a = 1.0192(1) \ nm, \ c = 0.57020(6) \ nm \ (R1=0.0292), \\ Sm_{3}Ag_{0.77}SiS_{7} \ a = 1.0100(1) \ nm, \ c = 0.56643(6) \ nm \ (R1=0.0208). \end{array}$ 

The nearest neighbours of the R, Ag and Sn(Si) atoms are exclusively S atoms. The latter form bi-capped trigonal prisms around the La(Ce) atoms and distorted tetrahedrons around the Sn(Si) atoms. The Ag (Ag1) atoms have a triangular surroundings: they are located very close to the planes built of three S atoms. The Ag2 atoms are located practically in the centers of trigonal antiprisms. Gradual changes of the silver amount in both Ag1 and Ag2 positions in the series of chalcogenides were found. Additional structural investigations of the  $R_3Ag_{1-\delta}SnS_7$  (R=La, Ce;  $\delta$ =0.18-0.19) compounds at 12 K, 450 K and 530 K were performed. The pseudopotentials determined through the Ag atoms shows relatively low barrier between two nearest positions which decreases when temperature rises.



#### References

M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, A. Pietraszko, V.Ya. Shemet, J. Solid State Chem., (2007) in press.
 M. Daszkiewicz, L.D. Gulay, O.S. Lychmanyuk, A. Pietraszko, J. Alloys Compd., (2007) in press.

# CRYSTAL STRUCTURES OF THE La<sub>2</sub>CuInSe<sub>5</sub> AND La<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>In<sub>4</sub>S<sub>13</sub> COMPOUNDS

Lubomir D. Gulay<sup>1,2</sup>, <u>Marek Daszkiewicz</u><sup>2</sup>, Misha R. Huch<sup>1</sup>, and Adam Pietraszko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of General and Inorganic Chemistry, Volyn State University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna str. 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

The synthesis of new chalcogenides has become a principle direction in modern chemistry due to their thermal, electrical and optical properties [1]. Therefore the synthesis and the investigation of the crystal structures of new complex chalcogenides is important step in a search for new materials.

X-ray powder diffraction studies of new quaternary  $R_2CuInS_5$  (R=La, Ce, Pr, Nd and Sm) and  $R_2CuInSe_5$  (R=La, Ce and Pr) compounds (space group *Pnma*) have been investigated recently in Refs. [2] and [3] respectively. However, the crystal structure of the only one La<sub>2</sub>CuInS<sub>5</sub> compound has been determined using single crystal diffraction. The crystal structures of both series of the  $R_2CuInS_5$  and  $R_2CuInSe_5$  compounds are similar. The differences exist for the positions of the Cu atoms. The disorder of the positions of the Cu atoms in the La<sub>2</sub>CuInS<sub>5</sub> compound has been observed during our single crystal investigation. At the same time the positions of the Cu atoms in La<sub>2</sub>CuInSe<sub>5</sub> are completely ordered according to our powder diffraction refinement.

The crystal structures of two quaternary compounds were determined by means of X-ray single crystal diffraction [4]. La<sub>2</sub>CuInSe<sub>5</sub> crystallizes with orthorhombic *Pnma* space group (Pearson symbol *oP*36, *a*=1.20512(9) nm, *b*=0.41222(2) nm, *c*=1.7579(1) nm, *R*1=0.0204, *wR*2=0.0421), whereas La<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>In<sub>4</sub>S<sub>13</sub> crystallizes with *Pbam* space group (Pearson symbol *oP*92, *a*=2.0523(1) nm, *b*=2.5118(1) nm, *c*=0.40241(2) nm, *R*1=0.0294, *wR*2=0.0462). The La atoms are surrounded by bi-capped trigonal prisms, the Cu atoms by tetrahedra, Ag atoms by octahedra, the In atoms by tetrahedra or octahedra. In spite of completely ordered structure of the La<sub>2</sub>CuInSe<sub>5</sub> compound the positions of some In atoms in the structure of La<sub>4</sub>Ag<sub>2</sub>In<sub>4</sub>S<sub>13</sub> are disordered.



#### References

[1] Eliseev AA, Kuzmichyeva GM (2005). in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier, Amsterdam, Vol. 13, Chapter 89, p. 191.

- [2] M.R. Huch, L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, A. Pietraszko, J. Alloys Compd., 425 (2007) 230.
- [3] M.R. Huch, L.D. Gulay, I.D. Olekseyuk, J. Alloys Compd., in press
- [4] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, M.R. Huch, A. Pietraszko, Monatsh. Chem., (2007) in press.

# $[CoX_2 - 2,2]$ -bipyridine $- K_2CrO_4$ (X = Cl, NO<sub>3</sub>) SYSTEM

<u>A. Wojciechowska<sup>1</sup>, M. Daszkiewicz<sup>2</sup>, A. Pietraszko<sup>2</sup>, A. Kochel<sup>3</sup></u>

 <sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Wroclaw University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wroclaw
 <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna str. 2, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław,
 <sup>3</sup>Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,

Crystal structure determination were performed for three crystals formed in the  $[CoX_2 - 2,2]$ -bpy  $- K_2CrO_4$ ] (X = Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) system. The complex of formula  $[Co(bpy)_3]_2CrO_4Cl_2$ :14H<sub>2</sub>O (1) crystallizes in monoclinic noncentrosymmetric Cc space group with the lattice parameters a = 13.6241(5) Å, b = 22.9157(9) Å, c = 23.4316(8) Åand  $\beta = 104.946(3)$  deg. Two independent  $[Co(bpy)_3]^{2+}$  ions are transformed by the glide plane c and the A and  $\Delta [Co(bpy)_3]^{2+}$  stereoisomers can be related by pseudoinversion centre. Two crystals were formed in synthesis where the  $Co(NO_3)_2$  was used. The complex  $[Co(bpy)_3](CrO_4)_{0.5}NO_3 7H_2O$  (2) crystallizes in C2/c space group with a = 24.337(5) Å, b = 13.957(3) Å, c = 21.525(4) Å and  $\beta$  = 90.91(3) deg. The crystal structure of  $[Co(bpy)_3](CrO_4)_0$  5NO<sub>3</sub> 7H<sub>2</sub>O (2) and spectroscopic (IR, FIR, NIRproperties have been thoroughly characterized in Ref. [1]. The UV-Vis)  $[Co(bpy)_2(NO_3)]OH \cdot 4H_2O$  (3) compound crystallizes in monoclinic C2/c space group with a = 10.949(2) Å, b = 16.047(3) Å, c = 14.456(3) Å,  $\beta$  = 101.92(3) deg [2]. Water molecules, chromate and chloride anions create carcass abounding with hydrogen bonding. The crystal structures of the complex 2 and 3 are ordered, whereas some water molecules in the structure of 1 occupy two different positions. The electronic spectra of the complexes 1 and 3 indicated the presence of the  $CoN_6$  and  $CoN_4O_2$  chromophore, respectively. The position of d-d bands are typical for strongly distorted sixcoordination environment of  $\text{Co}^{2+}(1)$  and  $\text{Co}^{3+}(3)$  [3].

#### References

- A. Wojciechowska, Z. Staszak, W. Bronowska, A. Pietraszko, M. Cieslak-Golonka, J. Mol. Struct., 654 (2003) 197.
- [2] C.W. Reimann, M. Zocchi, A.D. Mighell, A. Santoro, Acta Cryst. B, 27 (1971) 2211.
- [3] Lever A.B.P., Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam, (1984).

# X-RAY ANALYSIS OF THE CRYSTALLINE AND LIQUID O-NITROANISOLE C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub>

#### Henryk Drozdowski, Anna Mansfeld, Zdzisław Błaszczak

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

Investigation of o-nitroanisole was initiated by H.L. Donle [1] and E.G. Cowley [2], who determined the dipole moment of his liquid molecule in benzene solution. Then B. Eda and K. Ito [3] determined the dipole moment of o-nitroanisole molecule at 298 K to be  $\mu = 4.93$  D. This value of the dipole moment corresponds to the coplanar arrangement of the nitric group relatively to the benzene ring (Fig. 1). O-nitroanisole in the crystalline phase has a symmetry  $P2_1/c$ , and its elementary cell contains four molecules [4]. O-nitroanisole was also studied in the gas state by L.G. Groves and S. Sugden [5].

The structure of *ortho*-nitroanisole  $C_7H_7NO_3$  at 293 K was investigated using the X-ray diffraction method. The observable range of scattering angles was  $6^\circ \le 2\Theta \le 120^\circ$ . Monochromatic radiation  $MoK_\alpha$  enabled determination of the scattered radiation intensity between  $S_{min} = 0.925 \text{ Å}^{-1}$  and  $S_{max} = 15.313 \text{ Å}^{-1}$ . The angular distribution of the intensity of scattered X – ray is characterized by two general maxima which are responsible for intermolecular interactions. The most probable parameters of *ortho*-nitroanisole molecule were determined from the detailed analysis of the distributions of scattered X – radiation intensity.

From the position of the main maximum in the scattered radiation intensity distributios the mean of the least intermolecular distance  $\overline{R}$  were calculated. The structural data obtainable by X – ray analysis for the liquid studied was discussed. The benzene rings of two molecules are situated in parallel plane what results in antiparallel setting of the dipole moments of the *ortho* – nitroanisole molecules.

Assumption of the planar model of the o-nitroanisole molecule corresponds to the energetically most stable position of the  $-OCH_3$  group as then the  $\pi$ -electron cloud of the oxygen atom is maximally overlapped with the  $\pi$ -electron cloud of the double bonds of the benzene ring. The  $-OCH_3$  group can perform rotations about the C(1)-O(3) bond (Fig. 1). However, because of the  $NO_2$  group in the *ortho* position and the coupling effect with the benzene ring it is a hindered rotation, reduced to vibrations about the energetically favoured configurations.

In the liquid *ortho*-nitroanisole, similarly as in 1,4-dimethylbenzene [6,7], the molecules are arranged with their benzene rings in parallel. The mean distances calculated for two molecules of o-nitroanisole in the antiparallel arrangement between the oxygen atoms and the nitrogen atoms of the functional groups  $(O-CH_3)_1 \cdots (O-CH_3)_2$  and  $(NO_2)_1 \cdots (NO_2)_2$  are 7.57 Å.



Fig. 1. Model of *o*-nitroanisole molecule;  $\mu = 4.93$  D. Numbers 1–7 denote atoms of carbon;  $\alpha = 118^{\circ}92'$ ,  $\beta = 126^{\circ}47'$ ,  $\gamma = 109^{\circ}28'$ ,  $\delta = 115^{\circ}80'$  ( $R_c = 1.80$  Å,  $R_N = 1.50$  Å,  $R_O = 1.40$  Å,  $R_H = 1.17$  Å)

#### References

- [1] H.L. Donle, K.A. Gehrckens, Z. Phys. Chem., B18, 316 (1932).
- [2] E.G. Cowley, J.R. Partington, J. Chem. Soc., II, 1257 (1933).
- [3] B. Eda, K. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 29, 524 (1956).
- [4] A.I. Kitaigorodsky, P.M. Zorky, B.K. Belsky, *Strojenie organiczeskowo wieszczestwa*, Izdatielstwo "Nauka", Moskwa 1976.
- [5] L.G. Groves, S. Sugden, J. Chem. Soc., II, 1782 (1937).
- [6] H. Drozdowski, J. Mol. Struct., 783, 204–209 (2006).
- [7] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 44 (1), 21-30 (2006).

# X-RAY STRUCTURAL COMPARATIVE ANALYSIS OF O-NITROANISOLE C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> AND LIQUID SOLUTION OF O-NITROANISOLE IN 1,4-DIMETHYLBENZENE C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

#### Henryk Drozdowski and Anna Mansfeld

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

O-nitroanisole has been studied in the solid [1], liquid [2] and gas phase [3]. In this study structural X-ray diffraction analysis of a 10% solution of o-nitroanisole in 1,4-dimethylbenzene was made. Diffraction patterns of the solution were obtained on an X-ray diffractometer TUR-M62 with an X-ray lamp of a molybdenum anode. The characteristic radiation of the lamp was monochromatised by a graphite crystal. The samples were placed in thermostated cells and mesurements were made at 293 K.

The scattered intensity distribution was measured by a goniometer HZG-3 (made by Carl Zeiss) for the angles  $3^{\circ} \le \Theta \le 60^{\circ}$  at every 0.2°, where  $2\Theta$  is the scattering angle. The small-angle scattering ( $0^{\circ} < \Theta \le 3^{\circ}$ ) results were extrapolated to the origin of the coordinate system using a second-order function (Fig. 1).

The experimentally obtained function of the angular distribution of the scattered X – ray intensity was corrected to include the polarization and absorption factors and then normalized [4].

The quantitative interpretation of X – ray diffraction patterns is based finding the positions of the main maxima of the scattered radiation intensity  $\Theta_{max}$  and employment of the formula [5]:

$$\overline{R} = \frac{7.73}{S_{max}} - 0.3,$$

for the mean least distance between the centres of scattering molecules. The value of  $S_{max} = 4\pi \sin \Theta / \lambda$  is directly related to the wavelength  $\lambda$  and the angle  $\Theta_{max}$  read out from the angular intensity distribution of the diffraction pattern.

The mean least distance obtained for the solution studiem was  $\overline{R} = 7.51$  Å. This value is almost the same as the mean distances calculated for two molecules in pure o-nitroanisole in the antiparallel arrangement, between the oxygen atoms and the nitrogen atoms of the functional groups  $(O-CH_3)_1\cdots(O-CH_3)_2$ and  $(NO_2)_1 \cdots (NO_2)_2$ , equal 7.57 Å. This result in view of the size of the relevant molecules, proves that in the binary solution studied the intermolecular interactions occurring in pure o-nitroanisole are maintained. The conclusion follows from a comparative analysis of X – ray diffraction data for a 10% solution of ortho-nitroanisole in 1,4-dimethylbenzene with the pattern obtained for pure liquid *ortho*-nitroanisole.

In the liquid ortho – nitroanisole, similarly as in 1,4 – dimethylbenzene [6,7], the molecules are arranged with their benzene rings in parallel.



Fig. 1. Normalized curve of the intensity of scattered X-ray for 10% solution of nitroanisole in 1,4-dimethylbenzene

#### References

- [1] A.I. Kitaigorodsky, P.M. Zorky, B.K. Belsky, *Strojenie organiczeskowo wieszczestwa*, Izdatielstwo "Nauka", Moskwa 1976.
- [2] H.L. Donle, K.A. Gehrckens, Z. Phys. Chem., B18, 316 (1932).
- [3] L.G. Groves, S. Sugden, J. Chem. Soc., II, 1782 (1937).
- [4] H. Ohno, K. Igarashi, N. Umesaki, K.Furukawa, *X-Ray Diffraction Analysis of Ionic Liquids*, Trans Tech Publication, Switzerland-Germany-UK-USA 1994.
- [5] Voigtlaender-Tetzner, Z. Phys., 150, 215 (1958).
- [6] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 44 (1), 21-30 (2006).
- [7] H. Drozdowski, J. Mol. Struct., 783, 204–209 (2006).

# WYSOKOTEMPERATUROWE BADANIA STRUKTURALNE FERROELEKTRYCZNYCH WARSTW GeTe ORAZ GeMnTe

<u>Viktor Domuchowsk</u>i \*, Jarosław Domagała, Rusudan Kikaleishvili, Piotr Dziawa, Tomasz Story

Instytut Fizyki, PAN, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Kryształy GeTe oraz Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te należą do rodziny półprzewodnikowych związków IV-VI [1]. Duża ilość defektów rodzimych (luk kationowych) powoduje, że koncentracja dziur swobodnych jest w tym materiale bardzo wysoka ( $p\sim10^{20} - 10^{21}$  cm<sup>-3</sup>). Kryształy masywne GeTe wykazują poniżej temperatury T<sub>C</sub> =730 K właściwości ferroelektryczne związane z przejściem od struktury soli kuchennej do struktury romboedrycznej [2]. Przejście ferroelektryczne związane jest z przesunięciem jonów Ge z położenia równowagi wzdłuż osi {111}. W kryształach Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te obserwuje się także ferromagnetyzm indukowany wysoką koncentracją nośników ładunku elektrycznego [3]. Wprowadzenie jonów magnetycznych Mn lub Eu pozwala na skuteczne kontrolowanie (obniżenie) temperatury krytycznej przejścia strukturalnego co ma znaczenie dla technologicznego wykorzystania ferroelektrycznych właściwości tych materiałów.



Badania struktury krystalograficznej wykonano dla cienkich warstw GeTe oraz GeMnTe osadzonych metodą MBE na podłoże BaF<sub>2</sub> (111) w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie.

W poprzedniej pracy [4] w GeMnTe kryształach badania strukturv krystalograficznej wykonano obszarze niskich W temperatur. Niniejsze badania obejmują wysokich obszar temperatur, w którym obserwuje się strukturalne przejście fazowe.

Pomiary przeprowadzono przy pomocy dyfraktometru

wysokorozdzielczego "X'Pert MRD" firmy "Philips" (zwierciadło rentgenowskie, monochromator czteroodbiciowy Ge (220), analizator Ge ((220) trójodbiciowy) oraz przystawki wysokotemperaturowej firmy Anton Paar DHS 900 montowanej na główce goniometru. Wyznaczono temperaturę strukturalnego przejścia fazowego dla warstwy  $Ge_{0.948}Mn_{0.052}Te$  ( $T_C=360^{\circ}C$ ).

#### Literatura

[1] D.R. Khokhlov, "Lead chalcogenides: Physics and Applications", Taylor and Francis, New York 2003.

- [2] A. Busmann-Holder, Phys. Rev. B 40, 11639 (1989).
- [3] Y. Fukuma et al., J. Appl. Phys. 93, 4034 (2003).
- [4] V. Domuchowski et al., 48-Konserwatorium Krystalograficzne, Wrocław 2006, A47, 102.

\*-Adres korespondencyjny : domuch@ifpan.edu.pl

# RENTGENOWSKIE BADANIA KRYSZTAŁÓW Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te ORAZ Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>1-y</sub>O<sub>y</sub>

# <u>Viktor Domuchowski</u>\*, Andrei Avdonin, Le Van Khoi, Robert Gałązka, Rusudan Kikaleiszwili

Instytut Fizyki, PAN, al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa, Polska

 $Zn_{1-x}Mn_xTe$  kryształy, wyhodowany pod wysokim ciśnieniem metodą Bridgmana z (ZnTe)<sub>1-x</sub> ,(MnTe)<sub>x</sub> w próżniowej ampule kwarca (10<sup>-6</sup> tor). Ostateczne kryształy miały 10-20 mm średnicy i mniej więcej 60 mm długości .

Dla kryształów  $Zn_{1-x}Mn_xTe_{1-y}O_y$  synteza była przeprowadzona w próżniowych ampułach kwarcu, używając ZnTe, MnTe i ZnO (początkowe materiały). Ampuły były podgrzane do 1450° C i były podtrzymane w tej temperaturze na pięć godzin, żeby osiągnąć lepszą homogenizację. Poczym ampuły były szybko schłodzone. Cały proces trwał w atmosferze azotu pod ciśnieniem 5 bar.

Szybka metoda krystalizacji była wykorzystana, żeby uniknąć segregacji domieszki w stopie i ograniczyć rozprzestrzenienie tlenu. Końcowy materiał miał wymiary 10-14 mm średnicy i mniej więcej 60 mm długości.

Analiza fluorescencji rentgenowskie otrzymanego materiału pokazała jednorodne rozmieszczenie Mn w centralnej części stopu. Rentgenofazowa analiza materiału wykazała brak drugiej fazy i że parametr stałej sieci jedynej fazy wzrasta liniowo ze zmianą Mn zgodnie z zasadą Wegarda.

Pomiary rentgenowskie były wykonane na dyfraktometrze metodą proszku oraz monokryształu . Rentgenostrukturalne badania były prowadzone na dyfraktometrze D-5000"Siemens", z miedzianą anodą (przy obliczeniach Cu K $\alpha_1$   $\lambda$ =1.54056 Å). Zakres pomiarów dla proszkowych prób 10-150 stopni , krok 0.02 stopnia, 10 sek na krok Stale sieci wyliczali metodom Rietvelda DBWS-9807a [1], a ilość Mn ustalałaś metodom fluorescencji rentgenowskie na aparatu "Tracor".

Ustalona zależność parametru stale sieci  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  od Mn: a(x)=6.100 + 0.278\*x oraz wpływ tlenu na rozpuszczalność Mn w ZnTe.

## Literatura

[1]-Programa DBWS-9807a, R.Young, A.Larson, C.Paiva-Santos2

\*-Adres korespondencyjny : domuch@ifpan.edu.pl

# ANALIZA FAZOWA CERAMIKI YSZ PRZY POMOCY SPEKTROMETRU RAMANA

#### **Agata Dudek**

#### Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, ul. Dąbrowskiego 19, 42-200 Częstochowa

Przedmiotem badań były wielowarstwowe powłoki ochronne z barierą cieplną (Thermal Barrier Coatings – TBC).

Typowy układ powierzchniowej warstwy z barierą cieplną wytworzony na powierzchni nadstopów jest strukturą czterowarstwową zawierającą: warstwę wierzchnią podłoża z nadstopu, warstwę przejściową materiału żaroodpornego (Bond Coat-BC), warstwę tlenku aluminium wytworzoną na powierzchni warstwy przejściowej poprzez obróbkę cieplną (Thermally Grown Oxide –TGO) oraz zewnętrzną warstwę ceramiczną stanowiącą barierę cieplną (Thermal Barrier Coating – TBC) –  $ZrO_2+8\%$  Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Y-PSZ).

Celem badań było określenie składu fazowego przy pomocy spektrometru Ramana, bazującej na analizie rozproszonego światła pochodzącego od promieniowania monochromatycznego lasera. Widma Ramana (rys.1) są zależnościami intensywności rozproszonego promieniowania od różnicy energii kwantów promieniowania padającego i rozproszonego.

Badania wykonano za pomocą spektrometru Raman Jobin Yvon T64000 opartym na potrójnym monochromatorze, wyposażonym w mikroskop Olympus BH2. Metoda umożliwia łatwe rozróżnienie poszczególnych faz w powłoce TBC.

Badania ujawniły w powłoce Y-PSZ dublet pochodzący od fazy jednoskośnej o pasmach: 181 i 192 cm<sup>-1</sup>, fazę tetragonalną o pasmach 148, 264, 314, 463, cm<sup>-1</sup>. Objętość fazy jednoskośnej wyniosła około 20%.



Rys.1. Widmo ramanowskie warstwy TBC.

#### Literatura

 Griselda Guidoni, Agata Dudek, Sophoclis Patsias, Marc Anglada: Materials Science and Engineering A 397 (2005) 209–214

# NAPRĘŻENIA WŁASNE W HARTOWANEJ PRZETOPIENIOWO WARSTWIE WIERZCHNIEJ

## Agata Dudek

#### Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, ul. Dąbrowskiego 19, 42-200 Częstochowa

Celem niniejszej pracy, było dokonanie pomiaru i analizy rozkładu naprężeń własnych w hartowanej przetopieniowo powierzchni stali 40Cr4. Próbkę przetopiono plazmą łukową przy natężeniu 115A i napięciu 13,3V oraz prędkości przesuwu 6 mm/s.

Rozkład naprężeń własnych dokonano metodą  $\sin^2 \psi$  [1] na powierzchni próbki w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku przetopienia próbek. Do badań użyto dyfraktometr rentgenowski XRD300 3T/T produkcji niemieckiej firmy SEIFERT wyposażony w przystawkę teksturowo – naprężeniową TSA-3.

Badania przeprowadzono ze zmiennym kątem  $\varphi = 0$  i 90<sup>0</sup>, stosując cztery położenia kąta  $\psi$ : 0,00; 24,095; 35,26; 45,0<sup>0</sup>.

Przy użyciu programu Rayflex – Stress Analize dokonano rozdziału naprężeń na naprężenia składowe równoległe  $\sigma_1$  oraz prostopadłe  $\sigma_2$  do linii przetopienia (tab.1, 2).

Metoda	$\sigma_1$ [MPa]	$\sigma_2$ [MPa]
1.Fit:Parab.>Thresh.	-747,8	-222,7
2.CoG:Fixed	-768,1	-194,3
3.Cross Correlation	-678,4	-253,2

Tabela.1. Rozdział naprężeń w środku ścieżki przetopienia przy kącie  $\varphi=0^{0}$ 

Tabela 2. Rozdział naprężeń w środku ścieżki przetopienia przy kącie  $\varphi=90^{0}$ 

Metoda	$\sigma_1$ [MPa]	$\sigma_2$ [MPa]
1. Fit:Parab.>Thresh	-653,3	-269,3
2.CoG:Fixed	-635,7	-267,6
3.Cross Correlation	-774,9	-264,8

Pomiar naprężeń własnych wykonany nieniszczącą metodą rentgenowską ujawnił w warstwie wierzchniej, hartowanej przetopieniowo, ściskający stan naprężeń własnych, wynoszący około  $\sigma_1$ = - 750MPa i  $\sigma_2$  = - 250MPa.

Obrót próbki o kąt  $\varphi = 90^{0}$  potwierdził wielkość i kierunek badanych naprężeń.

#### Literatura

 Z. Bojarski, E. Łągiewka, *Rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice 1995

# STRUKTURA I MORFOLOGIA FAZ W POWŁOKACH Z KOMPOZYTU NA BAZIE TLENKÓW GLINU I CYRKONU

## Ludwik Górski \* i Andrzej Pawłowski \*\*

\*- Instytut Energii Atomowej, 05-400 Otwock-Świerk.
\*\* - Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30 – 059 Kraków.

Powłoki z kompozytu  $Al_2O_3 + 40\%$  ZrO<sub>2</sub> nakładane były techniką natryskiwania plazmowego plazmą argonowo-wodorową na podłoże metaliczne. Powłoki te ze względu na niskie przewodnictwo cieplne i wysoką odporność termiczną należą do grupy barier termicznych (TBC) stosowanych m.in. w silnikach wysokoprężnych i turbinach gazowych.

Warunki procesu natryskiwania (czas przelotu rzędu milisekund przez łuk plazmowy o temperaturze około  $10^4$ K, co daje szybkość chłodzenia  $10^5 - 10^6$ K/s) sprzyjają przemianom fazowym innym niż w warunkach wygrzewania stacjonarnego w szczególności dla materiałów odznaczających się złożonym polimorfizmem.

Do badania struktury powłoki i rejestracji zachodzących przemian fazowych oprócz stosowanych już wcześniej metod dyfrakcji rentgenowskiej i skaningowej mikroskopii elektronowej użyto metody transmisyjnej mikroskopii elektronowej sprzężonej z dyfrakcją elektronów, co pozwoliło zaobserwować strukturę powłok w skali nanometrycznej. Stwierdzono pojawianie się lokalnych obszarów amorficznych i nanokrystalicznych o składzie quasi-eutektycznym Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 40% ZrO<sub>2</sub>, oraz warstw kryształów kolumnowych i drobnych krystalitów w których oba tlenki występują oddzielnie. Obserwuje się także lokalne fluktuacje składu chemicznego i fazowego. Efekty te związane ze wspomnianymi wyżej warunkami procesu natryskiwania odbiegającymi od równowagi termodynamicznej wyjaśniają wyraźny wzrost tła na dyfraktogramach rentgenowskich powłok w porównaniu z dyfraktogramami proszków przed natryskiwaniem.

Pod wpływem wygrzewania (50 – 100 godzin w temperaturze około 1200K) obserwuje się powolny wzrost stopnia krystaliczności i uporządkowania struktury powłok. Zmniejszają się również fluktuacje składu chemicznego i fazowego.

Zaobserwowano również zależność struktury powłok od parametrów procesu natryskiwania, co ma wymiar aplikacyjny. Dalsze prace nad tym problemem są jeszcze kontynuowane.

# SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE MOLIBDENIANÓW 1,8 - DIAMINOOCTANU

# <u>B. Gawel</u><sup>1</sup>, W. Łasocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, <sup>2</sup>Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, 30-239 Kraków, ul. Niezapominajek 8

Polimolibdeniany są badane z racji ich szerokiego zastosowania w praktyce. Są stosowane między innymi jako katalizatory, pochłaniacze gazów, środki przeciwdziałające korozji, oraz pigmenty. Dodatkową zaletą tych związków jest ich stosunkowo mała toksyczność, dlatego są często brane pod uwagę jako potencjalne środki mogące zastępować dotychczas stosowane bardziej toksyczne substancje.

Dotychczas udało się wyznaczyć bardzo wiele struktur polimolibdenianów, jednak przykładów badań decamolibdenianów jest stosunkowo niewiele. Związki zostały otrzymane w reakcji kwasu molibdenowego z 1,8 dioctyloaminą a ich struktury krystaliczne zostały wyznaczone w oparciu o dane monokrystaliczne uzyskane na dyfraktometrze Bruker-Nonius Kappa CCD z zastosowaniem pakietu WinGX [1, 2].



Rys. 1. Polianiony hepta- i decamolibdenianowy.

Dane krystalograficzne:

heptamolibdenian 1,8 – diaminooctanu:	decamolibdenian tris(1,8 – diaminooctanu)
a = 15.550(5)Å,	a = 11.2564(2)  Å,
b = 30.990(3) Å,	b =11.3701(4) Å,
c = 32.800(7)  Å,	c = 14.7034(7)  Å,
$\alpha = 90.0^{\circ},$	$\alpha = 97.779(1)^{\circ},$
$\beta = 96.217(1)^{\circ}$ ,	$\beta = 109.302(1)^{\circ},$
$\gamma = 90^{\circ}.$	$\gamma = 98.850(1)$ °.
Układ jednoskośny,	Układ trójskośny,
Grupa przestrzenna P2 <sub>1</sub> /c	Grupa przestrzenna P-1.

Badania współfinansowane ze środków grantu MEiN 1 T09A 077 30

#### Literatura

[1] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 1999, 32, 837 - 838

[2] L. J. Farrugia, J. Appl. Cryst. 1997, 30, 565

[3] F.H. Allen, Acta crystallogr. 2002, B58, 380

# ON THE FIBRE BUNDLES APPROACH TO THE DESCRIPTION OF THE SYMMETRY OF MAGNETIC STRUCTURES

# Jerzy Warczewski, <u>Paweł Gusin</u>, Tamara Śliwińska, Grzegorz Urban, Józef Krok-Kowalski

University of Silesia, Institute of Physics, ul. Uniwersytecka 4, PL-40007 Katowice, Poland e-mail: warcz@us.edu.pl, e-mail: pgusin@us.edu.pl

The paper concerns the application of the fibre bundle approach to the description of the magnetic structures and their symmetry groups [1]. Hence the explicit formulas describing both the variety of magnetic structures and their symmetry groups have been derived. The assumption was made that the bundle sections correspond to magnetizations of the separate crystal planes multiplied by a certain Gaussian factor defined in  $\mathbb{R}^1$ , the last factor making the problem continuous and more physical.

Such an approach turns out to be the most general, because it is based on the most general product of two arbitrary spaces, namely the Cartesian product, which is very suitable to the combination of two "worlds", e.g. the "world of positions" (R<sup>3</sup>) and the "world of spins"  $(V_3)$ . Thus the description of crystal structures is to be carried out in  $\mathbb{R}^3$ , whereas the description of spin structures is to be carried out in  $V_3$ . The symmetry groups appearing in the symmetry analysis become structural groups of the bundles. From the other side a higher dimensional space needed to the description of a modulated structure makes here the total space of the bundle. Thus these three methods, namely the symmetry analysis, the higher dimensional embeddings and the fibre bundles are equivalent. Note that the Gaussian factor introduced here plays a double role: it makes the vector M to be a field and simultaneously makes the description of the magnetic structures more physical. The total magnetic group G<sub>m</sub> in the space  $E_6$  is the tensor product of the magnetic group  $G_m$  and the space group  $G_{\Lambda}$  of the crystal structure, where m=f,a,s,fs,ss,t,l. It is worthwhile to mention here that these different magnetic structures have been found by the authors to be related with the values of certain topological invariants [2]. It seems that the above approach could serve also for the description of the symmetry groups of all the other aperiodic structures, like e.g. the modulated nonmagnetic structures, quasicrystals (nonmagnetic and magnetic) etc. The latter will be subject of other publication.

#### References

[1] J. Warczewski, P. Gusin, T. Śliwińska, G. Urban, J. Krok-Kowalski, *Central European Journal of Physics*, 2007, *in press* 

[2] P. Gusin, J. Warczewski, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 281/2-3 (2004), pp.178-187

# TEKSTURA POWŁOK ZrO<sub>2</sub> NATRYSKIWANYCH PLAZMOWO i PRZETAPIANYCH LASEREM CO<sub>2</sub> ORAZ METODĄ SPAWALNICZĄ TIG

#### Józef Iwaszko, Zygmunt Nitkiewicz

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa; e-mail: iwaszko@mim.pcz.czest.pl

Tekstura, czyli wyróżniona orientacja, występuje wówczas, gdy krystality w materiale zostaja zgrupowane wokół jednej lub kilku orientacji. W przypadku powłok wytwarzanych metodą natryskiwania plazmowego obecność tekstury może być wywołana odkształceniem plastycznym natryskiwanych cząstek, ich krystalizacją, jak i ewentualnymi przemianami fazowymi, którym ulegać może natryskiwany materiał. Uprzywilejowana orientacja krystalitów oddziałuje na szereg parametrów mechanicznych i fizycznych powłoki, jest powodem anizotropii wielu własności materiału, stąd znajomość tekstury ma istotne znaczenie praktyczne. Ranga powyższego zagadnienia skłoniła autorów pracy do prześledzenia tekstury w powłokach tlenkowych ZrO<sub>2</sub>+10%CaO, ZrO<sub>2</sub>+8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>+20%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz ZrO<sub>2</sub>+24%MgO uformowanych metodą natryskiwania plazmowego i następnie przetopionych za pomocą metody spawalniczej TIG oraz lasera CO<sub>2</sub> o ciągłej charakterystyce pracy. Ze względu na możliwość wystąpienia w ZrO<sub>2</sub> przemiany martenzytycznej indukowanej zewnętrznymi oddziaływaniami mechanicznymi, badaniom tekstury poddano wyłącznie powierzchnie próbek. Do badań wybrano powłoki wykazujące cechy reprezentatywne dla całego materiału badawczego. W badaniach tekstury wykorzystano technikę refleksyjną (odbiciową). Analizy wykonano za pomocą dyfraktometru Seifert XRD-3003T wyposażonego w przystawkę do badań tekstury i możliwość sporządzania figur biegunowych. Zastosowano promieniowanie charakterystyczne lampy miedzianej.

Omówienie wyników badań: Badania powłok natryskiwanych plazmowo wykazały brak wyraźnie zdefiniowanej tekstury materiału czego wyrazem była równomierna gęstość biegunów na projekcji stereograficznej (rys. 1a). Można zatem przyjąć, że początkowa orientacja, jaka ukształtowała się w materiale w trakcie natryskiwania plazmowego, miała charakter przypadkowy a powstała powłoka posiadała cechy materiału izotropowego (wyjątek stanowiła jedynie powłoka ZrO<sub>2</sub>+20%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w której stwierdzono obecność słabej tekstury włóknistej). Biorac pod uwage specyfike powłok natryskiwanych plazmowo, stanowiacych de facto skupisko "indywidualnych" krystalitów o odmiennych często własnościach fizykochemicznych i budowie krystalograficznej, fakt ten nie powinien dziwić. Nieobecność tekstury w materiale natryskiwanym, to także konsekwencja 'niekorzystnych w kształtowaniu tekstury' własności materiału ceramicznego. Trzeba bowiem pamiętać, że własności takie jak przewodnictwo cieplne czy parametry termomechaniczne w bardzo znacznym stopniu decydują o warunkach krystalizacji materiału, a tym samym o obecności ewentualnej tekstury i jej charakterze. Bardzo małe przewodnictwo cieplne, jak i niskie własności plastyczne tworzywa ceramicznego, były w tym przypadku czynnikami utrudniającymi powstanie tekstury, a to za sprawą mniejszej szybkości chłodzenia stopionych cząstek i niższego stopnia deformacji plastycznej, jakich doznawały cząstki w chwili zderzenia sie z powierzchnia podłoża.

Całkowicie odmienne efekty stwierdzono natomiast w powłokach przetopionych 1b). Materiał przetopiony wykazywał wyraźne uporzadkowanie refleksów (rys. dyfrakcyjnych, prowadzące do powstania lokalnych maksimów gęstości biegunów płaszczyzn sieciowych na projekcji stereograficznej. Należy zatem sądzić, że przetopienie powłoki, prowadząc do stopienia kompozycji tlenkowej, a następnie szybkiej jej krystalizacji, wytworzyło jednolite warunki krzepniecia dla wszystkich cząstek, których to przetopienie objęło. W efekcie procesy te, nadały krzepnacemu materiałowi pewna określoną orientację ziarn, która ukształtowała późniejszą teksturę materiału. Tym samym, zbór indywidualnych cząstek występujących w materiale natryskiwanym, uzyskał w wyniku przetopienia cechy jednorodności pod względem krystalograficznym. Wyrazem tego była obecność miejsc o silnym zagęszczeniu refleksów świadczących o tym, że płaszczyzny krystalograficzne uzyskały jednolite usytuowanie względem padającej wiązki rentgenowskiej (rys. 1b). Stwierdzono ponadto, że przetopienie i towarzyszace mu uporzadkowanie na "poziomie krystalograficznym", spowodowało znaczący wzrost intensywności refleksów. Efekt ten widoczny był zarówno na rentgenogramach, jak i na figurach biegunowych, przy czym efekt ten był bardziej widoczny w przypadku próbek przetopionych za pomocą lasera niż metodą TIG.



Rys. 1. Przykładowe figury biegunowe płaszczyzn {111} powłoki ZrO<sub>2</sub>+MgO natryskiwanej plazmowo (a) oraz przetopionej laserem CO<sub>2</sub> (b).

Charakter uzyskanych figur biegunowych świadczył o uformowaniu się w materiale przetapianym tekstury włóknistej, w której ziarna zorientowane były zgodnie z kierunkiem wzrostu kryształów i z pominieciem uprzywilejowanej orientacji w płaszczyźnie wzrostu tych kryształów. Charakter figur biegunowych oraz przebieg profili rentgenogramów pozwolił wykazać, że dominującą teksturą materiału przetopionego typu  $ZrO_2+20\% Y_2O_3$  oraz  $ZrO_2+MgO$  była tekstura włóknista typu <111> z normalną prostopadła do powierzchni powłoki oraz płaszczyzna sieciowa {111} równoległa do powierzchni powłoki, przy czym w kilku przypadkach oś tekstury włókna była wyraźnie przesunięta poza środek figury biegunowej. W przypadku powłok ZrO<sub>2</sub>+CaO oraz ZrO<sub>2</sub>+8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, w których badania składu fazowego wykazały dominację postaci tetragonalnej ZrO<sub>2</sub>, stwierdzono obecność tekstury włóknistej typu <101>, także wykazującej wielekroć przesunięcie osi poza środek figury biegunowej. Analiza dyfraktogramów pozwoliła ponadto zaobserwować uprzywilejowaną orientację (211)<sub>ZrO2-tetr.</sub> w przypadku ZrO<sub>2</sub>+8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, płaszczyzny płaszczyzny  $(220)_{ZrO2-reg.}$ w ZrO<sub>2</sub>+20% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz płaszczyzny (111)<sub>ZrO2-reg.</sub> w materiale ZrO<sub>2</sub>+MgO.
## THERMALLY STIMULATED PHASE TRANSITIONS OF Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> METALLIC GLASS

## E. Jakubczyk<sup>a</sup>, L. Krajczyk<sup>b</sup>, M. Jakubczyk<sup>c</sup>

 <sup>a</sup> Institute of Physics, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland, e-mail: <u>e.jakubczyk@wsp.czest.pl</u>
 <sup>b</sup>W. Trzebiatowski-Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okolna 2, 50-950 Wrocław, Poland
 <sup>c</sup>Institute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland

The metallic glasses are metastable and spontaneously evolve to new more stable structures, although sometimes still metastable ones. The structural transformation causes the changes of the physical properties. From application the point of view for amorphous materials is valid the stabilization of physical properties with the stated values.

In presentation are the results of investigation of the progressive crystallization of Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> metallic glass. On the basis of X-ray diffraction and DSC studies stated that the phase transition out of the amorphous to the crystalline state proceeds by two stages. Results of DSC allow to calculate parameters of the kinetics of crystallization i.e. the activation energy and the exponent Avrami. By means of the calculated exponents Avrami it was established that at the first and second stages of the crystallization process are crystal growth controlled by diffusion and by interface controlled growth, respectively. A qualitative analysis proves that  $\alpha$ -Fe(Si) phase is created at 723 K and (Fe,Si)<sub>2</sub>B phase is created after annealing at 773 K. The isothermal annealing at 673 K pointed that the crystallization process start after annealing time  $\tau \ge 2 \cdot 10^4$  s.

TEM and SAED studies of  $Fe_{78}Si_9B_{13}$  specimen heated at 823 K for 4 h verify the creation the  $\alpha$ -Fe(Si) and (Fe,Si)<sub>2</sub>B phases stated by X-ray diffraction measurements. TEM observations showed also the presence of the FeB<sub>49</sub> phase(Fig).



# ZASTOSOWANIE GEOMETRII STAŁEGO KĄTA PADANIA (GIXD) DO BADANIA AMORFICZNYCH MATERIAŁÓW CIENKOWARSTWOWYCH

### Małgorzata Karolus

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

### Materiał i metoda badań

Przedmiotem badań były amorficzne stopy SiN osadzane na podłożu z monokrystalicznego krzemu. Badane warstwy o grubości całkowitej rzędu 2µm otrzymano w Zakładzie Inżynierii Powłok Politechniki Łódzkiej przy użyciu metody reakcyjnego rozpylania magnetronowego tarcz z czystego krzemu w atmosferze argonu i azotu w komorze stanowiska próżniowego wyposażonego w cztery magnetrony kołowe o średnicy 100 mm z tarczami z czystego krzemu w temperaturze poniżej 373 K [1].

Badania rentgenowskie zostały przeprowadzone na dyfraktometrze Philips X'Pert PW 3040/60 z wykorzystaniem lampy rentgenowskiej o anodzie molibdenowej ( $\lambda K_{\alpha} = 0.71069$ Å) w zakresie kątowym od 3° do 150° 20 z krokiem pomiarowym 0.5° 20 i czasem zliczeń 1 s. Pomiary wykonano przy zastosowaniu geometrii stałego kąta padania promieniowania rentgenowskiego (GIXD) pod następującymi kątami  $\alpha$ : 0.15, 0.25, 0.5, 1 oraz 2° 20.

### Dyskusja wyników

Na rysunku 1 przedstawiono dyfraktogramy otrzymane dla warstwy SiN przy zastosowaniu różnych kątów padania  $\alpha$ : 0.15, 0.25, 0.5, 1, 2° 2 $\theta$ .

W celu określenia stopnia niejednorodności badanych warstw i opracowania modelu ich budowy wyznaczono efektywną głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego (Rys. 2) zgodnie z zależnością [2]:

$-\ln(1-0.05)$	gdzie: z - efektywna głebokość wnikania.
$z = \frac{1}{\mu[\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin(2\theta - \alpha)}]}$	<ul> <li>μ - suma liniowych współczynników absorpcji faz występujących w badanym materiale,</li> <li>α - kąt padania wiązki promieniowania rentgenowskiego,</li> <li>20 - kąt pod jakim został zarejestrowany refleks</li> </ul>

Wyniki przeprowadzonej analizy SKP wskazują, że warstwa SiN ma budowę niejednorodną z przeważającą fazą amorficzną, w której występują lokalne obszary uporządkowania usytuowane najbliżej podłoża (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, SiO<sub>2</sub>) oraz w warstwie przypowierzchniowej (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC). Zaproponowany model budowy niejednorodnej warstwy SiN przedstawiony jest na Rys. 3.

W celu określenia modelu uporządkowania w fazie amorficznej wykreślono dla wszystkich kątów  $\alpha$  funkcje radialnego rozkładu gęstości atomowej (RDF). Z analizy otrzymanych promieni koordynacyjnych oraz wielkości promieni atomowych składników warstwy ( $r_{si} = 1.172$  Å,  $r_N = 0.53$  Å) wynika, iż podstawowe uporządkowanie w fazie amorficznej jest typu: N-N, Si-N i Si-Si [3].

# **B-67**



Rys.2. Dyfraktogramy otrzymane dla różnych kątów padania  $\Omega$  (# - uchwyt, \* - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ^ - SiO<sub>2</sub>, " - SiC).



Rys.2. Głębokość wnikania promieniowania molib<br/>denowego ( $\lambda K_{\alpha} = 0.71069 \text{ Å}$ ).



Rys.3. Model budowy niejednorodnej warstwy SiN.

## Wnioski

- efektywna głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego jest w przybliżeniu stała w zakresie kątowym 5 -  $80^{\circ} \theta$  i wynosi od 0.03 do 0.43 µm,
- badane materiały mają budowę niejednorodną na osnowie amorficznej występują lokalne obszary uporządkowania faz krystalicznych (przy powierzchni fazy Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC oraz przy podłożu - fazy Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, SiC, SiO<sub>2</sub>),
- podstawowe uporządkowanie fazy amorficznej jest typu: N-N, Si-N, Si-Si.

- B. Wendler, M. Jachowicz, M. Karolus, L.Adamczyk, A. Rylski, Inżynieria Materiałowa 3 (2006) 551-553.
- [2] S.J. Skrzypek, AGH Uczelniane wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Kraków 2002.
- [3] M. Karolus, E. Łągiewka: "The structure studies on Si-N thin layers", Solid State Phenomena vol. 150 (2007) 287-292.

# PRZEMIANY FAZOWE ZACHODZĄCE PODCZAS ODKSZTAŁCENIA I WYŻARZANIA STALI AUSTENITYCZNEJ

## Joanna Kowalska, Wiktoria Ratuszek

Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, Pracownia Krystalografii i Rentgenografii, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

W metastabilnych nierdzewnych stalach austenitycznych podczas odkształcenia zachodzi przemiana martenzytyczna  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , natomiast wyżarzanie takiej stali prowadzi do przemiany odwrotnej  $\alpha' \rightarrow \gamma$ . Przemiany fazowe ( $\gamma \leftrightarrow \alpha'$ ) i relacje krystalograficzne pomiędzy austenitem i produktami przemiany stanowią ważny problem w metalurgii stali i stopów na bazie żelaza. Wiele badań przeprowadzono w celu ustalenia zależności krystalograficznych pomiędzy tymi fazami [1-14]. W przemianie fazowej zachodzącej zgodnie z określoną zależnością krystalograficzną pojedyncza orientacja początkowa prowadzi, zależnie od symetrii i orientacji kryształu macierzystego, do pewnej liczby końcowych orientacji zwanych wariantami krystalograficznymi. Z krystalograficznego punktu widzenia wszystkie możliwe warianty wynikające z transformacji powinny pojawiać się z jednakowym prawdopodobieństwem. Niemniej w praktyce obserwuje się silne zróżnicowanie prawdopodobieństwa występowania określonych wariantów.

Przy uwzględnieniu faktu, że przemiana fazowa zachodzi według określonego wariantu wyboru (variant selection) można przewidzieć teksturę końcową materiału w oparciu o teksturę wyjściową. Zależnie od tego czy przemiana fazowa zachodzi z wyborem określonego wariantu wyboru czy też bez tekstura po przemianie jest odpowiednio silna lub rozmyta.

W wyniku przemiany fazowej austenitu w martenzyt ( $\gamma \rightarrow \alpha'$ ) z pojedynczego ziarna fazy macierzystej może zostać utworzona różna liczba kryształów martenzytu o różnych orientacjach krystalograficznych. Orientacje utworzonych kryształów martenzytu są związane z orientacjami ziarn macierzystego austenitu poprzez ściśle określone relacje krystalograficzne.

Przeprowadzono obszerne badania stali austenitycznej AISI 301 po odkształceniu na zimno i wyżarzaniu. Dyfrakcyjna analiza fazowa jak i badania magnetyczne wykazały, że odkształcenie plastyczne na zimno indukuje przemianę fazową austenitu w martenzyt. Badania tekstury metastabilnej stali wykazały, że rozwój tekstury odkształcenia był złożony, gdyż podczas procesu deformacji zachodziły następujące zjawiska: odkształcanie austenitu, przemiana fazowa  $\gamma \rightarrow \alpha'$ , odkształcanie uprzednio powstałego martenzytu. Dominującą składową tekstury odkształcenia austenitu były orientacje wchodzące w skład włókna  $\alpha = <110> || KN a tekstura dążyła do tekstury typu$  $stopu {110}<112> charakterystycznej dla metali i stopów o małej energii błędu$ ułożenia (EBU). Wraz ze wzrostem stopnia odkształcenia obserwowano ciągły rozwójtekstury martenzytu, która zmierzała do tekstury charakterystycznej dla tekstury ferrytuodkształconego <110> || KW.

Podczas wyżarzania stali 301 w pierwszej kolejności zachodziła przemiana odwrotna  $\alpha' \rightarrow \gamma$  niestabilnego martenzytu w austenit. Tekstura austenitu ulegała wzmocnieniu, natomiast obserwowano spadek intensywności tekstury martenzytu. W niższych temperaturach wyżarzania 400 i 500°C przemiana odwrotna  $\alpha' \rightarrow \gamma$ 

najprawdopodobniej zachodziła na drodze ścinania i stanowiła mały ułamek objętości. Przy wyższych temperaturach wyżarzania przemiana przebiegała na drodze dyfuzyjnej. Powyżej temperatury 750°C zachodziła rekrystalizacja zarówno austenitu odkształconego jak również austenitu powstałego we wcześniejszych etapach wyżarzania wskutek przemiany odwrotnej ( $\alpha' \rightarrow \gamma$ ).

W oparciu o analizę tekstur stwierdzono zależności krystalograficzne pomiędzy teksturą austenitu i martenzytu powstałego podczas odkształcenia, które najlepiej opisują relacje Kurdjumowa-Sachsa (rys. 1) jak również Nishiyamy-Wassermanna.



Rys. 1. Funkcje rozkładu orientacji (FRO) stali 301 po 70% odkształcenia dla austenitu ( $\gamma$ ) i martenzytu ( $\alpha$ ) oraz transformowane FRO martenzytu w austenit ( $\alpha \rightarrow \gamma_{K-S}$ ) zgodnie z relacją Kurdjumowa-Sachsa.

Relacje krystalograficzne pomiędzy orientacjami występującymi w teksturze wyżarzania austenitu i teksturze odkształcenia martenzytu również opisuje relacja Kurdjumowa-Sachsa. Transformacje eksperymentalnych i idealnych funkcji rozkładu orientacji (FRO) wskazują, że nie wszystkie warianty wyboru są realizowane (tzn. Kurdjumow-Sachs - 24, Nischiyama-Wassermann - 12) i przemiana zachodziła z wyborem określonego wariantu.

- [1] D. Gododchild, W. T. Roberts, D. V. Wilson, Acta Metallurgica 18 (1970), 1137
- [2] H. Inagaki, International Conference on Texture of Materials 6 (1981), 149
- [3] O. Hashimoto , S. Satoh , T. Tanaka, Transactions ISIJ 23 (1983), 1028
- [4] H. J. Bunge, M. Humbert, P. I. Welch, Scripta Metallurgica 17 (1983) 1403
- [5] R. K. Ray, J. J. Jonas, International Materials Reviews 35 (1990), 1
- [6] D. Raabe, Acta Materialia 45 (1997), 1137
- [7] M. Sum, J. J. Jonas, Textures and Microstructures 31 (1999), 187
- [8] A. F. Padilha, P. R. Rios, ISIJ International 42 (2002) 325
- [9] A. F. Padilha, R. L. Plaut, P. R. Rios, *ISIJ International* 43 (2003), 135
- [10] Y. He, S. Godet, P. J. Jacques, J. J. Jonas, Solid State Phenomena 105 (2005), 121
- [11] W. Ratuszek, J. Kowalska, M. Rumiński, K. Chruściel, Problemy współczesnej techniki w aspekcie inżynierii i edukacji (2005), 69
- [12] J. Kowalska, W. Ratuszek, A. Zielińska-Lipiec, K. Chruściel, SIM (2006), 35
- [13] W. Ratuszek, J. Kowalska, A. Bunsch, K. Chruściel, Problems of modern techniques in aspect of engineering and education (2006), 237
- [14] Łuksza J., Rumiński M., Ratuszek W., Blicharski M., Hutnik (2007), 53

# ZASTOSOWANIE METODY STATYSTYCZNEJ DO ANALIZY STRUKTURY KWAZIKRYSZTAŁÓW O SYMETRII IKOZAEDRU

## **B. Kozakowski**, J. Wolny

#### Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH w Krakowie

Kwazikryształy są zbudowane z atomów ułożonych w przestrzeni w sposób nieperiodyczny. Pomimo braku komórki elementarnej, widma dyfrakcyjne charakteryzują się typowym dla klasycznych kryształów dyskretnym widmem dyfrakcyjnych. Widma kwazikrystaliczne wykazują także, zabronioną w klasycznej krystalografii, symetrię pięciokrotną.

Modelem trójwymiarowego kwazikryształu jest sieć Ammanna. Zbudowana jest ona z nieperiodycznie ułożonych dwóch elementów: romboedru wydłużonego i romboedru spłaszczonego (rys. 1 po lewej). Ściany obu romboedrów są tzw. złotymi rombami. Stosunek długości ich przekątnych jest równy  $\tau \approx 1.618$ . Zbiór Ammanna wykazuje symetrię charakterystyczną dla ikozaedru. Własności zbioru Ammanna opisane są w [1].

Istnieje wiele stopów kwazikrystalicznych o symetrii ikozaedru. Większość stanowią trójskładnikowe układy zawierające przynajmniej 50% aluminium [2].

Najpowszechniej stosowaną metodą do analizy struktury kwazikryształów jest wielowymiarowa metoda "cut-and-project", która zakłada, że kwazikryształ o symetrii ikozaedru jest strukturą regularną w sześciowymiarowej hiperprzestrzeni. Trójwymiarowa przestrzeń prostopadła do fizycznej ograniczona jest tzw. paskiem rzutowania. Rzut atomów leżących wewnątrz paska na przestrzeń fizyczną daje układ Ammanna, a na przestrzeń prostopadłą, tzw. powierzchnię atomową, którą interpretuje się także jak rozkład położeń atomów w przestrzeni 6D. Dla zbioru Ammanna, powierzchnia atomowa ma kształt triakontaedru rombowego (rys. 1 po prawej).

Model statystyczny opisuje budowę kwazikryształu w przestrzeni fizycznej. Dowolny punkt struktury zapisany jest w nim w tzw. sieci odniesienia. Przykładowo, dla osi x:  $x = p \cdot \alpha_x + u_x$ ,  $\alpha_x = 2\pi/|\mathbf{k_x}|$ , gdzie *p*-liczba całkowity,  $\alpha_x$  – stała sieci,  $u_x$  – położenie w sieci odniesienia. Stałą sieci wiąże się z wektorem falowym ( $|\mathbf{k_x}|$ ) obserwowanym w widmie dyfrakcyjnym. Rozkład położeń punktów w sieci odniesienia  $P(u_x, u_y, u_z)$ , tworzy rozkład nazywany także średnią komórkę elementarną. Ze względu na nieperiodyczność struktury, rozkład  $P(u_x, u_y, u_z)$  należy związać z drugim:  $P(v_x, v_y, v_z)$ , którego stałe są  $\tau$ -krotnie dłuższe. Współrzędne rozkładów w obu układach układają się wzdłuż odcinków o nachyleniu  $-\tau^2$ . Wystąpienie tej zależności jest podstawową własnością układów kwazikrystalicznych. Na zestawie rysunków 2 przedstawione są zależności v(u) dla poszczególnych osi. Stałe sieci związane są z wektorami:  $|\mathbf{k_x}|\approx 53.232$   $|\mathbf{k_y}|\approx 17.296$   $|\mathbf{k_z}|\approx 26.616$ . Zastosowany układ odniesienia: równanie (1).

Można wykazać [2], że kształt rozkładu  $P(u_x, u_y, u_z)$  ma liniowy związek z kształtem powierzchni atomowej. Transformata Fouriera z tego rozkładu pozwala obliczyć natężenie dowolnego piku występującego w widmie dyfrakcyjnym. Na zestawie rysunków 3, dla kierunków: x, y i z, porównane są widma dyfrakcyjne, obliczone numerycznie z ok.13 000 punktów zbioru Ammanna (linia ciągła) oraz teoretyczne (kreseczki nad pikami). Wartości teoretyczne są zgodne z numerycznymi. **B-69** 



Rysunek 1. Po lewej: romby Ammanna; po prawej: triakontaedr rombowy.



Rysunek 2. Zależności v(u) dla trzech osi układu x, y, z.



Rysunek 3. Widma dyfrakcyjne wzdłuż kierunków  $k_x$ ,  $k_y$  i  $k_z$  obliczone numerycznie dla klastra około 13 000 punktów układających się w sieć Ammanna. Kreseczki nad pikami są wartościami obliczonymi teoretycznie przy pomocy modelu statystycznego.

Zastosowany do obliczeń układ przestrzeni prostej 6D. Pierwsze trze osie rozpinają przestrzeń fizyczną, pozostałe trzy: prostopadłą. Przyjęto a=1.

$$\mathbf{e}_{1} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} 0\\0\\1\\0\\0\\1 \end{pmatrix} \mathbf{e}_{j} = \frac{a}{2} \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\left(2\pi j/5\right)\\\sin\theta\sin\left(2\pi j/5\right)\\\cos\theta\\-\sin\theta\cos\left(4\pi j/5\right)\\-\sin\theta\sin\left(4\pi j/5\right)\\\cos\theta \end{pmatrix}, j=2,...,6, \ \theta = \arccos\left(1/\sqrt{5}\right)$$
(1)

- [1] D. Levine, P. J. Steinhardt, Phys. Rev. B, 34, 596(1986)
- [2] W. Steurer, Z. Kristallogr, 219 (2004) 391-446
- [3] B. Kozakowski, J. Wolny, Phil. Mag. 86 (2006) 549-555

## ANALIZA STRUKTURALNA KWAZIKRYSZTAŁU Al<sub>72</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>8</sub> Z WYKORZYSTANIEM MODELU STATYSTYCZNEGO

### **<u>B. Kozakowski</u>**, J. Wolny

#### Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH w Krakowie

Al<sub>72</sub>Ni<sub>20</sub>Co<sub>8</sub> jest kwazikryształem charakteryzującym się symetrią dekagonalną. Zbudowany jest z periodycznie ułożonych płaszczyzn, na których atomy są ułożone w sposób nieperiodyczny. Widmo dyfrakcyjne zawiera zabronioną przez klasyczną krystalografię oś pięciokrotną. Modelem kwazikryształu dekagonalnego jest zbiór Penrose'a. Zbudowany jest on z dwóch rombów: cienkiego i grubego. Wierzchołki ich kątów ostrych są odpowiednio równe 36° i 72°. Model rombowy można połączyć z modelem klastrowym. Klastry pokrywają płaszczyznę także nieperiodycznie. Dodatkowo przekrywają się pomiędzy sobą. Przykładowymi klastrami są zaprezentowane na rys. 3 trzy typy klastrów latawców, szerzej omówionych w [3].

Statystyczny rozkład położeń rombów lub klastrów w wybranej sieci odniesienia opisuje tzw. model statystyczny [2]. Transformata Fouriera obliczona z rozkładu prawdopodobieństwa prowadzi do natężenia dowolnego piku dyfrakcyjnego. Mając wyznaczony teoretycznie czynnik strukturalny, można, przy jego pomocy, udokładnić parametry opisujące badaną strukturę, poprzez minimalizację wartości funkcji błędu opisującej dopasowywanie widma teoretycznego do eksperymentalnego. Funkcja błędu została przyjęta jako:

$$\Delta = \sum_{j=1}^{N_{pikow}} \frac{\left( \left( I_{eksper.} \right)_{j} - \left( I_{teor} \right)_{j} \right)^{2}}{N_{pikow} \left( I_{eksper.} \right)_{i}}$$
(1)

Sumowanie zachodzi po wszystkich  $N_{pikow}$  pikach.  $I_{eksper}$  i  $I_{teor}$  to odpowiednio wartości zmierzone i obliczone określonego piku dyfrakcyjnego. Dla minimalnej, uzyskanej wartości błędu, sporządza się wykresy wiążące  $I_{eksper}$  i  $I_{teor}$  - jak na rys.2.

Dzięki uprzejmości profesora Hiroyuki Takakura uzyskaliśmy dostęp do danych pomiarowych – widma dyfrakcyjnego związku  $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ . Analizie zostało poddanych 264 pików, uśrednionych po 10-krotnej symetrii. Pomiaru widma dokonano na czterokołowym dyfraktometrze przy pomocy promieniowania o długości  $\lambda$ = 0.7107Å. Dopasowane parametry sieci, to *a*=2.43Å (długość boku rombu) oraz c=4.090Å (odległość między płaszczyznami) [1].

Statystyczny rozkład położeń pików Pattersona w średniej komórce elementarnej dla kierunku x i y (rys. 1) układa się w odcinki o nachyleniu  $-\tau^2$ . Świadczy to o kwaziperiodyczności ułożenia układu atomów. Zagęszczenie punktów wokół jednego odcinka dla osi  $u_y$  oraz pięciu dla osi  $u_x$  dowodzi, że atomy dekorują jedynie węzły rombów.

Minimalizację błędu przeprowadzono poprzez zmianę 4 parametrów opisujących każdy atom: położeń x i y w obszarze rombu oraz prawdopodobieństw obsadzenia węzła przez aluminium lub atom metalu przejściowego TM. Jako jednostki strukturalne wybrano trzy rodzaje klastrów: K4, K7 i K17.

Dla wszystkich klastrów uzyskano spójne wyniki dopasowań. Atomy TM obsadzają węzły zbioru Penrose'a (rys. 3). Współczynnik dopasowania widm, R-factor,

osiągnął wartość 6%, gdy z widma wybrane piki o najwyższej intensywności i ok. 30%, gdy analizie poddano wszystkie piki (rys. 2).



Rysunek 1. Po lewej: rozkład  $v_y(u_y)$  położeń pików Pattersona dla badanego związku Al-Ni-Co w średniej komórce elementarnej o  $k_{oy} \approx 12,51$ . Po prawej: rozkład  $v_x(u_x)$  dla  $k_{ox} \approx 10.616$ .



Rysunek 2. Po lewej: wynik dopasowania do wszystkich, 264 unikalnych pików dyfrakcyjnych; po prawej: wynik dopasowania do 22 najjaśniejszych pików dyfrakcyjnych ( $I_{min}$ =0.3· $I_0$ ).



Rysunek 3. Wynik dopasowania położeń atomów TM w różnych klastrach.

- [1] Takakura, H., Yamamoto, A. & Tsai, A. P. (2001). Acta Cryst. A57, 576-585
- [2] B. Kozakowski, J. Wolny Phil. Mag. 86 (2006) 549-555
- [3] A. Dąbrowska, B. Kozakowski, J. Wolny, Acta Cyst., A 61 (2005) 350-357.

## MODELOWANIE STRUKTUR DEKAGONALNYCH KWAZIKRYSZTAŁÓW Z WYKORZYSTANIEM KLASTRÓW

## B. Kozakowski, M. Duda, J. Wolny

### Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH w Krakowie

Struktury dekagonalne należą do kwazikryształów wykazujących periodyczne ułożenie warstw kwazikrystalicznych. Można je wiec traktować jako modelowe kwazikryształy dwuwymiarowe. Do opisu takich struktur można wybrać układanki Penrose'a zbudowane z dwóch rodzajów elementów: grubego i cienkiego rombu. Występowanie dwóch jednostek strukturalnych, ułożonych w sposób aperiodyczny, uniemożliwia użycie dobrze znanego w krystalografii klasycznej pojęcia komórki elementarnej. Można przywrócić periodyczność struktury Penrose'a dokonując opisu w przestrzeniach wielowymiarowych. Taki opis, choć zgrabny matematycznie, prowadzi do wielu nie-fizycznych pojeć, jak, chociażby, przypisanie atomom rozciagłej struktury wewnetrznej w tzw. trójwymiarowej przestrzeni prostopadłej, ortogonalnej do dwuwymiarowej przestrzeni fizycznej. Innym sposobem opisu kwazikryształów jest zastosowanie metod statystycznych, pozwalających na stworzenie tzw. średniej komórki elementarnej. W opisie tym przywrócone jest pojęcie periodyczności struktury, jednak za cenę rozmazania położeń atomów na cały obszar komórki elementarnej. Ściśle określone płożenia atomów w komórce elementarnej zostaję zastąpione stosownymi rozkładami prawdopodobieństwa w komórce średniej. Obydwa opisy, wielowymiarowy i statystyczny, sa sobie całkowicie równoważne dla idealnej struktury Penrose'a. Problem wielowymiarowości pojawia się z opisem struktur zdefektowanych, w przypadku których opis statystyczny może być w pełni rozwinięty.

Innym sposobem opisu struktur Penrose'a jest użycie klastrów. W tym przypadku wybieramy jeden element strukturalny – klaster, który poprzez zastosowanie obrotów i translacji (w tym również obrotów zabronionych w klasycznej krystalografii oraz wybranych translacji niesiecowych) pozwala na pokrycie całej płaszczyzny: bez luk, jednak z dopuszczoną możliwością przekrywania się sąsiednich klastrów. Klaster jest więc pojedynczą jednostką strukturalną dla badanego układu, jednakże ułożenie klastrów nie musi być periodyczne. Zazwyczaj punkty płaszczyzny są elementami wspólnymi dla kilku sąsiadujących klastrów. Przy układaniu klastrów decydują reguły lokalne, które w naturalny sposób determinują wzrost struktury, w tym również uporządkowanie dalekiego zasięgu, są jednak trudne do przełożenia na czynnik strukturalny i widmo dyfrakcyjne. Nie można bowiem zastosować fundamentalnego twierdzenia obowiązującego w krystalografii klasycznej, a sprowadzające transformatę Fouriera dla całego układu do transformaty Fouriera dla pojedynczej komórki elementarnej. W przypadku klastrów trzeba uwzględnić nietrywialny problem wzajemnego przekrywania się składników.

W pracy przedyskutowana zostanie seria klastrów o kształcie latawca, których rozmiary zmieniają się w sposób inflacyjny. I tak, najprostszym jest klaster K4, składający się z czterech atomów dekorujących naroża grubego rombu. W kolejnych etapach inflacyjnych powstaje klaster K7 (z siedmioma atomami dekorującymi) oraz K17 (z siedemnastoma atomami dekorującymi). Wymienione klastry zostaną przeanalizowane pod względem możliwych dekoracji różnymi rodzajami atomów.

#### Literatura:

[1] A. Dąbrowska, B. Kozakowski, J. Wolny, Acta Cyst., A 61 (2005) 350-357.

<sup>[2]</sup> J. Wolny, B. Kozakowski and A. Dąbrowska, Phil. Mag., 86 (2006) 637-643.

# PORZĄDKOWANIE SIĘ STRUKTURY KRYSZTAŁÓW METAMIKTYCZNYCH PODCZAS WYGRZEWANIA

J. Kusz<sup>a)</sup>, D. Malczewski<sup>b)</sup>, <u>M. Zubko</u><sup>a)</sup>, T. Häger<sup>c)</sup>, W. Hofmeister<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup>Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 – 007 Katowice <sup>b)</sup>Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec <sup>c)</sup>Institute of Gemstone Research, Johannes Gutenberg University Mainz, Germany

Minerały metamiktyczne są to naturalnie występujące w przyrodzie substancje amorficzne. Metamiktyzacja jest przejściem typu porządek-nieporządek powstałym na skutek rozpadów α pierwiastków uranu i toru zawartych w strukturze minerałów.

Przedmiotem badania były dwa minerały metamiktyczne: gadolinit i rinkit. Wzór chemiczny gadolinitu to  $REE_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$ , gdzie REE są to pierwiastki ziem rzadkich. Minerał ten występuje w magmowych skałach pegmatytu i krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/a, o parametrach komórki a=10.000(2) Å; b=7.565(2) Å; c=4.768(1) Å;  $\beta$ =90.31°. Struktura składa się z warstw tetraedrów SiO<sub>4</sub> oraz BeO<sub>4</sub>, równoległych do kierunku (001), połączonych nieco zniekształconymi oktaedrami żelaza oraz 8-skoordynowanymi atomami itru, ziem rzadkich i aktynowcami [1]. Badana próbka była całkowicie amorficzna i pochodziła z Ytterby w Szwecji. Datowana jest na 1.795 mld lat.

Rinkit należy do rodziny krzemianów i glinokrzemianów. Wzór chemiczny tego minerału to (Ti,Nb,Al,Zr)(Na,Ca)<sub>3</sub>(Ca,Ce)<sub>4</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(O,F)<sub>4</sub>. Krystalizuje on w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/c, o parametrach komórki a=7.437(2) Å; b=5.664(2) Å; c=18.843(3) Å;  $\beta$ =101.23(1)°. Struktura składa się z równoległych do kierunku (001) warstw oktaedrów, w skład których wchodzą metale Ti, Al, Nb, Zr, Na, Ca, K. Pomiędzy warstwami oktaedrów znajdują się grupy Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oraz dodatkowe kationy metali [2]. Badana próbka datowana jest na 362 ± 17 mln lat.

Polikrystaliczne próbki minerałów poddano rentgenowskim badaniom temperaturowym w atmosferze argonu. Próbki minerałów także badano za pomocą spektroskopii ramanowskiej po uprzednim wygrzewaniu ich w atmosferze argonu.

Na podstawie analizy otrzymanych wyników stwierdzono, że obydwa minerały podczas wygrzewania wracają do pierwotnego stanu krystalicznego i pozostają w nim po schłodzeniu do temperatury pokojowej. Tetraedry SiO<sub>4</sub> oraz BeO<sub>4</sub>, znajdujące się w strukturze, są mocno związanymi, stabilnymi jednostkami strukturalnymi, które nie ulegają zniszczeniu podczas metamiktyzacji. Można sądzić, że podczas wygrzewania powracają one do swojego pierwotnego ustawienia. Potwierdzić to mogą widma ramanowskie, na których możemy zaobserwować zmniejszenie szerokości pików i przesunięcie ich ku mniejszym wartościom liczby falowej. Rinkit dodatkowo wykazuje przejście fazowe w temperaturze 940°C.

Minerały te są badane ze względu na ich zastosowanie podczas datowania skał, prób opracowania nowoczesnego modelu nagromadzenia defektów sieci krystalicznej oraz jako naturalny odpowiednik efektów radiacyjnych powstałych w odpadach nuklearnych.

<sup>[1]</sup> R. Miyawaki, I. Nakai, K. Nagashima, American Mineralogist, 69 (1984), 948-953

<sup>[2]</sup> E. Galli, A.Alberti, Acta Cryst B., 27(1971) 1277

# SUPRAMOLECULAR AGGREGATION OF CYANOMETHYLSULFINYLACETAMIDE AND BENZOYLMETHYL CYANOMETHYLSULFINYLACETATE

M. Szyrej<sup>a</sup>, W. Wieczorek<sup>b</sup>, P. Kiełbasiński<sup>c</sup>, M. Rachwalski<sup>c</sup>

 <sup>a</sup> Institute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University, Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa
 <sup>b</sup> Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
 <sup>c</sup> Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences

Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

Optically active cyanomethylsulfinylacetamide (1) and benzoylmethyl cyanomethylsulfinylacetate (2) were obtained for the first time as a products of enzymatic hydrolysis of prochiral bis(cyanomethyl) sulfoxide using a broad spectrum of nitrile-hydrolysing enzymes under mild conditions (buffer solution of pH 7, 30 °C) [1].

Crystals of (1) obtained from acetonitrile are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , Z=4, with a=5.4439(4), b=7.8636(6), c=14.7783(12)Å, R1 = 0.024 (1675 reflections with I>2 $\sigma$ (I)). Crystals of (2) crystallized from benzene are orthorhombic, space group  $P2_12_12_1$ , Z=8, with a=5.1799(7), b=16.986(2), c=29.057(4)Å, R1 = 0.065 (2722 reflections with I>2 $\sigma$ (I)).

In molecule cyanomethylsulfinylacetamide the bond angles at the S atom are in the range 96.38(7)°- 106.42(7)°, which corresponds to tetrahedral geometry. Atom S exhibiting absolute configuration as  $S_{S1}$ . The crystal structure of benzoylmethyl cyanomethylsulfinylacetate contains two crystallographically independent molecules in the asymmetry unit. The angles about the S atom are 96.2(2)-105.6(2)° in molecule A and 97.9(3)- 106.1(3)° in molecule B, and the assumed position of the lone pair of electrons indicate a distorted tetrahedral environment, with S atom exhibiting absolute configuration as  $R_{S1}$  in both crystallographically independent molecules.

The conformation of the molecules (1) is stabilized by the short C1-H1<sup>···</sup> $\pi$ (C4) (H...A 2.59(2)Å, D-H...A 110.4(14)°) intramolecular interactions with graph-set notation *S*(5). Crystal structure is stabilized by two strong N-H<sup>···</sup>O, three weak C-H<sup>···</sup>O and one weak C-H<sup>···</sup>N interactions. The N2-H2B<sup>···</sup>O1(1-x, -1/2+y, 3/2-z) and C1-H1A<sup>···</sup>O1 interactions each together constitute a pairs of bifurcated donor bonds generating a chelate ring of graph set  $R_2^1(6)$ . Interactions C1-H1B<sup>···</sup>O1(-x, -1/2+y, 3/2-z) and C3-H3B<sup>···</sup>O2 (-x, -1/2+y, 3/2-z) together generate  $R_2^2(10)$  motif. Interactions N2-H2A<sup>···</sup>O2 (1/2+x, 3/2-y, 2-z) and C3-H3A<sup>···</sup>N1(-1+x, y, z) together generate  $R_2^2(18)$  motif with sequence aab.

The conformation of the two crystallographically independent molecules of (2) is stabilized by the short C8-H8<sup>...</sup>O4 (H<sup>...</sup>A 2.51Å, D-H<sup>...</sup>A 98.4° (A) and H<sup>...</sup>A 2.47Å, D-H<sup>...</sup>A 99.7° (B)) intramolecular interactions with graph-set notation *S*(5). In molecule A was also found aromatic hydrogen bond C1A-H1A<sup>...</sup> $\pi$ (C4A) (H<sup>...</sup>A 2.67Å, D-H<sup>...</sup>A 103.3°). In molecule B the same interaction is weaker. Molecule A and B are connected by three weak C5A-H5A<sup>...</sup>O4B(H...A 2.51Å, D-H...A 164.4°), C5A-H5B<sup>...</sup>O2B (H...A

2.70Å, D-H...A 120.0°), and C3B-H3C<sup>••</sup>O1A(H...A 2.52Å, D-H...A 129.7°), interactions. Crystal structure is stabilized by ten weak C-H<sup>••</sup>O and six C-H<sup>••</sup>N interactions and one aromatic hydrogen bond C8A-H8A... $\pi$ (C11B). The C3B-H3D<sup>••</sup>O1(x-1, y, z) and C1B-H1D<sup>••</sup>O1B; C3A-H3B<sup>••</sup>O1A(x-1, y, z) and C1A-H1B<sup>••</sup>O1A; C3A-H3B<sup>••</sup>O2A(x-1/2, -y+3/2, -z) and C1A-H1B<sup>••</sup>O2A interactions each together constitute a pairs of bifurcated donor bonds generating a chelate rings each of graph set  $R_2^1(6)$ . The C3A-H3B<sup>••</sup>O4A and C3A-H3B<sup>••</sup>O2A together constitute a pair of bifurcated acceptor bonds generating a ring of graph set  $R_1^2(7)$ . Interactions C1B-H1D<sup>••</sup>O1B (x-1,y,z) and C5B-H5D<sup>••</sup>O4B (x+1,y,z) together generate  $R_2^2(14)$  motif, C3A-H3A<sup>••</sup>O4A, C1A-H1B<sup>••</sup>O2A together generate  $R_2^2(13)$  motif.

The supramolecular aggregation is completed by the presence of aromaticaromatic weak interactions with the two different arrangement: parallel-displaced faceto-face orientation with center-to-center distance of 4.301(5)Å ( $\pi$ A<sup>...</sup> $\pi$ B intramolecular) and most favorable T-shaped edge-to-face orientation with center-to-center distance of 5.612(5)Å and 5.179(5)Å (intermolecular). There also found intra- and intermolecular van der Waals short contacts.



cyanomethylsulfinylacetamide

benzoylmethyl cyanomethylsulfinylacetate

Fig. 1. A view of the molecule of (1) and (2), showing the atom-numbering scheme. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

#### References

[1] Piotr Kiełbasiński, Michał Rachwalski, Marian Mikołajczyk, Małgorzata Szyrej, Michał W. Wieczorek, Roel Wijtmans and Floris P. J. T. Rutjes, Enzyme-promoted desymmetrisation of prochiral bis(cyanomethyl) sulfoxide, Adv. Synth. Catal., in press.

# Spis uczestników i autorów prac List of participants and authors

(czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium i Sesji)

Ross J.	Angel	USA	B-8
Czesław	August	Wrocław	A-70
Andrei	Avdonin	Warszawa	B-59
Agnieszka	Balińska	Częstochowa	<i>B-10</i>
Zbigniew	Bałaga	Częstochowa	B-50, B-51
Bogdan	Bana <b>ś</b>	Wrocław	<i>B-46</i>
Katarzyna	Baranowska	Gdańsk	A-17, B-1, B-30
Leonard J.	Barbour	RPA	A-72
Anna	Barcicka	Lublin	<i>B-14</i>
Jakub	Barciszewski	Poznań	<i>B</i> -7
В.	Barszcz	Kielce	A-9
Maciej	Barys	Wrocław	<i>B-4</i>
Jadwiga	B <b>ą</b> k-Misiuk	Warszawa	<i>B-49</i>
Julia	B <b>ą</b> kowicz	Wrocław	B-5
Barbara	Becker	Gdańsk	O-17, B-30, B-31, B-32
Gabriela	Bednarek	Katowice	<i>B-44</i>
Agata	Białońska	Wrocław	A-28
Anna	Bielenica	Warszawa	<i>B-42</i>
Bożena	Bierska-Piech	Katowice	<i>B-48</i>
Zdzisław	Błaszczak	Poznań	B-56
Michał P.	Błaszczyk	Łódź	<i>B-3</i>
Jerzy	Błażejowski	Gdańsk	A-20, A-32, A-35
Jerzy	Bodzenta	Gliwice	A-18
Jacek	Bogdanowicz	Katowice	A-42
Joanna	Bojarska	Łódź	O-3, A-21, B-6, B-47
Robert	Bronisz	Wrocław	В-9
Iwona	Bryndal	Wrocław	<i>B-2</i>
Anna	Brzuszkiewicz	Wrocław	0-1

Armand	Budzianowski	Poznań	<i>B-12</i>
Anna	Bujacz	Łódź	0-1, 016
Grzegorz	Bujacz	Poznań	O-16, A-19
Maciej	Bujak	Opole	B-8, B-22
Ewa	Bukowska	Wrocław	
Marta	Bukowska	Tarnów	<i>B-25</i>
Adam	Bunsch	Kraków	0-21
Andrzej	Burian	Katowice	<i>S-4</i>
Marylise	Burone	Francja	A-31
Herve	Cailleau	Francja	A-31
Stefan	Carlson	Szwecja	A-53
Yngve	Cerenius	Szwecja	A-53
Magdalena	Chojnacka	Wrocław	A-36
Jaroslaw	Chojnacki	Gdańsk	B-31, B-32
Darota	Chwaleba	Wrocław	B-13
Zbigniew	Ciunik	Wrocław	O-1, A-28, B-4
Anthony W.	Coleman	Francja	A-22, A-71
Eric	Collet	Francja	A-31
D.	Czakis-Sulikowska	Łódź	<i>B-29</i>
Agnieszka	Czapik	Poznań	B-11
Oksana	Danylyuk	Warszawa	A-71
Jolanta	Darul	Poznań	A-53
Marek	Daszkiewicz	Wrocław	A-14, A-15, B-53, B-54, B-55
Ryszard	Diduszko	Warszawa	<i>B-52</i>
Anna	Dobrowolska	Wrocław	A-68
Ewa	Dobruchowska	Łódź	A-7
Lech	Dobrzański	Warszawa	B-52
Anna	<i>Dolęga</i>	Gdańsk	A-17, B-1
Sławomir	Domagała	Warszawa	<i>O-18, B-27</i>
Jarosław	Domagała	Warszawa	B-49, B-58
Andrzej A.	Domański	Opole	A-11
Paulina M.	Dominiak	Warszawa	A-24
Viktor	Domuchowski	Warszawa	B-58, B-59
Sylwia	Dorabiała	Poznań	B-34

Henryk	Drozdowski	Poznań	O-11, B-56, B-57
Aleksandra	Drzewiecka	Lublin	B-14
Michał	Duda	Kraków	B-71
Agata	Dudek	Częstochowa	B-51, B-60, B-61
Włodzimierz	Dudziński	Wrocław	B-46
J.	Dygas	Warszawa	A-43
E.	Dynowska	Warszawa	<i>B-49</i>
Piotr	Dziawa	Warszawa	<i>B-58</i>
Agnieszka	Dzier <b>ż</b> awska-Majewska	Łódź	<i>B-15</i>
Kamil	Dziubek	Poznań	<i>O-10</i>
Julita	Eilmes	Kraków	A-24
Krzysztof	Ejsmont	Opole	A-11, B-35
Catharebi	Esterhuysen	RPA	A-72
Michał	Fedoryński	Warszawa	A-29
Anna	Froelich	Poznań	<i>B-17</i>
Roman	Gajda	Poznań	A-73
Robert	Gałązka	Warszawa	B-59
Bartłomiej	Gaweł	Kraków	A-44, A-50, B-63
Anna	Gągor	Wrocław	0-9
Maria	Gdaniec	Poznań	A-33, B-11, A-37, S-5, S-7
Jan-André	Gertenbach	Francja	A-72
L.	Gerward	Dania	A-66
Stanisław	Gierlotka	Warszawa	<i>O-8</i>
Mirosław	Gilski	Poznań	0-12
Grzegorz	Glabas	Opole	<i>B-22</i>
Marek L.	Główka	Łódź	O-3, A-21, B-3, B-6
Jolanta	Gołaszewska	Gdańsk	B-31
Marcin	Goły	Kraków	0-21
Edward A.	Görlich	Kraków	S-4
Tomasz	Go <b>ś</b> liński	Poznań	A-33
Ludwik	Górski	Otwock-Świerk	O-20, B-62
Walter	Graeff	Niemcy	A-65
Jarosław	Grolik	Kraków	A-24
Marlena	Gryl	Kraków	B-16

Michał	Gryz	Warszawa	<i>B-20</i>
Ewa	Grzanka	Warszawa	<i>O-8</i>
Maciej	Grzywa	Kraków	B-21, A-44
Benoît	Guillot	Francja	A-41
L.D.	Gulay	Ukraina	B-53, B-54
Wojciech	Gurdziel	Katowice	A-56
Paweł	Gusin	Katowice	<i>B-64</i>
Andrzej	Gzella	Poznań	B-17, B-18, B-19
Т.	Häger	Niemcy	<i>B-72</i>
Jerzy	Hanuza	Wrocław	A-61
D.Ya	Havrylyuk	Ukraina	B-19
J.	Heimann	Katowice	A-47
Jacek	Hennig	Warszawa	0-2
Bożena	Hilczer	Poznań	A-13
Maciej	Hodorowicz	Kraków	0-22, A-9, B-23
Stanisław	Hodorowicz	Kraków	0-13, 0-22, A-9
Marcin	Hoffmann	Poznań	A-38
Bogusław	Hofman	Warszawa	A-18
W.	Hofmeister	Niemcy	<i>B-72</i>
Małgorzata	Hołyńska	Wrocław	<i>B-24</i>
Misha R.	Huch	Ukraina	B-54
М.	llczyszyn	Wrocław	<i>B-13</i>
Józef	lwaszko	Częstochowa	B-65
Krystyna	Jabłońska-Ławniczak	Warszawa	0-6
А.	Jabłońska-Wawrzycka	Kielce	A-9
Janusz M.	Jabłoński	Wrocław	A-45
Ewa	Jakubczyk	Częstochowa	B-66
Mieczysław	Jakubczyk	Częstochowa	B-66
Jan	Janczak	Wrocław	O-17, B-36, B-37, B-38
Hieronim P.	Janecki	Radom	<i>B-26</i>
Alicja	Janik	Kraków	B-16, B-25
Mariusz	Jaskólski	Poznań	0-2, A-19, B-7, S-4
Christian	Jelsch	Francja	A-41
Magdalena	Jezierska-Zięba	Warszawa	A-29

Dariusz	Kaczorowski	Wrocław	A-47
Karolina	Kafarska	Łódź	B-29
Radosław	Kamiński	Warszawa	<i>B-27</i>
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	O-4, A-40
Janina	Karolak- Wojciechowska	Łódź	A-25, B-15
Małgorzata	Karolus	Katowice	<i>B-67</i>
Zbigniew	Kaszkur	Warszawa	A-43
Andrzej	Katrusiak	Poznań	O-10, O-19, A-12, A-73, B-12
Anna	Kazimierczak-Bałata	Gliwice	A-18
Barbara	Kąkol	Warszawa	A-29
Leszek	Kępiński	Wrocław	A-46
Le Van	Khoi	Warszawa	B-59
Katarzyna	Kieć-Kononowicz	Kraków	A-25
Р.	Kiełbasiński	Łódź	<i>B-73</i>
Rusudan	Kikaleishvili	Warszawa	B-58, B-59
Vasyl	Kinzhybalo	Wrocław	B-36, B-38
Krystian	Kloc	Wrocław	A-36
Aleksander	Klusik	Opole	<i>B-35</i>
Andrzej	Kłos	Warszawa	A-64
Ι.	Kocemba	Łódź	<i>B-47</i>
Andrzej	Kochel	Wrocław	B-39, B-55
Marek Andrzej	Kojdecki	Warszawa	A-54
Antoni	Konitz	Gdańsk	<i>B-40</i>
М.	Kope <b>ć</b>	Warszawa	A-43
Bohdan	Korybut-Daszkiewicz	Warszawa	<i>B-27</i>
Jerzy	Kossakowski	Warszawa	<i>B-42</i>
Zofia	Kosturkiewicz	Poznań	
Joanna	Kowalska	Kraków	B-68
Andrzej	Kowalski	Wrocław	
Anna	Kozakiewicz	Toruń	A-34, B-41
Bartlomiej	Kozakowski	Katowice	B-69, B-70, B-71
Marcin	Kozanecki	Łódź	A-59, A-60

Anna	Kozioł	Lublin	B-14, B-42
Krystyna	Kozłowska	Łódź	0-3, A-21
Ludwina	Krajczyk	Wrocław	B-66
Jan	Krasoń	Wrocław	A-45
Adam	Kraszewski	Poznań	A-27
Anna	Krawczuk	Kraków	<i>B-28</i>
Henryk	Krawczyk	Łódź	A-39
Jacek	Krawczyk	Katowice	A-42
F.	Krok	Warszawa	A-43
Józef	Krok-Kowalski	Katowice	<i>B-64</i>
Anna	Kropidłowska	Gdańsk	O-17, B-31, B-32
Mirosława	Królikowska	Poznań	B-33, B-34
Rafał	Kruszynski	Łódź	A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-6
Karol	Krzymiński	Gdańsk	A-20, A-32
Szymon	Krzywda	Poznań	<i>B</i> -7
Maria	Kubiak	Wrocław	
Ryszard	Kubiak	Wrocław	<i>B-37</i>
Damian	Kucharczyk	Wrocław	
Małgorzata	Kucharska	Wrocław	
Jacek	Kucytowski	Katowice	A-18
Agnieszka	Kuna	Kraków	A-58
Joachim	Kusz	Katowice	A-5, B-44, B-45, B-72
Christian	Lathe	Niemcy	A-53
Adina N.	Lazar	Francja	A-71
Janusz	Leciejewicz	Warszawa	<i>B-20</i>
Claude	Lecomte	Francja	A-41
Maria	Lefeld-Sosnowska	Warszawa	A-64, A-65, S-4
S.	Leoni	Niemcy	A-49
R.B.	Lesyk	Ukraina	B-18, B-19
Krzysztof	Lewiński	Kraków	<i>S-4</i>
Janusz	Lipkowski	Warszawa	
An	Liqiong	Chiny	A-67
Tadeusz	Lis	Wrocław	A-16, A-27, A-35, B-2, B-14, B-24
Dmytro	Lisovytskiy	Warszawa	A-43

0.S.	Lychmanyuk	Ukraina	B-53
Wiesław	Łasocha	Kraków	B-21, A-44, A-50, B-63
Justyna	Ławecka	Siedlce	A-40
Eugeniusz	Łągiewka	Katowice	<i>B-48</i>
Tadeusz	Łukasiewicz	Warszawa	A-18
Kazimierz	Łukaszewicz	Wrocław	
Lucyna	Macalik	Wrocław	A-61
Jacek	Machnikowski	Wrocław	<i>B-46</i>
Barbara	Machura	Katowice	A-5
Izabela	Madura	Warszawa	<i>B-43</i>
Magdalena	Makarewicz	Kraków	S-2
Maciej	Makowski	Opole	<i>B-35</i>
D.	Malczewski	Sosnowiec	<i>B-72</i>
Ewa	Malicka	Katowice	A-47
Wiesław	Malinka	Wrocław	<i>O-4</i>
Agnieszka	Malinowska	Warszawa	A-65
Małgorzata	Małecka	Wrocław	A-46
I.G.	Małecki	Katowice	A-6
J.	Małecki	Poznań	A-13
Waldemar	Maniukiewicz	Łódź	A-7, B-47
Anna	Mansfeld	Poznań	B-56, B-57
Charl G.	Marais	RPA	A-72
М.	Marzantowicz	Warszawa	A-43
Liliana	Mazur	Lublin	A-8
Mirosław	Mączka	Wrocław	A-61
Frank van	Meurs	Holandia	<i>O-14</i>
Mathias	Meyer	Wrocław	S-6
Anna	Michta	Katowice	<i>B-45</i>
Andrzej	Miecznikowski	Wrocław	A-45
Witold	Mielcarek	Wrocław	A-45, A-54, A-55
М.	Mikołajczyk	Łódź	<i>B-10</i>
Jacek J.	Milczarek	Otwock-Świerk	<i>O-20</i>
Barbara	Mirosław	Lublin	<i>B-42</i>
A.	Misiuk	Warszawa	B-49

Bożena	Modzelewska- Banachiewicz	Bydgoszcz	A-8
W.	Morgenroth	Niemcy	A-66
Izabela	Mossakowska	Wrocław	0-5, A-36
Т.	Mydlarz	Wrocław	A-47
Dorota	Niedziałek	Warszawa	A-10
Grzegorz	Niktarowicz	Opole	A-11
Wojciech	Nitek	Kraków	A-9, B-21
Zygmunt	Nitkiewicz	Częstochowa	B-65
Agnieszka	Niziołek	Gdańsk	A-32
Maria	Nowak	Katowice	<i>B-45</i>
Waldemar	Nowicki	Poznań	A-53
J.	Obniska	Kraków	<i>B-15</i>
Andrzej	Olczak	Łódź	A-21, A-26, B-6
Andrzej	Olech	Kraków	0-13, S-3
Anna	Olejniczak	Poznań	A-12
Barbara	Oleksyn	Kraków	A-29
J. Staun	Olsen	Dania	A-66
Teresa	Olszewska	Gdańsk	<i>B-40</i>
Natalia	Orlińska	Katowice	A-48
Kazimierz	Orzechowski	Wrocław	A-55
Katarzyna	Orzeł	Kraków	<i>B-28</i>
J.	Ossowski	Katowice	<i>B-44</i>
К.	Owsianik	Łódź	<i>B-10</i>
Anna	Paj <b>ą</b> czkowska	Warszawa	A-64, A-65
Jerzy	Palus	Wrocław	A-36
Bogdan	Pałosz	Warszawa	0-8
Wojciech	Paszkowicz	Warszawa	A-52, S-4
Marek	Pa <b>ś</b> ciak	Wrocław	A-49
Andrzej	Pawłowski	Kraków	B-62
Jerzy B.	Pełka	Warszawa	0-7
Rafał	Petrus	Wrocław	A-16
Virginie	Pichon-Pesme,	Francja	A-41
J.	Pielaszek	Warszawa	A-43

Adam	Pietraszko	Wrocław	O-9, A-13, A-14, A-15, A-49, B-53, B-54, B-55, S-4
J.	Piętosa	Warszawa	A-52
Paweł	Piszora	Poznań	A-53
Vasyl G.	Pivovarenko	Ukraina	A-35
Agnieszka	Pladzyk	Gdańsk	A-17, B-1
Luis Aparici	Plaza	Gdańsk	B-30
Marcin	Podsiadło	Poznań	0-19
Katarzyna	Pogorzelec-Glaser	Poznań	A-13
Tadeusz	Połoński	Gdańsk	<i>B-40</i>
Krystyna	Prociów	Wrocław	A-54, A-55
Władysław	Proszak	Rzeszów	A-51
Grzegorz	Próchniak	Wrocław	A-14, A-15
Magdalena	Przybycin	Łódź	A-4
Piotr	Putaj	Kraków	A-50
Monika	Pyka	Gliwice	A-18
М.	Rachwalski	Łódź	<i>B-73</i>
Alicja	Rafalska-Łasocha	Kraków	A-44
Dariusz	Rakus	Wrocław	<i>B-7</i>
Wiktoria	Ratuszek	Kraków	0-21, B-68
A.	Ratuszna	Katowice	B-44
Izabela	Redzynia	Łódź	O-16, A-19
Р.	Romanowski	Warszawa	B-49
Alexander D.	Roshal	Ukraina	A-35
Witold	Rybak	Wrocław	A-23
Witold	Ryba-Romanowski	Wrocław	<i>S-4</i>
Urszula	Rychlewska	Poznań	A-38
Andrzej	Rykowski	Siedlce	A-40
Zofia	Rzączyńska	Lublin	A-8
J.	Sadowski	Warszawa	B-49
John R.	Scheffer	Kanada	B-5
Paweł	Serda	Kraków	0-13
V.Ya	Shemet	Ukraina	B-53
Oleksander	Shkurenko	Warszawa	A-22

Milosz	Siczek	Wrocław	A-23
А.	Sieradzki	Wrocław	A-66
Lesław	Sieroń	Łódź	A-7, A-24, A-25, A-26
Krzysztof	Sierosławski	Wrocław	A-27
Wiesława	Sikora	Kraków	A-58
Artur	Sikorski	Gdańsk	A-20, A-32, A-35, B-40
R.	Sitko	Katowice	A-47
Agnieszka	Skórska-Stania	Kraków	A-29
Stanisław J.	Skrzypek	Kraków	0-21
Tadeusz	Słonka	Wrocław	A-55
Stanisław	Sobiak	Poznań	A-33
Ryszard	Sobierajski	Warszawa	0-7
Katarzyna	Stadnicka	Kraków	O-13, B-16, B-23, B-25, B-28
Wojciech	Starosta	Warszawa	<i>B-20</i>
Natalia	Stawińska	Wrocław	A-70
Svitlana	Stelmakh	Warszawa	<i>O-8</i>
Julia	Stępień-Damm	Wrocław	
Krystyna	Stępniak	Lublin	<i>B-14</i>
Tomasz	Story	Warszawa	B-58
Kazimierz	Stró <b>ż</b>	Katowice	A-57
Marta	Struga	Warszawa	<i>B-42</i>
I.Yu	Subtelna	Ukraina	<i>B-18</i>
W.	Sułkowski	Katowice	<i>B-44</i>
Kinga	Suwińska	Warszawa	A-22, A-71
Lech	Swinder	Starogard Gdański	
Jacek	Szade	Katowice	S-4
Małgorzata	Szczesio	Łódź	O-3, A-21, B-6, B-47
Krzysztof	Szostek	Katowice	A-56
Marian	Szurgot	Łódź	A-59, A-60
A.	Szychowska	Łódź	<i>B-47</i>
Małgorzata	Szyrej	Częstochowa	<i>B-73</i>
Paweł	Śledź	Warszawa	<i>B-27</i>

Katarzyna	Ślepokura	Wrocław	A-16, A-27
Tamara	<b>Ś</b> liwińska	Katowice	<i>B-64</i>
Adam	Tokarz	Częstochowa	A-63
Paweł E.	Tomaszewski	Wrocław	A-61, A-62
Róża	Tomikowska	Poznań	
В.	Trzewik	Kraków	<i>B-23</i>
Agata	Trz <b>ę</b> sowska	Łódź	A-30
Elżbieta	Trzop	Wrocław	A-31
Damian	Trzybiński	Gdańsk	A-32
llona	Turowska-Tyrk	Wrocław	A-31, B-5
Ewa	Tykarska	Poznań	A-33
Grzegorz	Urban	Katowice	<i>B-64</i>
Zofia	Urbańczyk-Lipkowska	Warszawa	A-10
Veneta	Videnova-Adrabińska	Wrocław	A-14, A-15
Adam	Walasek	Wrocław	A-67
Wiktor	Walerczyk	Poznań	A-38
Shiwei	Wang	Chiny	A-67
Jerzy	Warczewski	Katowice	<i>B-64</i>
Joanna	Warycha	Wrocław	A-54, A-55
Beata	War <b>ż</b> ajtis	Poznań	A-38
Alicja	Wa <b>ś</b> kowska	Wrocław	A-47, A-66
Katarzyna	Wąsek	Łódź	A-39
Michał	Wera	Gdańsk	A-35
Michał	Wiatrowski	Łódź	A-7
Barbara	Wicher	Poznań	A-37
W.	Wieczorek	Łódź	B-10, B-73
Edyta	Wierzbicka	Warszawa	A-64
Wojciech	Wierzchowski	Warszawa	A-65
Krzysztof	Wieteska	Otwock-Świerk	A-65
Marcus J.	Winter	Wielka Brytania	<i>O-15</i>
Zbigniew	Wi <b>śn</b> iewski	Otwock-Świerk	0-20
Kamil	Witek	Warszawa	0-2
Agnieszka	Wojciechowska	Wrocław	B-55
Jakub	Wojciechowski	Łódź	B-29, A-39

Andrzej	Wojtczak	Toruń	A-34, B-41
Agnieszka	Wojtkowiak	Poznań	0-2
Krystyna	Wokulska	Katowice	A-18
Zygmunt	Wokulski	Katowice	A-48, A-56
W.ojciech	Wolf	Łódź	B-29, A-39
Janusz	Wolny	Kraków	B-69, B-70, B-71, S-1
Marek	Wołcyrz	Wrocław	A-49
Bogdan	Woś	Rzeszów	A-51
Krzysztof	Woźniak	Warszawa	0-18, A-24, B-2
Grażyna	Wójcik	Wrocław	0-5, A-36
Marcin	Wójtowicz	Wrocław	A-69
М.	Wróbel-J <b>ę</b> drzejewska	Łódź	<i>B-47</i>
Waldemar	Wysocki	Siedlce	A-40
Janusz	Zachura	Warszawa	<i>B-43</i>
Andrzej	Zaleski	Wrocław	A-48
Jacek	Zaleski	Opole	A-11, B-22, B-35
Bartosz	Zarychta	Opole	A-41
Dariusz	Zasada	Warszawa	<i>O-20</i>
Sylwia	Zelek	Kraków	0-22
Andrzej	Zięba	Kraków	<i>S-2</i>
<i>B.S.</i>	Zimenkovsky	Ukraina	B-18, B-19
J.	Zoń	Wrocław	A-15
Maciej	Zubko	Katowice	<i>B-72</i>
Eugeniusz	Zych	Wrocław	A-67, A-68, A-69

# $\mathsf{R} \mathsf{E} \mathsf{K} \mathsf{L} \mathsf{A} \mathsf{M} \mathsf{A}$



# NOTATKI

# NOTATKI

# NOTATKI

