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

# 51 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting III Sesja Naukowa i Warsztaty PTK

# Wrocław, 25 - 27 VI 2009



# 51 Konwersatorium Krystalograficzne

III Sesja Naukowa i Warsztaty PTK Wrocław, 25 – 27 VI 2009

> 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 / a part of Varian (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, Wiktor Walerczyk, Marek Wołcyrz.

#### Komitet Organizacyjny Sesji Naukowej PTK:

Stanisław Hodorowicz, Barbara Oleksyn, Katarzyna Stadnicka.

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

Na okładce: Białko N-metylaza NodS jest jednym z enzymów szlaku metabolicznego, w którym bakterie wiążące azot atmosferyczny syntetyzują tzw. czynnik Nod. Czynnik ten, rozpoznany przez odpowiedniego partnera roślinnego, umożliwia obu organizmom nawiązanie symbiozy, dzięki której rośliny motylkowate, takie jak łubin, mają swoje "własne" źródło azotu. Strukturę krystaliczną białka NodS w kompleksie z S-adenozylohomocysteiną, która jest produktem ubocznym reakcji metylacji, rozwiązał w Instytucie Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu zespół pod kierunkiem Mariusza Jaskólskiego w składzie: Ozgur Cakici, Michał Sikorski, Tomasz Stępkowski i Grzegorz Bujacz. (Rysunek dzięki uprzejmości M. Jaskólskiego)

# PROGRAM KONWERSATORIUM, SESJI NAUKOWEJ I WARSZTATÓW PTK

# Czwartek, 25 czerwca 2009 r.

9:10 – 9:35	<u>Agnieszka Kiliszek</u> , Ryszard Kierzek, Włodzimierz Krzyżosiak, Wojciech Rypniewski Zespół Struktury i Funkcji Biomolekuł, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań <b>"Struktura a patogeneza transkryptów zawierających ciągi r(CUG)</b> n"	0-1	
9:35 – 10:00 <u>Krystyna Ławniczak-Jabłońska</u> , M. S. Walczak, A. Wolska, M. Sikora, A. Sienkiewicz, L. Suárez, A. Kosar, M. J. Bellemare, D. S. Bohle Instytut Fizyki PAN, Warszawa; Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków; European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble; Institute of Physics of Condensed Matter, Ecole Polytechnique Fédérale de Lousanne; Department of Chemistry, McGill University, Montreal "Wyznaczenie działania na poziomie molekularnym leku antymalarycznego chlorochininy"			
10:00 – 10:20	<u>Radosław Kamiński</u> , Krzysztof Woźniak, Beata Herbaczyńska, Antoni Pietrzykowski Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska; Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski "Charge density studies of the NiNi interaction in a model dimeric complex of nickel"	0-3	
10:20 – 10:45	Vasyl Kinzhybalo, Jan Janczak Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Magnesium(II) phthalocyanine coordination compounds with 3,4- and 3,5-lutidines"	0-4	
10:45 – 11:10	Jakub Wojciechowski, Katarzyna Sowińska, <u>Wojciech M. Wolf</u> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka <b>"Zastosowania teorii naturalnych orbitali wiązań (NBO)</b> do analizowania oddziaływań niewiążących"	0-5	
11:10 – 11:30	PRZERWA		
11:30 – 11:55	<u>Janusz Zachara</u> Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska "Model wektorowy walencyjności wiązań jako nowe narzędzie w analizie struktury cząsteczek"	0-6	
11:55 – 12:20	<u>Janusz Wolny</u> , Michał Duda, Bartłomiej Kozakowski Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków <b>"Complex structure of Mg₂AI₃ β and β' phases"</b>	0-7	
12:20 – 12:40	<u>Andrzej Olczak</u> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka <b>"Rozpraszanie rezonansowe a współczynnik obsadzenia"</b>	0-8	

12:40 – 12:55	<u>Andrzej Olech</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Niekonwencjonalne typy centrowań komórek elementarnych"</b>	0-9
12:55 – 13:15	Jakub Wojciechowski, Lesław Sieroń, Andrzej Olczak, <u>Marek L. Główka</u> Narodowe Centrum Afiliowane przez Cambridge Crystallographic Data Centre, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka "Sieciowa wersja bazy CSD"	0-10
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:30	<u>Eric Hovestreydt</u> , M. Ruf Bruker AXS GmbH, Karlsruhe; Bruker AXS Inc., Madison <b>"The pursuit of trouble-free photons: low maintenance, high brilliance</b> <b>X-ray sources for the home lab</b> "	0-11
15:30 – 16:00	Tadeusz Skarżyński Oxford Diffraction Ltd., Yarnton "Efficient in-house data collection and X-ray evaluation of undisturbed protein crystals in crystallization drops"	0-12
16:00 – 16:30	<u>Szymon Stolarek</u> PANalytical B.V., Oddział w Polsce, Warszawa <b>"Rozwiązania PANalytical dla badań krystalograficznych"</b>	0-13
16:30 – 16:45	<u>Tadeusz Glenc</u> ZPU Testchem, Pszów <b>"Rigaku - dyfraktometry rentgenowskie dla struktur małocząsteczkowych"</b>	O-14
16:45 – 17:00	<u>Andrzej Węsek</u> ZPU Testchem, Pszów "Jednoczesne zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) w badaniach polimorfizmu środków farmaceutycznych"	0-15
17:00 – 19:00	SESJA PLAKATOWA – A	

19:15 – 21:00 SPOTKANIE TOWARZYSKIE

# Piątek, 26 czerwca 2009 r.

9:00 – 9:25	<u>Henryk Drozdowski</u> Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań "X-ray diffraction study of amorphous materials and liquids – the present state of art and perspectives of development"	0-16
9:25 – 9:45	<u>Edyta Kulej</u> , Barbara Kucharska, Zygmunt Nitkiewicz Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska "Badania struktur wielowarstw Cu/Ni z użyciem różnych długości promieniowania rentgenowskiego"	0-17
9:45 – 10:05	<u>Stanisław J. Skrzypek</u> , K. Chruściel, E. Garcia, M. Goły Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, AGH, Kraków; CIDETEC Centre for Electrochemical Technologies, San Sebastian <b>"Nieniszcząca metoda pomiaru grubości powłok Cu"</b>	0-18
10:05 – 10:25	Adam Pietraszko Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Multiferroiki"	0-19
10:25 – 10:50	<u>Wiesława Sikora</u> , A. Kuna Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków "The symmetry analysis of structural deformations and associated magnetic orderings related with hydrogen implementation in intermetallic $R_6M_{23}$ compounds"	0-20
10:50 – 11:15	Armand Budzianowski, Wiktor Niedzicki, Andrzej Katrusiak Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego, Uniwersytet Warszawski; Wydział Mechatroniki, Politechnika Warszawska; Ambernet, Sp. z o.o. Warszawa; Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań "Krystalografia wysokociśnieniowa – nowy wymiar w badaniu materii"	0-21
11:15 – 11:30	PRZERWA	
11:30 – 13:30	SESJA PLAKATOWA – B	

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

- 13:30 15:00 OBIAD
- 15:00 16:30 WALNE ZEBRANIE SPRAWOZDAWCZO-WYBORCZE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO
- 16:30 17:00 PRZERWA

	SESJA NAUKOWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO "ODDZIAŁYWANIA W KRYSZTAŁACH. METODY BADAŃ"	
17:00 – 17:30	<u>Janusz Lipkowski</u> Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa <b>"Krystalografia oddziaływań supramolekulanych"</b>	S-1
17:30 – 18:00	<u>Maciej Kubicki</u> Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań <b>"Hierarchia oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach molekularnych"</b>	S-2
18:00 – 18:30	<u>Krzysztof Woźniak</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski <b>"Kontinuum oddziaływań między parami atomów w kryształach molekularnych"</b>	S-3
18:30 – 19:00	<u>Marek Boczar</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Wiązania wodorowe w kryształach molekularnych w świetle obliczeń</b> teoretycznych i spektroskopii oscylacyjnej"	S-4
19:00 – 19:15	Katarzyna N. Jarzembska, Wojciech Galej, Żaneta Czyżnikowska, Robert Zaleśny, <u>Paulina M. Dominiak</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska <b>"Energia oddziaływania elektrostatycznego makrocząstek</b> biologicznych otrzymywana na podstawie danych krystalograficznych"	S-5
19:15 – 19:30	Agnieszka Plutecka Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań "Próba kwantyfikacji oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach molekularnych"	S-6
19:30 – 19:45	<u>Agata Białońska</u> , Zbigniew Ciunik Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski <b>"Rola słabych oddziaływań w rozdziale racemicznym poprzez</b> krystalizację soli diastereomerycznych brucyny i strychniny"	S-7
19:45 – 20:00	<u>Kamil F. Dziubek</u> , Andrzej Katrusiak <b>"Powierzchnie Hirshfelda – geneza i zastosowanie"</b> Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań	S-8
20.00 20.15		

20:00 – 20:15 DYSKUSJA PODSUMOWUJĄCA

# Sobota, 27 czerwca 2009 r.

### WARSZTATY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO "OKREŚLANIE CHIRALNOŚCI STRUKTUR KRYSTALICZNYCH. WYZNACZANIE STRUKTURY ABSOLUTNEJ."

### WYKŁADY WPROWADZAJĄCE

9:00 - 9:30	<u>Bartosz Trzewik</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Wybrane zagadnienia stereochemii związków organicznych"</b>	W-1
9:30 – 10:00	<u>Anna Krawczuk</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Chiralność kryształów i struktur krystalicznych"</b>	W-2
10:00 - 10:30	Mathias Meyer Oxford Diffraction Ltd., Wrocław "Absolute structure determination"	W-3
10:30 – 11:00	<u>Katarzyna Stadnicka</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Konsekwencje anomalnej dyspersji dla symetrii kryształu i obrazu dyfrakcyjnego"</b>	W-4

- 11:00 11:30 PRZERWA
- 11:30 13:00 ZAJĘCIA PRAKTYCZNE
- 13:00 14:00 OBIAD

REFERATY PLENARNE ORAL SESSIONS

## STRUKTURA A PATOGENEZA TRANSKRYPTÓW ZAWIERAJĄCYCH CIĄGI r(CUG)<sub>n</sub>

### Agnieszka Kiliszek, Ryszard Kierzek, Włodzimierz Krzyżosiak, Wojciech Rypniewski

Zespół Struktury i Funkcji Biomolekuł, Instytut Chemii Bioorganicznej, PAN, Poznań

Dystrofia miotoniczna typu 1 (DM1) jest chorobą neurodegeneracyjną o szerokim obrazie klinicznym. Charakteryzuje się występowaniem miotonii oraz chorobami serca, zaburzeniami mowy, połykania, słuchu, trawienia, łysieniem i zaćmą [1]. Patogeneza DM1 związana jest z mutacją występującą w regionie nieulegającym translacji 3' (3'UTR) genu DMPK (*dystrophia myotonica protein kinase*). W regionie tym znajduje się sekwencja powtórzeń CTG, których liczba wynosi zazwyczaj od 5 do 37. W wyniku mutacji dynamicznej może nastąpić zwiększenie liczby powtórzeń nawet do kilku tysięcy, co jest równoznaczne z początkiem choroby [2]. Jednakże sam rozwój dystrofii rozpoczyna się na poziomie mRNA. Elementami chorbotwórczymi są transkrypty Dmpk niosące długie trakty powtórzeń CUG. Posiadają właściwości toksyczne polegające na nadmiernym wiązaniu czynników białkowych niezbędnych do prawidłowego funkcjonowania komórki [3].

W celu poznania struktury patogennych powtórzeń CUG przeanalizowaliśmy dwie krystalograficzne struktury dupleksu RNA: G(CUG)<sub>2</sub>C i (CUG)<sub>6</sub> [4]. Pierwsza o rozdzielczości 1.23 Å została wykrystalizowana przez nas. Natomiast drugi model otrzymaliśmy po "rozbliźniaczeniu" wcześniej zdeponowanych w PDB danych o rozdzielczości 1.58 Å (kod 1zev). Oba dupleksy tworzą formę A-RNA, w której pomiędzy typowymi parami G-C znajdują się niestandardowe pary U•U typu *cis* wobble tworzące tylko jedno wiązanie wodorowe. Reszta urydy będąca akceptorem wiązania wodorowego jest nachylona w stronę bruzdy mniejszej. Ten wcześniej niespotkany sposób parowania nazwaliśmy "*stretched U-U wobble*". Dodatkowo na podstawie sieci wiązań wodorowych, rozkładu potencjału elektostatycznego i kształtu powierzchni określiliśmy potencjał wiązania się ligandów do traktów CUG.

#### Literatura

- [1] J.F. Bosma, D.R. Brodie, Radiology, 92 (1969) 104
- [2] J. D. Brook, M. E. McCurrach, H. G. Harley, A. J. Buckler, D. Church, H. Aburatani, K. Hunter, V. P. Stanton, J. P. Thirion, T. Hudson, *Cell*, **68** (1992) 799.
- [3] L. P. Ranum, T. A. Cooper, Ann. Rev. Neurosci., 29 (2006) 259.
- [4] A. Kiliszek, R. Kierzek, W. Krzyżosiak, W. Rypniewski, *Nucleic Acids Res.*, 2009 May 11. [Epub ahead of print]

## WYZNACZENIE DZIAŁANIA NA POZIOMIE MOLEKULARNYM LEKU ANTYMALARYCZNEGO CHLOROCHININY

# <u>K. Ławniczak-Jabłońska</u><sup>1</sup>, M.S. Walczak<sup>1</sup>, A. Wolska<sup>1</sup>, M. Sikora<sup>2,3</sup>, A. Sienkiewicz<sup>4</sup>, L. Suárez<sup>5</sup>, A. Kosar<sup>5</sup>, M.J. Bellemare<sup>5</sup> and D.S. Bohle<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki, PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa <sup>2</sup>Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademii Górniczo Hutniczej, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

<sup>3</sup>European Synchrotron Radiation Facility, BP 220, 38043 Grenoble, France

<sup>4</sup>Institute of Physics of Condensed Matter, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Lausanne, CH-1015, Switzerland

<sup>5</sup> Department of Chemistry, McGill University, 801 Sherbrooke Street West, Montreal, Canada

Malaria pomimo stosowanych terapii i środków zapobiegawczych wciąż pozostaje jedną z najczęściej na świecie występujących chorób zakaźnych. Występuje przede wszystkim w krajach strefy tropikalnej i subtropikalnej. Według raportu z 2008 roku Światowej Organizacji Zdrowia (WHO) połowa ludzkiej populacji jest zagrożona zarażeniem.

Malaria jest choroba powodowaną przez pasożyta Plasmodium. U ludzi jego poszczególne stadia rozwijają się w wątrobie i czerwonych komórkach krwi erytrocytach. Stadium rozwojowe pasożyta w erytrocycie jest odpowiedzialne za hydrolizę hemoglobiny do wolnego hemu oraz łańcuchów aminokwasów, powodując tym samym objawy chorobowe. Ponieważ uwolniony hem jest bardzo toksyczny dla komórki pasożyta, wytworzył on mechanizmy obronne, które prowadzą do odkładania toksycznego hemu w postaci mikrokrystalicznego materiału - hemozoiny. Proces tworzenia hemozoiny na poziomie molekularnym pozostaje niewyjaśniony do tej pory. Również na poziomie molekularnym nieznane jest działanie antymalarycznych leków powodujących zatrzymanie lub znaczne spowolnienie syntezy hemozoiny. Leki te są coraz mniej skuteczne dlatego poznanie ich działania może przyczynić się do powstania nowych o ukierunkowanym działaniu. Ze względu na drogi proces ekstrakcji właściwości fizykochemiczne jak również jej (bardzo hemozoiny słaba rozpuszczalność) do badań laboratoryjnych wytworzono jej substytut mesohematyne. W potwierdzono podobieństwo struktury prezentowanej pracy wytworzonego, rozpuszczalnego związku mesohematyny do innego substytutu hemozoiny nierozpuszczalnej β-hematyny, którego strukturę uznano za taką, jak struktura naturalnego produktu pasożyta. Następnie zbadano wpływ jednego z najdłużej stosowanych antymalarycznych leków - chlorochininy na strukturę mesohematyny w roztworze. W tym celu zastosowano metodę rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej na krawędzi K atomu żelaza, która umożliwiła określenie lokalnego atomowego otoczenia tego pierwiastka.

Eksperymenty przeprowadzono dla roztworów mesohematyny w dwóch organicznych rozpuszczalnikach: kwasie octowym i dimetylosulfotlenku, przed i po dodaniu anty-malarycznego leku - chlorochininy. W przypadku kwasu octowego przeprowadzono również eksperymenty w obecności wody dla dwóch różnych jej

stężeń. Otrzymane rezultaty wskazują, że struktura lokalnego otoczenia żelaza ulega zmianom w zależności od rodzaju organicznego roztworu. Zmiany wskazują na rozerwanie struktury dimeru w kwasie octowym i zachowanie jej w dimetylosulfotlenku. Rozerwanie dimeru powoduje zwiększenie liczby cząsteczek złożonych z pojedynczego pierścienia FePPIX bez ligandu atomu żelaza, które są toksyczne. Potwierdza to przypuszczalny mechanizm doprowadzenia do zniszczenia komórki pasożyta malarii poprzez tworzenie toksycznego kompleksu chlorochininy z cząsteczką FePPIX o niedimerowym charakterze, co w konsekwencji prowadzi do wytworzenia wolnych rodników tlenowych.

Praca częściowo finansowana z projektu promotorskiego N20205332/1197 i specjalnego projektu badawczego ESRF/73/2006 Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

### CHARGE DENSITY STUDIES OF THE NI...NI INTERACTION IN A MODEL DIMERIC COMPLEX OF NICKEL

### <u>Radosław Kamiński</u><sup>a,b</sup>, Krzysztof Woźniak<sup>b</sup>, Beata Herbaczyńska<sup>a</sup>, Antoni Pietrzykowski<sup>a</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

Nickel complexes with cyclopentadienyl ligands are known to have very interesting reactivity as well as structural properties.[1] Since the first structure of niclocene has been determined by Seiler and Dunitz in 1980 [2] the chemistry of its derivatives has been vigorously studied. One of the most interesting dimeric complexes have been obtained by Pasynkiewicz *et at.* in 1995 [3] and by Schneider *et al.* 1999.[4] They posses the Ni...Ni interaction, which was assumed to be typical covalent bond according to the 18-electron rule. In the mechanism of formation of such complexes was suggested to involve the highly reactive (CpNi)<sub>2</sub> specie which than coordinate the appropriate ligand.

Recently a new dimeric complex having both the substituted cyclopentadienyl ring and double bond coordinated to the metal centre has been synthesised and structurally characterised (Figure 1).[5] Our preliminary DFT calculations and analyses have shown that values of the electron density and Laplacian at the bond critical point for Ni...Ni bond path are equal to about 0.3  $e \cdot Å^{-3}$  and 1.2  $e \cdot Å^{-5}$ . Also the Nalewajski-Mrozek bond orders are about 0.5 showing that the Ni...Ni interaction is not so weak. Hence, here we present the experimental and theoretical studies of electron density in order to explain the bonding situation in this compound applying Bader's Quantum Theory of Atoms In Molecules.



Figure 1

#### References

- For examples see: (1) W. Buchowicz, L. Jerzykiewicz, A. Krasińska, S. Losi, A. Pietrzykowski, P. Zanello, *Organometallics*, 2006, 25, 5076; (2) P. Buchalski, P. Jadach, A. Pietrzykowski, K. Suwińska, L. Jerzykiewicz, J. Sadło, *Organometallics*, 2008, 27, 3618.
- [2] P. Seiler, J. D. Dunitz, Acta Cryst., 1980, B36, 2255.
- [3] S. Pasynkiewicz, W. Buchowicz, J. Popławska. A. Pietrzykowski, J. Zachara, J. Organomet. Chem., 1995, 490, 189.
- [4] J. J. Schneider, U. Denninger, R. Goddard, C. Kruger, C. W. Lehmann, J. Organomet. Chem., 1999, 582, 188.
- [5] B. Herbaczynska, L. Jerzykiewicz, A. Pietrzykowski, unpublished results.

### MAGNESIUM(II) PHTHALOCYANINE COORDINATION COMPOUNDS WITH 3,4- AND 3,5-LUTIDINES

#### Vasyl Kinzhybalo and Jan Janczak

### Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, POBox. 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Magnesium phthalocyanine (MgPc) and its MgPcL and MgPcL<sub>2</sub> coordination complexes (4+1 and 4+2) with N and O donor ligands deserve attention because of similarity with chlorophyll, thus being its synthetic models. Due to their electrochemical properties they find application in solar energy conversion, are used as pigments in optical disks, laser printers, display devices and chemical sensors. As a continuation of the series of works concerned with MgPc coordination with N- and O- donor ligands we present the results of syntheses and structural investigation of a number of coordination compounds of MgPc with 3,5-lutidine (3,5-lut) and 3,4-lutidine (3,4-lut).

All of the compounds were obtained by recrystallization of purified MgPc (Sigma) from solution of the appropriate lutidine. Four compounds were obtained, as presented on the reaction schemes below:

$$MgPc \xrightarrow{3,5-lut} MgPc(3,5-lut), \xrightarrow{H_2O} MgPc(H_2O) \cdot n(3,5-lut)$$

$$(I) \qquad n = 1 (II), 2 (III)$$

$$MgPc \xrightarrow{3,4-lut, H_2O} MgPc(H_2O) \cdot 2(3,4-lut) (IV)$$

Structure of compound I (MgPc(3,5-lut)<sub>2</sub>) is built of MgPc moieties axially coordinated with two ligand molecules (4+2 type). These fragments are stacked together with  $\pi$ - $\pi$  interactions to form layered structure. Mg atom lies in the plane of four N isoindole atoms of Pc aromatic ring, it occupies the special position lying in the center of inversion.

Contrary to compound **I**, compounds **II**, **III** and **IV** are characterized by 4+1 type of Mg metal center coordination site. Water molecule is introduced in closest coordination sphere of Mg atom, replacing the lutidine molecules from Mg environment. Compound **II** is characterized by the hydrogen bond between one of water molecule H atoms and lutidine N aromatic ring atom as an acceptor. Another H atom of coordinated water molecules form hydrogen bond with the azamethine N atom of the adjacent MgPc molecule, so the that the chains going in the *a* axis direction are formed. 3,5-Lutidine molecules are  $\pi$ - $\pi$  stacked between the neighboring MgPc moieties. The characteristic feature of this compound is the absence of back-to-back type dimers in its structure. Up-to-date all of MgPc coordination compounds with 4+1 type Mg atom environment possessed this kind of dimers.

Compounds **III** and **IV** are built of MgPc(H<sub>2</sub>O) moieties and two lutidine molecules hydrogen bonded with them. These MgPc(H<sub>2</sub>O)·2L moieties are stacked in the structure to form back-to-back type dimers. The deviation of Mg atom from the mean plane of four isoindole N atoms is equal to 0.553(2), 0.510(1) and, 0.464(1)Å, respectively for **II**, **III** and **IV**. Saucer-shaped geometry of MgPc molecule is flattered by the back-to-back type dimers formation in the case of compounds **III** and **IV**. The highest Mg atom off-plane deviation value in the compound **II** correlates well with the absence of back-to-back type dimers.

# ZASTOSOWANIE TEORII NATURALNYCH ORBITALI WIĄZAŃ (NBO) DO ANALIZOWANIA ODDZIAŁYWAŃ NIEWIĄŻĄCYCH

### Jakub Wojciechowski, Katarzyna Sowińska i Wojciech M. Wolf

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

Pojęcie orbitali naturalnych wiązań (ang. natural bond orbitals, w skrócie NBO) zostało po raz pierwszy wprowadzone przez Löwdina [1]. Orbitale te są definiowane w oparciu o rozkład gestości elektronowej obliczony jedna z metod chemii kwantowej, np. Hartree – Focka, Moellera – Plesseta lub funkcjonału gęstości elektronowej. Obecnie są one stosowane między innymi w metodach oddziaływania konfiguracji CI w celu uzyskania lepszej zbieżności, niż w przypadku stosowania normalnych orbitali atomowych [2]. Najszersze zastosowanie mają jednak jako narzędzie do przeprowadzania analizy populacyjnej funkcji falowych - Natural Bond Analysis (NBA). Metoda ta, intensywnie rozwijana w zespole profesora Franka Weinholda na Uniwersytecie Wisconsin w USA, jest stosowana do obliczania energii i charakteru wewnatrzczasteczkowych, rzeczywistej hybrydyzacji oddziaływań atomów W cząsteczkach oraz nadmiarowych ładunków atomowych [3]. Analiza orbitali naturalnych ma szczególne znaczenie w przypadku badań teoretycznych występowania efektów stereoelektronowych w układach molekularnych. Pozwala ona obliczyć nie tylko energię stabilizacji związaną z występowaniem odwrotnej hiperkoniugacji, ale także przewidywać uprzywilejowaną konformację cząsteczki. Ma to szczególne znaczenie ze względu na możliwość analizowania udziału par elektronowych oraz wiążących i niewiążących orbitali tworzących wiązania chemiczne, które uczestniczą w przemieszczaniu się gęstości elektronowej związanej z występowaniem efektu stereoelektronowego. Bardzo istotną zaletą metody NBO jest to, że przedstawia ona gestość prawdopodobieństwa w łatwy do interpretacji chemicznej sposób, który jest bliski koncepcji wzorów strukturalnych Lewisa. Metoda NBO jest obecnie powszechnie stosowana w obliczeniach kwantowo-chemicznych, a rocznie ukazuje się około pięciuset prac, których autorzy używają programu NBO Weinholda [3]. Analiza orbitali naturalnych jest szczególnie użyteczna do modelowania i interpretacji oddziaływań intra- i intermolekularnych, w których znaczącą rolę odgrywają wolne pary elektronowe lub zdelokalizowane układy elektronowe. W prezentacji zostaną przedstawione zastosowania metody NBO do analizowania efektów stereoelektronowych oraz innych słabych oddziaływań występujących w kryształach związków organicznych.

#### References

- [1] P.O. Löwdin, Phys. Rev. 97 (1955), 1474.
- [2] F. Weinhold i C.R. Landis (2005) Valency and Bonding Cambridge University Press, Cambridge.
- [3] E.D. Glendening, J.K. Badenhoop, A.E. Reed, J.E. Carpenter, J.A. Bohmann, C.M. Morales i F. Weinhold (2001) *NBO 5.0 Program Manual*; University of Wisconsin, Madison.

# MODEL WEKTOROWY WALENCYJNOŚCI WIĄZAŃ JAKO NOWE NARZĘDZIE W ANALIZIE STRUKTURY CZĄSTECZEK

### Janusz Zachara

#### Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Model walencyjności wiązań (*bond-valence model, BVM*), wywodzący się z koncepcji liczby wiązaniowej zaproponowanej przez Paulinga [1], znajduje ciągle szerokie zastosowanie w strukturalnej chemii nieorganicznej. BVM pozwala między innymi na przewidywanie długości wiązań w kryształach, określenie stopni utlenienia, weryfikację poprawności modelu struktury. Zgodnie z BVM obowiązuje reguła sumowania walencyjności (*bond-valence sum rule*) mówiąca, że suma walencyjności wszystkich wiązań tworzonych przez atom jest stała i równa jego walencyjności.[2] Walencyjności wiązań, jako wielkości skalarne, nie mogą jednak opisywać przestrzennego rozmieszczenia atomów w strukturze. Toteż postulowano wprowadzenie wielkości wektorowej, powiązanej z walencyjnością wiązania, która miałaby charakteryzować rolę ligandu w sferze koordynacyjnej. Zakładano jednak arbitralnie, że długość takich wektorów winna być wprost proporcjonalna do walencyjności.[3,4]

Przedmiotem prezentacji jest nowa definicja wektora walencyjności wiązań (bond-valence-vector, BVV) opracowana w oparciu o wieloletnie doświadczenia w zakresie analizy struktur krystalicznych.[5] Podstawą tego modelu jest wcześniejsza, elektrostatyczna interpretacja walencyjności wiązań jako strumieni pola elektrycznego występującego wokół centrum koordynacji.[2] Wyprowadzona została relacja wiążąca długością wektora z walencyjnością, przy założeniu, że jego kierunek jest określony poprzez linię wiązania. Wykazano, że dla kompletnych sfer koordynacyjnych suma wszystkich wektorów walencyjności przypisanych do wiązań centrum koordynacji z ligandami będzie bliska zeru (bond-valence-vector sum rule). Model został zweryfikowany w oparciu o dane strukturalne z Cambridge Structural Database dla wybranych klas związków o różnej liczbie koordynacyjnej. W szczególności, dla acyklicznych węglanów pozwolił na przewidywanie kątów walencyjnych O-C-O ze średnim błędem 1.0° jedynie na podstawie długości wiązań, dając ilościowy opis naprężeń występujących w węglanach cyklicznych. Dla związków z centrum koordynacji zawierającym jedną wolną parę elektronów walencyjnych wektorowy opis pozwala na ilościową charakterystykę strukturalnego efektu wywołanego obecnością wolnej pary elektronów. Istotną zaletą modelu BVV jest prosta zależność pomiędzy walencyjnością wiązania a długością wektora. BVV może być wykorzystany również jako proste narzędzie do analizy porównawczej budowy sfer koordynacyjnych w związkach pierwiastków grup głównych oraz do weryfikacji krystalograficznych danych strukturalnych.

#### Literatura

- [1] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 51 (1929) 1010; L. Pauling, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 542.
- [2] I. D. Brown, *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*, University Press: Oxford, 2002.
- [3] P. Müller, S. Köpke, G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr., Sect. D, 59 (2003) 32.
- [4] M. A. Harvey, S. Baggio, R. Baggio, Acta Crystallogr., Sect. B, 62 (2006) 1038.
- [5] J. Zachara, Inorg. Chem., 46 (2007) 9760.

### COMPLEX STRUCTURE OF Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> β AND β' PHASES

### Janusz Wolny, Michał Duda and Bartłomiej Kozakowski

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

The Samson phase structure is one of the most complex intermetallic structures. The first description of the  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> structure was provided by Samson [1] in 60'. Because of its complexity and potential new technical applications, during the last few years the Samson structure aroused considerable interest among crystallographers. A good example of that interest is a review publication, written by 36 authors from 15 leading European laboratories [2].

Its cubic elementary cell (Fd-3m, no. 227 space group) contains 1168 atoms which are distributed over 1832 atomic positions. About 75% of atoms (879 to be exact) form the framework of the structure (skeleton atoms). The framework is made up of Samson's positions which are occupied by atoms with SOF equal to 1. The remaining 289 (25%) atoms partially occupy 953 positions with the average occupation probability of 30%. They form clusters arranged in an elementary cell in a tetrahedral lattice. Their structure has been described in details in [2, 3]. The lattice constant of the Samson structure is gigantic: a = 2.8242(1) nm. At a temperature of 214°C, the structure undergoes a phase transformation to the rhombohedral  $\beta'$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> (space group R3m, no. 160, which is a subgroup of the *Fd*-3*m* group - index 4) with a = 1.9968(1) nm, c = 4.89114(8) nm. It should be pointed out that the constant c of a rhombohedral structure is practically equal to the length of the diagonal of the cubic structure  $a_{\text{cubic}}\sqrt{3} = 4,89166 \text{ nm} \approx c_{\text{rhomb}}$ . The near equivalence in length between the c axis of the rhombohedral  $\beta'$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> structure and the diagonal of the cubic  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> is a consequence of lattice transformation connecting the hR cell of the  $\beta$ '-phase to the F cell of the  $\beta$ -phase.

Along the main diagonal of the cube ( $\beta$  phase) and *z* direction ( $\beta$ ' phase) it is clear to see that all atoms lie within well-determined planes. All Al and Mg atoms lie within three periodic sets of layers and are shifted with respect to each other by one-third of the length of cubic diagonal or *c* for  $\beta$ ' phase.



Figures above show a sequence of 22 layers of the three  $\beta$  and  $\beta'$  phases domains (I, II and III). Thick black lines represent fully occupied Al layers, and thin ones relate to fully occupied Mg layers. At the top of the figures one can find atomic positions in a structure. The distance between two consecutive layers is equal to c/22 = 0.2223 nm. The sequence of layers is as in case of  $\beta$ -Mg2Al3 structure which proves that there is no change in the atomic structure framework during a phase transformation from  $\beta$  to  $\beta'$ .

	<b>ο</b> <b>ο</b> <b>ο</b> <b>ο</b> <b>ο</b> <b>ο</b>	9β Φ.Φ.Φ.Φ. Φ.Φ.Φ.	0 <sup>14'C</sup> 00 000	21
2 B	6A 000 000 00		15'β	◯ - AI ◎ - Mg <sub>up</sub> ● - Mg <sub>down</sub>
3γ Φ.Φ. Φ.Φ. Φ.Φ.		11 α	17' ଓନ୍ଦ୍ରୁଡ ଓ	
4A 000 000 00	0 8A 0 0 0 0 0 0 0 0	13' α	18' β	

Comparison of two different types of  $Mg_2Al_3$  structure – cubic  $\beta$  and rhobohedral  $\beta$ ' ones leads to the conclusion that all skeleton atoms of a Samson structure don't change their position during the phase transformation. The skeleton atoms of a Samson phase lie within hexagonal layers [4]. These layers form three structural domains shifted with respect to each other by 1/3 of the length of the main diagonal of the cubic unit structure. Besides within a hexagonal layer the length of every shift vector is a multiple of 1/7 of the distances characteristic for hexagonal structure as a modulated one.

#### Acknowledgement

This work was supported from the AGH UST projekt 10.10.220.675.

#### References

- [1] S. Samson, Acta Crystallogr. 19 (1965) 401–413.
- [2] M. Feuerbacher et al., Z. Kristallogr. 222 (2007) 259–288.
- [3] W. Sikora et al., J. Phys.: Conf. Ser. 104 (2008) 012–023.
- [4] J. Wolny, B. Kozakowski, M. Duda, J. Kusz, Phil. Mag. Let. 88 (2008) 501-507.

# **O-08**

### ROZPRASZANIE REZONANSOWE A WSPÓŁCZYNNIK OBSADZENIA

### Andrzej Olczak

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

W kompleksach niestechiometrycznych jak np. w przypadku gramicydyny D z solami metali alkalicznych zachodzi często konieczność precyzyjnego określenia współczynników obsadzenia odpowiednich jonów. Pozwala to lepiej zrozumieć zarówno mechanizmy biologicznego działania tego typu związków jak i mechanizmy ich krystalizacji. Wyznaczenie współczynników obsadzenia odpowiednich jonów jest dodatkowo utrudnione, gdy dzielą one miejsca wiążące z innymi obiektami chemicznymi jak np. cząsteczki wody. W takich sytuacjach swobodne udokładnianie może prowadzić nie tylko do nieprawidłowych wartości tychże parametrów, ale także (jeśli sygnał anomalny jest wystarczająco silny) – parametru Flacka. Parametr Flacka, x, może więc w pewnych okolicznościach (kiedy znamy strukturę absolutną) służyć weryfikujący poprawność obsadzenia jako wskaźnik podstruktury atomów rozpraszających anomalnie. Wiaże się on bowiem z czynnikiem skalującym obsadzenie, a, następującą zależnością:

#### 1 - 2x = 1/a

dla c'=ac, gdzie c oznacza rzeczywisty czynnik obsadzenia atomu rozpraszającego anomalnie, a c' - czynnik obsadzenia uzyskany ze swobodnego (bez więzów) udokładniania [1].

Innym parametrem ułatwiającym weryfikację obsadzenia podstruktury atomów rozpraszających anomalnie [2] jest tzw. sygnał anomalny  $\langle |\Delta F| \rangle I \langle F \rangle$ . Jako przykład pokazujący użyteczność tego parametru może posłużyć porównanie jego wartości uzyskanej na podstawie modelu (za pomocą programu assc [3]) oraz wartości eksperymetalnej, co umożliwiło wykrycie nieprawidłowości w obsadzeniu kationów Cs<sup>+</sup> w kompleksie gramicydyny A z chlorkiem cezu [4]. Jeszcze innym testem poprawności oznaczenia (tym razem względnych) współczynników obsadzenia może być korelacja między wielkością maksimów na różnicowej mapie rozpraszania anomalnego oraz wielkością tychże współczynników uzyskanych z udokładniania modelu.

Wymienione przykłady doskonale ilustrują użyteczność rozpraszania rezonansowego w wyznaczaniu obsadzeń atomów rozpraszających anomalnie.

#### References

- A. Olczak, M.L. Główka, M. Szczesio, J. Bojarska, W.L. Duax, B.M. Burkhart, Z. Wawrzak, Acta Cryst. D63 (2007) 319-327.
- [2] C. Mueller-Dieckmann, M. Polentarutti, K. Djinovic Carugo, S. Panjikar, P. A. Tucker and M. S. Weiss, Acta Cryst. (2004). D60, 28-38.
- [3] A. Olczak, L. Sieroń, http://alfa.p.lodz.pl/assc
- [4] B. A. Wallace, W. A. Hendrickson and K. Ravikumar, Acta Cryst. (1990). B46, 440-446.

## NIEKONWENCJONALNE TYPY CENTROWAŃ KOMÓREK ELEMENTARNYCH

### Andrzej Olech

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

Jak wszyscy wiemy, dla trójwymiarowej przestrzeni istnieje 14 typów sieci Bravais'go. Jest to fakt matematyczny, niezależny od 'realizacji' wszystkich tych możliwości poprzez struktury krystaliczne. Sieć przestrzenna (*crystal lattice*) każdego kryształu należy, mówiąc nieco kolokwialnie, do dokładnie jednego z tych 14 typów. W tym ostatnim stwierdzeniu ograniczamy się oczywiście do klasycznej, nieuogólnio-nej definicji kryształu.

Konwencjonalny opis struktur kryształów obejmuje m. in. określony wybór komórki elementarnej w przypadku każdej grupy przestrzennej. Zgodnie z tym opisem rezygnujemy często z wyboru najmniejszej możliwej dla danej struktury komórki elementarnej, czyli komórki prymitywnej, P. Zamiast niej, wybieramy komórki dwu-, trój- bądź czterokrotnie większe, zwane komórkami centrowanymi. Standardowo są to komórki typu: S (w modach A, B, albo C), I, R (tzw. opis w osiach heksagonalnych) oraz F. Taka umowa [1] nie tylko ułatwia symboliczny zapis i rozróżnianie wszystkich możliwości, ale nadto pozwala w wygodny sposób porównywać i klasyfikować możliwe struktury (*crystal structures*).

Właśnie głównie w celu rozszerzenia możliwości porównawczych dla struktur krystalicznych, a w szczególności opisu relacji typu podgrupa – nadgrupa, wprowadza się w opisach krystalograficznych dodatkowe, niekonwencjonalne sposoby wyboru komórek równoległościennych. Do najbardziej znanych [1] należą komórki typu H oraz D. Niniejsza praca ma na celu przedstawienie dalszych możliwości w tym zakresie. Wyprowadzono nowe typy centrowań dopuszczalne w sieciach przestrzennych. Zaproponowano również ich zwięzła notację, będaca rozszerzeniem dotąd stosowanej. Na uwagę zasługuje fakt, że w ogólności typy centrowań komórek elementarnych są czymś niezależnym od symetrii samych sieci przestrzennych. Tak jak w każdej sieci można wybrać do jej opisu komórkę prymitywną (i to formalnie na nieskończenie wiele sposobów), tak samo dla każdej sieci istnieje możliwość wyboru komórki elementarnej o dowolnym możliwym typie centrowania. Dowód tego twierdzenia jest trywialny. Pewnym utrudnieniem jest tu jedynie przyzwyczajenie związane z tym, że zgodnie z umową używamy ogólnych symboli typów centrowań komórek elementarnych, jako części składowych symboli poszczególnych 14 typów sieci Bravais'go, a także 230 typów grup przestrzennych. W tym ostatnim nie ma jednakże nic dziwnego, ponieważ tak przyjęte symbole przypominają nam, jaki wybór komórki elementarnej jest w każdym z przypadków najbardziej racjonalny.

#### Literatura

[1] International Tables of X-ray Crystallography, Vol. A, Kynoch Press, Birmingham, 1952-2005.

## SIECIOWA WERSJA BAZY CSD

### Jakub Wojciechowski, Lesław Sieroń, Andrzej Olczak i Marek L. Główka

Narodowe Centrum Afiliowane przez Cambridge Crystallographic Data Centre, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, ul. Źeromskiego 116, 90-924 Łódź

Warunki licencji na korzystanie w Polsce z Bazy Danych Strukturalnych (CSD), jakiej udzieliło nam CCDC, pozwalają w ramach wniesionej opłaty krajowej wynoszącej aktualnie około 37 tys. zł. (6.035 funtów +22% VAT) na zainstalowanie Bazy w każdym ośrodku naukowym tylko na jednym komputerze.

W większych zespołach lub na uczelniach, w których jest więcej grup badawczych zainteresowanych korzystaniem z Bazy, takie ograniczenie jest uciążliwe. Rodzi to zrozumiałe prośby o odrębne licencje w coraz mniejszych jednostkach organizacyjnych. Oczywiście można zakupić licencję na dodatkowe stanowiska (za £70 każde), ale ten sposób stosowany jest niezbyt często.

Zapowiadany system WebCSD pod względem finansowym niewiele się różni od dotychczasowego a komunikacja sieciowa z serwerem w Cambridge, gdzie fizyczne dokonuje się przeszukiwania Bazy, może stwarzać dodatkowe kłopoty.

Tymczasem istnieje możliwość dostępu do Bazy zainstalowanej <u>zgodnie</u> <u>z obecnie obowiązującą licencją</u> na jednym komputerze (serwerze), z którego można za pośrednictwem sieci korzystać z CSD. Serwer może pracować zarówno w systemie Windows Server, który niestety narzuca ograniczenie do 3 użytkowników, jak i w systemie Linux, który nie narzuca żadnego ograniczenia na liczbę terminali. Z naszego doświadczenia wynika, że w systemie Linux na jednostce o 2-4 GB pamięci operacyjnej możliwe jest przeszukiwanie Bazy przez kilkunastu użytkowników jednocześnie.

W razie potrzeby Narodowe Centrum służy pomocą w instalacji Bazy w proponowanej wersji.

# THE PURSUIT OF TROUBLE-FREE PHOTONS: LOW MAINTENANCE, HIGH BRILLIANCE X-RAY SOURCES FOR THE HOME LAB

### **<u>E. Hovestreydt</u>**<sup>1</sup> and M. Ruf<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Bruker AXS GmbH, Karlsruhe Germany, <sup>2</sup>Bruker AXS Inc., Madison, WI 53711 USA

In recent years X-ray source technology has advanced rapidly. The combination of microfocus sources with multilayer optics has brought rotating-anode performance to the home laboratory for crystallography applications. Developments in source technology and modern optics have greatly expanded user's options. Until recently, the choice of an X-ray source for the home laboratory had been a compromise between high brilliance and low maintenance. Conventional rotating anode generators had notoriously short filament life-times, resulting in more frequent down-time, often at critical times. Stationary sealed tube systems, although much more robust, yielded orders of magnitude less intensity and were not feasible alternatives for studying weakly diffracting samples.

Modern microfocusing sealed tube X-ray sources, such as Incoatec Microfocus Source  $(I\mu S^{TM})$ , are low maintenance, high-brilliance sources which significantly improve the performance of home laboratory instruments when combined with multilayer mirrors.

This study reviews the types of sources available and compares their performance and maintenance requirements. The suitability of different source classes for various applications is also investigated.

# EFFICIENT IN-HOUSE DATA COLLECTION AND X-RAY EVALUATION OF UNDISTURBED PROTEIN CRYSTALS IN CRYSTALLIZATION DROPS

#### Tadeusz Skarżyński

### Oxford Diffraction Ltd, Oxford Industrial Park, Yarnton, Oxfordshire, OX5 1QU, United Kingdom

The PX Scanner is a unique instrument from Oxford Diffraction enabling the identification and characterization of protein crystals with X-rays, *in-situ*, without needing to extract crystals from the crystallization plate. Coupling an optical imaging system with a powerful, high-brilliance Cu X-ray source, highly sensitive CCD detector and intuitive software provides an essential laboratory resource for all researchers involved in complex biological crystallography projects.

We will show how the PX Scanner can be used as a powerful tool providing valuable feedback at all stages of macromolecule crystallization, including differentiating salt from protein crystals in initial screens, selecting the best crystals for synchrotron X-ray data collection, optimizing harvesting, cryo-protecting and soaking conditions, and determining crystal lattice parameters.

The same powerful micro-focus X-ray source and the large, sensitive CCD detector are used in the SuperNova, the latest complete data collection system from Oxford Diffraction for both protein and small molecule crystallography. The SuperNova is a compact, sensitive, highly reliable and very low maintenance instrument providing X-ray data of the highest quality.

We will show how the latest X-ray instruments from Oxford Diffraction can help create a modern, efficient and productive research laboratory for chemical and protein crystallography scientists.

# ROZWIĄZANIA PANALYTICAL DLA BADAŃ KRYSTALOGRAFICZNYCH

### Szymon Stolarek

PANalytical B.V. Spółka z o.o., Oddział w Polsce, Al. Jerozolimskie 195B, 02-222 Warszawa.

Analiza krystalograficzna wymaga najwyższej jakości danych dyfrakcyjnych dla dokładnego określenia pozycji atomów i rozmiarów komórki. Wymaga to wysokiej rozdzielczości kąta 2Theta, symetrycznych kształtów pików, niskiego tła, wysokiego stosunku pików do tła, znakomitej liniowości danych dla całego zakresu kąta 2Theta. Od wielu lat PANalytical prowadzi badania w celu zapewnienia najwyższej jakości sprzętu i oprogramowania do badań krystalograficznych. Dyfraktometr PANalytical X'Pert PRO MPD jest przyrządem dedykowanym do tego typu badań.

Dyfraktometr X'Pert PRO MPD pozwala na użycie monochromatorów wiązki pierwotnej:

- monochromatora Johanssona (geometria Alpha-1) dla geometrii wiązki pierwotnej zogniskowanej (Zdjęcie 1),
- monochromatora hybrydowego dla geometrii wiązki pierwotnej równoległej.



Zdjęcie 1. X'Pert PRO MPD wyposażony w monochromator typu Johanssona na wiązce pierwotnej.

Dyfraktometr pozwala również na różne konfiguracje pomiarowe:

- geometria Bragga-Brentano dla prób proszkowych polikrystalicznych i cienkich warstw.
- geometria transmisyjna dla próbek w kapilarach lub pomiędzy foliami.

Badanie mogą być prowadzone również w warunkach innych niż warunki normalne (*non-ambient*). W połączeniu z rewolucyjnymi detektorami X'Celerator i PIXcel (Zdjęcie 2), dyfraktometr X'Pert PRO MPD zapewnia poziom badań osiągalny na niektórych synchrotronach. Oprogramowanie X'Pert HighScore Plus (Zdjęcie 3), daje możliwość analizy metodą Rietvelda i jest idealnie dopasowany do analizy danych krystalograficznych.



**Zdjęcie 2**. X'Pert PRO MPD w konfiguracji odbiciowej z detektorem PIXcel (a) i w konfiguracji transmisyjnej (b).



Zdjęcie 3. Dopasowywanie pików metodą Le Baila dla 4-(hydroxy-fenylo)-acetonitrylu [1] przy pomocy oprogramowania X'Pert HighScore Plus. Dane uzyskane w konfiguracji Alpha-1.

#### Literatura

[1] Goubitz, K.; Sonnenveld, E. J.; Chernyshev, V. V.; Yatsenko, A. V.; Zhukov, S. G.; Reiss, C. A.; Schenk, H., Z. *Kristallogr.*, 214, 469-474 (1999).

# RIGAKU - DYFRAKTOMETRY RENTGENOWSKIE DLA STRUKTUR MAŁOCZĄSTECZKOWYCH

### Tadeusz Glenc

#### Zakład Produkcyjno - Usługowy "Testchem", Pszów

Japońska firma Rigaku jest jednym z największych producentów dyfraktometrów rentgenowskich. Oprócz urzadzeń proszkowych, Rigaku proponuje cały szereg dyfraktometrów monokrystalicznych przeznaczonych do pomiarów struktur małocząsteczkowych. Do takich pomiarów używa się następujących dyfraktometrów:

- D/max Rapid II (Spider)
- Saturn 724+
- SCXmini
- XtaLab mini

W wymienionych urządzeniach zastosowano różne rozwiązania techniczne: generatory (RAG lub MF), liczniki (CCD, IP), różne typy goniometrów oraz różne rozwiązania optyki rentgenowskiej.

**XtaLab mini** to najnowszy dyfraktometr monokrystaliczny zbudowany do tych zadań. Posiada bardzo małe wymiary (560x395x675 mm), małą masę (<100 kg) oraz doskonałe parametry pozwalające do określania struktur cząsteczek. W dyfraktometrze zastosowano generator o mocy 600 W, lampę molibdenową, optykę SINE oraz detektor CCD (Mecury 3). Video-mikroskop o powiększeniu 70x stanowi standardowe wyposażenie dyfraktometru. Wizualizacja końcowych wyników pozwala na graficzną prezentację budowy badanych cząsteczek. Dodatkowym wyposażeniem może być przystawka niskotemperaturowa.

# JEDNOCZESNE ZASTOSOWANIE DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ (XRD) ORAZ SKANINGOWEJ KALORYMETRII RÓŻNICOWEJ (DSC) W BADANIACH POLIMORFIZMU ŚRODKÓW FARMACEUTYCZNYCH

#### Andrzej Węsek

### Zakład Produkcyjno – Usługowy "Testchem", Pszów

Połączenie metod dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) stało się bardzo użyteczne podczas badania zmian polimorficznych zachodzących w czasie procesów technologicznych. Równoczesna informacja o zmianach struktur oraz efektach cieplnych zachodzących w próbkach przy różnych warunkach temperaturowych to zadanie proponowanego rozwiązania.

Charakterystyka urządzenia:

- minimalna ilość mierzonej próbki 5 mg,

- maksymalna ilość mierzonej próbki 10 mg,

- łatwy pomiar w krótkim czasie,

- pomiar tych samych próbek w takich samych warunkach pomiarowych,

- pomiar *in-situ* eliminuje zmiany strukturalne próbek wynikający ze zmiany warunków zewnętrznych,

- zakres temperatur : 20 - 350°C lub do -40°C,

- zakres kątowy pomiaru  $5 \le 2\theta \le 52^{\circ}$ ,

- czułość DSC 30 µW,

- szybkość grzania/chłodzenia : od 0.5 do 10 °C /min,

- oprócz pomiaru zmian temperaturowych istnieje również możliwość pomiaru wilgotności.

Można badać następujące efekty:

- przemiany fazowe,
- topnienia i krystalizacji,
- efekty uwodnienia i odwodnienia substancji,

- wpływ temperatury i wilgotności na stabilność struktur,

- badanie reakcji endo- i egzotermicznych.

# X-RAY DIFFRACTION STUDY OF AMORPHOUS MATERIALS AND LIQUIDS; THE PRESENT STATE OF ART AND PERSPECTIVES OF DEVELOPMENT

#### Henryk Drozdowski

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

Amorphous materials are those showing near-range ordering but lacking farrange ordering [1]. Taking into account the parameters of near-range ordring, that is the interatomic distance and coordination numbers, the character of near-range ordering in some amorphous and liquid substances is similar to that in crystals. Structure of amorphous and liquid substances can be described by the radial distribution function (RDF). This function of statistical character determines a probability with which an atom of a given type can be found within a distance r from the selected atom. The function permits determination of such parameters as the sphere radii, coordination numbers and degree of ordering.

Analysis of *RDF* was performed using our own packet of programs [2] written on the basis of the Renninger and Kaplow procedures [3]. The calculations take into account the corrections for polarisation, absorption, multiple reflections, Compton scattering and background.

The lecture will present X-ray diffraction study of carbon noanosystems ( $ACF+H_2O$ ;  $ACF+CCl_4$ ) [4] and comparative analysis of the results obtained for the condensed linear aromatic compounds (benzene-naphthalene-anthracene) in liquid phase [5].

The structure of *ACF* and *ACF* with water was studied by diffraction of strictly monochromatic X-ray diffraction. For each of these samples, a cuvette with 0.01 mm thick windows of styroflex foil containing a 3 mm thick layer of the studied sample was insalled on a X-ray goniometer. The measurements of scattered radiation intensity were performed in a wide range of wave vector ( $S_{min} = 4.30 \text{ nm}^{-1}$  to  $S_{max} = 153.10 \text{ nm}^{-1}$ ), with the use of X-ray radiation  $MoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.071069 \text{ nm}$ ). The radiation was monochromatized by reflection from the (002) planes of flat graphite with the angle of monochromatization of  $\Theta_m = 6^{\circ}00.0'$  ( $\Delta\Theta_m = 2.2'$ ).

The lecture will present a comparison of the structures and molecular correlations for the linear aromatic hydrocarbons: benzene, naphthalene and anthracene in the liquid phase, performed for the first time by the method of X-ray diffraction. Also for the first time the X-ray diffraction results obtained for anthracene at 513 K have been reported. The shapes of the differential radial distribution functions (Fig. 1) provide information on the structure of liquids studied. These functions bring information about the difference between the observed and the average distribution of electron density. Coordination shells are delimited by the minima of *DRDFs* [2].



Fig. 1. Differential function of radial distribution of electron density (*DRDF*) of liquid benzene (a), naphthalene (b), and anthracene (c)

#### References

- [1] R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids, John Wiley & Sons, Inc. 1983.
- [2] H. Drozdowski, Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej, Wydawnictwo Nukowe UAM, Poznań 2001.
- [3] A.W. Renninger, R. Kaplow, *Computer Programs for Radial Distribution Analysis of X-Rays*, Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology 1997.
- [4] M. Kempiński, M. Śliwińska-Bartkowiak, W. Kempiński, <u>H. Drozdowski</u>, *Interactions in the system of molecules adsorbed in activated carbon fibres*, Carbon for Energy Storage and Environment Protection CESEP'07, 2–6 September 2007, Kraków, Poland.
- [5] H. Drozdowski, B. Taberski, Phys. Chem. Liq., 43 (5), 449-457 (2005).

# BADANIA STRUKTURY WIELOWARSTW Cu/Ni Z UŻYCIEM RÓŻNYCH DŁUGOŚCI PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO

#### Edyta Kulej, Barbara Kucharska, Zygmunt Nitkiewicz

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Powłoki w układach wielowarstwowych stały się w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań w zakresie inżynierii materiałowej. Nowoczesne techniki osadzania, takie jak PVD, CVD czy elektrolityczne, umożliwiają stosowanie na powłoki różnych materiałów i stopów, co czyni z nich nie tylko doskonałe zabezpieczenie przed agresywnymi środowiskami i mechanicznymi uszkodzeniami, ale również pozwala na uzyskanie przez nie unikatowych własności fizycznych. Przykładem takich szczególnych własności dla powłok w układzie wielowarstwowym są własności magnetyczne. Do wykonania takich wielowarstw można stosować zarówno metale, półprzewodniki oraz ich połączenia.

Własności wielowarstw zależą w głównej mierze od użytych materiałów, grubości (zakres od kilku angstremów do kilku mikrometrów), warunków wytwarzania i struktury międzyfazowej. Wielowarstwy Cu/Ni są technologicznie interesujące z wielu powodów, głównie ze względu na łatwość ich wytworzenia, która związana jest z faktem, że zarówno Cu, jak i Ni posiadają strukturę fcc, a niedopasowanie sieci krystalicznej wynosi tylko ok. 2,5%. Obecnie powłoki te stosuje się przede wszystkim w przemyśle elektronicznym w urządzeniach zapisu i odczytu magnetycznego.

W pracy przedstawiono wyniki badań powłok wielowarstwowych Cu/Ni wytworzonych w procesie osadzania magnetronowego na podłożu krzemowym Si(100). Wielowarstwy składające się ze stu biwarstw zróżnicowano grubością podwarstwy Ni (1,2÷3,0nm) przy stałej grubości podwarstwy Cu (2,0 nm).

Przeprowadzono rentgenowskie badania goniometryczne przy zastosowaniu różnych długości promieniowania rentgenowskiego. Używano lampy z anodą Cu (długość fali  $\lambda_{Cu}=1,54056$ Å) i z anodą Co (długość fali  $\lambda_{Cu}=1,7902$ Å). Badano zakres kątowy występowania refleksów 111 i 200 od obu podwarstw. Na podstawie zarejestrowanych refleksów głównych i satelickich wyznaczono grubość periodu stanowiącą grubość dwóch podwarstw (biwarstwy) wchodzących w skład powłoki. Wyniki badań potwierdziły użyteczność obu długości zastosowanego promieniowania do badań struktury wielowarstw i supersieci złożonych z Cu i Ni.

## NIENISZCZĄCA METODA POMIARU GRUBOŚCI POWŁOK CU

<u>S. J. Skrzypek<sup>1</sup></u>, K. Chruściel<sup>1</sup>, E. Garcia<sup>2</sup>, M. Goły<sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, Kraków (skrzypek@agh.edu.pl)
 <sup>2</sup> CIDETEC Centre for Electrochemical Technologies, San Sebastian, Spain

Elektroliza jest jedną z metod stosowanych do otrzymywania metalicznych powłok o żądanych właściwościach fizycznych, mechanicznych i o dobrej przyczepności do podłoża. W wielu przypadkach zastosowanie mają multipowłoki powłoki wielowarstwowe. Elektroliza wymaga przewodzącego podłoża. Dlatego rozwinięto technologię bezprądowego pokrywania podpowłokami przewodzącymi materiały będące izolatorami. Rozwinięto między innymi chemiczną metodę osadzania cienkiej powłoki niklowej jako pierwszy stopień w technologii produkcji obwodów drukowanych.

Jako przewodzące powłoki w obwodach drukowanych najczęściej stosowana jest miedź. Elektrolityczna powłoka Cu o odpowiedniej mikrostrukturze spełnia warunki elektryczne, mechaniczne i korozyjne dla celów obwodów drukowanych.

Jednym z ważnych technologicznych zagadnień jest otrzymywanie powłok Cu o żądanej grubości. Kilka metod ma zastosowanie do pomiaru grubości powłok Cu, między innymi metody mechaniczne, mikroskopowe, metoda odcisku wgłębnika kulowego itp. Wszystkie z nich są metodami niszczącymi. Metoda dyfrakcji promieniowania X i metoda fluorescencji są metodami nieniszczącymi. Są one jednak dość złożone i drogie ale są szybkie w użyciu i nadają się do automatyzacji na liniach produkcyjnych..

Opracowano metodę dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania do praktycznego pomiaru grubości powłoki Cu na podłożu mosiądzu  $\alpha$ . Opracowano procedurę i dokonano odpowiednich obliczeń a także zweryfikowano wyniki pomiarów z rzeczywistą grubością powłok.

Taki nieniszczący pomiar ma aspekt praktyczny i nadaje się do kontroli produkcji.

### **MULTIFERROICS**

### Adam Pietraszko

### Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, Wrocław

Multiferroics are defined as materials that simultaneously exhibit more then one ferroic order parameter among magnetic, electric and elastic. Although there are a lot of compounds presenting magnetic or ferroelectric order, the constrains required for their coexistence are so severe that only an extremely limited number of multiferroic materials exists. In magnetoelectric multiferroics, one can realize complex phenomena such as the magnetorlecric effect, it means the generation of electric polarization by magnetic field or magnetization by an electric field. Besides scientific interest in their physical properties, the magnetoelectric multiferroics have potential for technological applications as actuators, switches, magnetic field sensor and electronic memory devices.



Fig. 1



Fig. 2

Schematic domain switching and hysteresis cycles of the four primary ferroics are shown in Fig. 1 [3]. Toroidal moment as the source of magnetoelectric effect is shown in Fig. 2. To describe the genuinely electronic coupling between P and M in a solid, the toroidal moment is defined by:

$$T = \frac{1}{2} \sum r_i \times S_i \sim P \times M$$

Note that for certain symmetries, a toroidal moment cannot only be switched by  $(E \times H)i$ , but also by collinear electric and magnetic fields or by a magnetic field alone.

Ascher (1966a)			a)		Ascher (1974)	Dubovik et al (1987, 1990)		Van Aken et al (2007)	
1 1 1 1 1	$\bar{1}$ -1 1 -1 -1		$\bar{1}$ -1 -1 1	ρ Ρ Μ j	$\partial M/\partial t$ , grad $P$ $P$ , $\partial v/\partial t$ M, grad $vj, v, p, A, \partial P/\partial t, grad M$	G P M T	Limiting group $\infty/ml'$ $\infty/mm1'$ $\infty/mm'm'$ $\infty/m'mm$	е Р М Т	Ferroelastic Ferroelectric Ferromagnetic Ferrotoroidic

Different physical quantities classified according to the behaviour with respect to space inversion  $\overline{1}$ , time reversal 1' and the product of both  $\overline{1}$ ', *i.e.*, to the different representations of the "parity group" [3].



Fig. 3

Fig. 3 shows the 31 ferroelectric, 31 ferromagnetic and 31 ferrotoroidic point groups and the intersection of their ensembles [4].

Toroidal properties form a natural complement to mechanical, electric and magnetic properties of materials. Property tensors describing toroidal properties are analogous to tensors characterizing electric and magnetic properties.

#### References

- 1. Ying-Hao Chu et al., Materials Today, 10 (2007) 16
- 2. G. Catalan, J.F. Scott, "Physics and Apllications of Bismuth Ferrite", review (2008)
- 3. H. Schmid, J.Phys.: Condens. Matter, 29 (2008) 434201
- 4. V. Janovec, Polish-Czech Ferroelectric Seminar Zakopane (2008)
# THE SYMMETRY ANALYSIS OF STRUCTURAL DEFORMATIONS AND ASSOCIATED MAGNETIC ORDERINGS RELATED WITH HYDROGEN IMPLEMENTATION IN INTERMETALLIC R<sub>6</sub>M<sub>23</sub> COMPOUNDS

### W. Sikora, A. Kuna

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

The family of  $R_6M_{23}$  (R – rare earth element, M- transition metal) structures had been intensively investigated at eighty years of last century because of discovery in these compounds ability to absorb, store and desorb large quantities of hydrogen, and interesting structural and magnetic transitions involved by hydrogenation. This type of crystals are described by Fm3m space group and contains 116 atoms per unit cell occupying the positions 24e(R), 4b, 24d, 32f<sub>1</sub>, 32f<sub>2</sub> (M). Additionally in the elementary cell, depending on the concentration, up to 100 atoms of hydrogen (or deuterium) fill the interstitial positions 4a, 32f<sub>3</sub>, 96j<sub>1</sub>, 96k<sub>1</sub> [1]. The determination of hydrogen orderings and accompanying magnetic structures in these compounds is not easy, and interpretation of experimental data happens not unique. The symmetry analysis [2] in the frame of theory of space group and their representation is able to help in solving these problems. This method gives opportunity to find all possible transformations from high symmetry parent structure to the structure with symmetry belonging to one of its subgroups. For given transformation indicates possible displacements of atoms from initial positions in the parent structure, ordering of hydrogen over interstitial sites and also ordering of magnetic moments, described by as small as possible number of free parameters. This analysis was successfully applied for Laves cubic phase hydrides [3].

In this work the symmetry analysis was applied to discussion of behavior of family  $R_6M_{23}$  compounds under hydrogenation (deuterisation). In literature is written about different structural transformations and magnetic properties, depending on the type of R and M atoms and hydrogen (deuterium) concentrations. For example in Ho<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub>D<sub>12</sub> (at T=4K) the distortion to I4/mmm structure related with deuterium implementation had been reported [4], whereas in Y<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>23</sub> (at T<180K )[5] and Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>16</sub> (at T<78K) [6] had been observed, that hydrogen ordering leads to the crystallographic distortion to P4/mmm structure, but Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>30</sub> conserve parent cubic Fm-3m structure (down to T= 4K). The transition to P4/mmm under deuterization occurs also in Ho<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>22</sub> (at T=9K) [7].The different type of accompanying orderings of magnetic moments had been found in these compounds. It seems to be interesting the discussion of properties of these compounds from symmetry point of view. Also the predictions of all possible structural changes associated with ordering of hydrogen should be useful for future investigations.

As the first step all possible transitions with  $\mathbf{k}$ =(0,0,0) was considered. The analysis was obtained for all positions occupied by the atoms of R, M and D by computer program MODY [8], with using options: types of Modes: – scalar for describing changes of probability of sites occupation, – polar for describing displacements of atoms from equilibrium positions in high symmetry structure and –axial for describing orderings of magnetic moments. Calculations show, that for this **k**-vector hydrogen ordering and displacements of atoms described by two-dimensional tau5 representation, and (c,c) parameter lead to the I4/mmm structure. Symmetry considerations indicate, that no

# 0-20

representation of Fm3m space group with  $\mathbf{k}$ =(0,0,0) is active in transition to the group P4/mmm. Structural transformations described by representation tau1 belonging to  $\mathbf{k}$ =(0,0,1) lead to such transition (another arms of this  $\mathbf{k}$ -vector star lead to another domains of the same structure). The results of symmetry analysis are for example in the case of Y<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>23</sub> in full agreement with predictions of deuterium ordering, but disagreeing with type of magnetic structure proposed as interpretation of experimental data [5].

In the table below are shown examples of our results for the possible site occupation changes  $\Delta P$ , displacements of atoms from equilibrium positions (R) and orderings of magnetic moments (M) (for **k**=0,0,1 and  $\tau_1$ ), calculated for 32f position in Fm3m (225) space group.

Fm3m (225), $k=(0,0,1)$ , tau 1					
Pos. <b>32</b> $f(x, x, x)$	Type of mo	des			
x=0,179	•				
1 :(0,179 0,179 0,179)	SCALAR	$\Delta P_{ci} = m - C - \Delta P_{ci} = \Delta P_{ci} = m_{ci}$			
2:(0,179 0,821 0,821)		$\Delta 1_{11,,18} = \mathbf{C} = \Delta 1_{19,,124} = \Delta 1_{125,,132}$			
3 :(0,821 0,179 0,821)		Vor1			
4 :(0,821 0,821 0,179)	POLAR	<u>verr</u>			
5 :(0,821 0,821 0,821)	$c = \Delta$	$R_{f1}=(A, A, 0)= -R_{f4,f5}=R_{f8}= -R_{f9}=R_{f12,f13}= -R_{f16,f17}=$			
6 :(0,821 0,179 0,179)	C-A	$\mathbf{R}_{\text{FD}} = -\mathbf{R}_{\text{FD}} = -\mathbf{R}_{\text{FD}} = -\mathbf{R}_{\text{FD}} = -\mathbf{R}_{\text{FD}} = -\mathbf{R}_{\text{FD}}$			
7:(0,179,0,821,0,179)		$1_{120,121} = 1_{124} = 1_{125} = 1_{128,129} = 1_{152}$			
8:(0,179,0,179,0,821)					
9:(0,179,0,079,0,079) 10:(0,170,0,221,0,221)		$R_{f_2}=(A, -A, 0) = -R_{f_3} = -R_{f_6} = R_{f_7} = -R_{f_{10}} = R_{f_{11}} = R_{f_{14}} = -R_{f_{15}} = -R_{f$			
10.(0,1790,3210,321) 11.(0.8210.6790.321)		$\mathbf{P} = \mathbf{P} = \mathbf{P} = \mathbf{P} = \mathbf{P} = \mathbf{P} = \mathbf{P}$			
12:(0.821.0.321.0.679.0.521)		$-\kappa_{f18} - \kappa_{f19} - \kappa_{f22}\kappa_{f23} - \kappa_{f26}\kappa_{f27} - \kappa_{f27} - \kappa$			
13:(0.821, 0.321, 0.321)	c=B	$-R_{f30}=R_{f31}$			
14:(0,821 0,679 0,679)		Ver2			
15:(0,179 0,321 0,679)					
16:(0,179 0,679 0,321)		$\mathbf{K}_{f1} = (0, 0, \mathbf{B}) = -\mathbf{K}_{f2, f3} = \mathbf{K}_{f4} = -\mathbf{K}_{f5} = \mathbf{K}_{f6, f7} = -\mathbf{K}_{f8, f9} = \mathbf{K}_{f10, f11} =$			
17:(0,679 0,179 0,679)		$-R_{f12} = R_{f13} = -R_{f14 f15} = R_{f16} = -R_{f17} = R_{f18 f19} =$			
18:(0,679 0,821 0,321)		$\mathbf{D}_{112} - \mathbf{D}_{112} - D$			
19:(0,321 0,179 0,321)		$-\kappa_{f20}-\kappa_{f21}-\kappa_{f22,23}-\kappa_{f24,f25}-\kappa_{f26,f27}-$			
20:(0,321 0,821 0,679)		$R_{f28} = -R_{f29} = R_{f30,f31} = -R_{f32}$			
21:(0,321 0,821 0,321)					
22:(0,321 0,179 0,679)					
23:(0,679 0,821 0,679)	AXIAL	$M_{f1}=(A,-A, 0)=-M_{f4}=M_{f5}=-M_{f8,f9}=M_{f12}=-M_{f13}=M_{f16}=$			
24.(0,079,0,179,0,521) 25.(0,679,0,679,0,179)	c=A	$-M_{f17}=M_{f20}=-M_{f21}=M_{f24}+25=-M_{f28}=$			
26:(0,679,0,321,0,821)		$M_{max} = M_{max}$			
27:(0.321 0.679 0.821)		<b>IVI</b> <u>1</u> <u>7</u> <u>9</u> <b>– -IVI</b> <u>1</u> <u>7</u> <u>3</u> <u>2</u>			
28:(0,321 0,321 0,179)		$M_{f3}=(A,A,0)=-M_{f3}=M_{f6}=-M_{f7}=-M_{f10}=M_{f11}=-M_{f14}=$			
29:(0,321 0,321 0,821)		$M_{f_{1}5} = -M_{f_{1}8} = M_{f_{1}0} = -M_{f_{2}2} = M_{f_{2}2} = M_{f_{2}4}$			
30:(0,321 0,679 0,179)		$\mathbf{M} = \mathbf{M} = \mathbf{M}$			
31:(0,679 0,321 0,179)		$-NI_{f27} = NI_{f30} = -NI_{f3}$			
32:(0,679 0,679 0,821)					

#### References

- [1] E. Burzo, et al., Magnetic Properties of Metals: Compounds Between Rare Earth Elements and 3d, 4d or 5d Elements, Landolt-Börnstein, New Series III/19d2 (1990), 223-226
- [2] Yu.A. Izyumov, V.N. Syromyatnikov, Phase Transitions and Crystal Symmetry, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1990), Chapter 2.
- [3] W. Sikora, et al., J. Alloys Compd. (2007), 446-447, 423-428 doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.092
- [4] J.J.Rhyne et al. Journal of the Less-Common Metals (1983), 94, 95
- [5] K. Hardman-Rhyne et al. Phys. Rev. B (1984), 29, 416-422
- [6] K.Hardman-Rhyne, et al., Journal of the Less-Common Metals, (1984), 96, 201
- [7] N.T. Littewood et al. JMMM, (1986), 54-57, 491-493
- [8] W.Sikora, et al., J. Appl. Cryst. (2004). **37**, 1015-1019 (http://novell.ftj.agh.edu.pl/sikora/mody.htm)

# KRYSTALOGRAFIA WYSOKOCIŚNIENIOWA – NOWY WYMIAR W BADANIU MATERII

## <u>Armand Budzianowski</u><sup>1</sup>, Wiktor Niedzicki<sup>2,3</sup>, Andrzej Katrusiak<sup>4</sup>

 Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; 2. Wydział Mechatroniki Politechnika Warszawska, ul. Św. Andrzeja Boboli 8, 02-525 Warszawa;
Ambernet Sp. z o.o., ul. Dzika 19/23 lok. 67, 00-172 Warszawa; 4. Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Grunwaldzka 7, 60-780 Poznań

Żyjemy w świecie wypełnionym kryształami. Ich tworzenie się, wzrost i właściwości zależą od wielu czynników. Od paru lat szerokie zastosowanie ciśnień dodaje nowy wymiar w badaniach strukturalnych, dotychczas prowadzonych najczęściej tylko w zmiennych temperaturach. Dzięki zastosowaniu komór diamentowych można obecnie wyznaczać struktury nowych faz znanych substancji [1] i otrzymywać nowe związki chemiczne [2]. Temperaturę, ciśnienie potrafimy obecnie precyzyjnie zmieniać z żądaną precyzją i szybkością. Odpowiednia sekwencja zmian pozwala uzyskać unikalne kryształy, niemożliwe do uzyskania przy zmianie tylko jednego parametru. Tak wytwarzać można monokryształy do produkcji elementów elektronicznych. W wielu przypadkach uzyskiwane są nowe właściwości substancji.

Wysokie ciśnienie stosowane jest zarówno w badaniach kryształów organicznych i białek, pierwiastków, jak i najtwardszych minerałów. Wiele z tych badań ma bezpośrednie zastosowanie praktyczne. Dzięki równoczesnym zmianom ciśnienia i temperatury wyznaczane są diagramy fazowe, charakteryzujące przekształcenia i stabilne fazy związków. Badania strukturalne pozwalają wyznaczyć zależności struktury i właściwości związków. Zamiana objętości próbki w prasie należy do najprostszych metod określania granic faz, ale powszechnie stosowane są bardziej zaawansowane techniki, jak: dyfrakcja proszkowa, przenikalność dielektryczna, metody spektroskopowe itp. Ostatnio coraz częściej dodatkowe informacje pod ciśnieniem uzyskuje się z metodami obliczeniowymi typu DFT (VASP). Zostaną przedstawione przykłady tego typu badań własnych [1,2] oraz literaturowych. Nowe możliwości laboratoryjne badań wysokociśnieniowych zaprezentowane będą również w formie fragmentów filmu popularnonaukowego [3].

Wejście w dwuwymiarową przestrzeń diagramu fazowego pozwala odkryć nowe fazy i nowe właściwości materii, być może o praktycznym zastosowaniu technologicznym. Mimo trwających dziesiątki lat badań, zachowanie substancji w wysokich ciśnieniach nadal zaskakuje naukowców. Równocześnie ciśnienia znajdują coraz więcej zastosowań praktycznych, np. do wytwarzania bardzo twardych materiałów. Badania zmian struktury białek pod wpływem ciśnienia pozwala zrozumieć warunki życia w głębi oceanu, ale także stosować ciśnienie jako metodę sterylizacji żywności, bez używania konserwantów czy wysokiej temperatury.

#### Literatura

[1] A. Budzianowski, A. Olejniczak, A. Katrusiak, Acta Cryst. B, 62 (2006) 1078-1089.

[2] A. Budzianowski, A. Katrusiak, M. Szafranski, J. Phys. Chem. B 112 (2008) 16619-16625.

<sup>[3]</sup> Film popularnonaukowy z 2008 r. z cyklu "Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego przedstawia:" "*Wyprawa na Jowisza*". Scenariusz i realizacja: W. Niedzicki, A. Budzianowski. Współpraca: K. Petelczyc. Zdjęcia: W. Niedzicki, A. Budzianowski. Wykorzystano archiwalne materiały filmowe: ESA, NASA oraz Wydziału Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

SESJA NAUKOWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO

# S-01

# KRYSTALOGRAFIA ODDZIAŁYWAŃ SUPRAMOLEKULANYCH

## <u>Janusz Lipkowski</u>

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

# S-02

# HIERARCHIA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W KRYSZTAŁACH MOLEKULARNYCH

## <u>Maciej Kubicki</u>

## Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Kryształ molekularny (to znaczy taki, w którym można wyodrębnić cząsteczki związku chemicznego) jest układem wielu bilionów cząsteczek, precyzyjnie uporządkowanych – zgodnie z symetrią grupy przestrzennej - za pomocą słabych oddziaływań, mniej lub bardziej kierunkowych, mniej lub bardziej specyficznych. Na powszechnie używanych obrazach struktur kryształów w reprezentacji sfer van der Waalsa widać w jaki sposób kryształ, jako supermolekuła, jest zorganizowany na dwóch poziomach: pierwszy z nich to kowalencyjne wiązania wewnątrz cząsteczki, a drugi to właśnie międzycząsteczkowe względnie słabe oddziaływania, których efektem jest dalekozasięgowe uporządkowanie cząsteczek w sieci kryształu. Nic dziwnego, że Jack D. Dunitz nazwał kryształ molekularny "supercząsteczką *par excellence*".

Upakowanie cząsteczek w krysztale, a więc struktura supercząsteczki, jest wynikiem kompromisu pomiędzy minimalizacją energii oddziaływań międzycząsteczkowych oraz tendencją do możliwie najgęstszego upakowania i wymogami symetrii grupy przestrzennej. Dlatego trudno mówić o bezwzględnej hierarchii oddziaływań międzycząsteczkowych, na podstawie chociażby ich indywidualnych energii. Być może w ogóle należy odstąpic od myślenia o pojedynczych oddziaływaniach i traktować oddziałujące cząsteczki całościowo, poszukując minimum energii oddziaływania, jak to sugerowali niedawno Dunitz i Gavezzotti [1].

A więc, czy jakieś ogólne zasady dotyczące hierarchii oddziaływań międzycząsteczkowych mogą być sformułowane? Może chociaż dla grup związków? A może sam problem jest niewłaściwie postawiony?

Spróbuję pokazać przykłady prób hierarchizacji oddziaływań międzycząsteczkowych, a także zachęcić do dyskusji nad sensownością takich działań.

Literatura

[1] J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 1766

# CONTINUUM OF INTERACTIONS BETWEEN PAIRS OF ATOMS IN MOLECULAR CRYSTALS KONTINUUM ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZY PARAMI ATOMÓW W KRYSZTAŁACH MOLEKULARNYCH

### Krzysztof Woźniak

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa E-mail: kwozniak@chem.uw.edu.pl

In this contribution will present details of the experimental electron density analysis and examples of electron density distributions in crystals of ionic complexes of DMAN and Schiff bases analysed in terms of various critical point and integrated properties found in the pair-wise interatomic interactions in the crystal lattices. All pairs of interacting atoms exhibit continua of interactions including covalent/ionic bonds as well as hydrogen bonds and other types of weak interactions.

The experimental charge density at BCPs and local kinetic and potential energy densities vary exponentially with internuclear distance (or other measures of separation). The parameters of the dependences appear to be characteristics of particular pairs of atom types. The Laplacian and the total energy density at BCPs show the Morse type dependence.

Although the integrated parameters of hydrogens involved in strong hydrogen bonding seem to fulfil the integrated criteria of hydrogen bonding proposed by Koch and Popelier, this may result from strong influence of the donor atoms rather than a minor hydrogen bond effect.

Reliable experimental studies of charge density strongly depend on many assumptions and simplifications. One of the most commonly used is standardization of X-H distances to the average neutron bond lengths. However it does not lead to correct topological parameters (particularly for strong hydrogen bonds) which would be close to the results obtained when real experimental neutron diffraction data are used. Will present a more effective procedure leading to reliable charge densities even without neutron data.

Examples of experimental charge density studies of a series of organometallic compounds will also be presented.

# WIĄZANIA WODOROWE W KRYSZTAŁACH MOLEKULARNYCH W ŚWIETLE OBLICZEŃ TEORETYCZNYCH I SPEKTROSKOPII OSCYLACYJNEJ

### **Marek Boczar**

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

Natura i własności wiązań wodorowych były przedmiotem szeregu badań. Wśród wielu własności charakteryzujących wiązanie wodorowe ważną rolę, pozwalającą na stwierdzenie ich występowanie, odgrywają zmiany w widmach podczerwonych charakteryzujących drgania rozciągające X-H zachodzące pod wpływem tworzenia wiązania wodorowego. Kształt obserwowanych doświadczalnie pasm IR wiązań wodorowych zależy od wielu czynników. Można w tym miejscu wymienić: typy wiązań wodorowych (pojedyncze, wiązania w dimerze, wiązania tworzone w sieci krystalicznej), kąta jaki tworzy wiązanie wodorowe, rodzaju atomów tworzących mostek wodorowy. Struktura i kształt tych pasm są źródłem ważnych informacji o oddziaływaniach jakim poddany jest ruch wodoru i o zmianach jakie towarzyszą tworzeniu wiązań wodorowych. Widma oscylacyjne, poprzez położenie (częstości), natężenia, a także szerokości i kontury pasm, świadczą o siłach wiążących atomy w cząsteczki, o rozkładzie i ruchliwości elektronów wchodzących w skład tych cząsteczek. Powstanie wiązania wodorowego powoduje zmianę energii niektórych wiązań a także zmianę rozkładu elektronów. To z kolei wywołuje zmiany wspomnianych wyżej parametrów pasm widm oscylacyjnych. Zmiany te, najsilniej przejawiają się w pasmach, których źródłem w dużym stopniu są drgania grup tworzacych wiazanie wodorowe, tzn. przede wszystkim drgania grup protonodonorowych X-H i w mniejszym stopniu grup protonoakceptorowych. Ze względu na złożony charakter oddziaływań, istniejące teorie główny nacisk kładą na czynniki, które prowadzą do powstawania określonych struktur lub kształtów widm. Aby próbować wyjaśnić przyczyny powstawania złożonej struktury pasm IR drgań rozciągających X-H konieczne jest zbudowanie modelu, który opisuje oddziaływania w obrębie wiązania wodorowego, opierając się na pewnych założeniach.

- a) Zakłada się sprzężenie ruchów v<sub>s</sub> i v<sub>o</sub>, opisujących odpowiednio drgania rozciągające X-H i X…Y oraz ich separowalność, co w efekcie daje opis ich funkcji falowych, w sensie uproszczonej aproksymacji adiabatycznej, analogicznie jak w przypadku sprzężenia ruchów elektronowych i oscylacyjnych.
- b) Zakłada się harmoniczność drgań  $v_s$  i  $v_{\sigma}$ . Należy przy tym zaznaczyć, że założenie harmoniczności drgania  $v_{\sigma}$  jest bardzo zgrubne. Drganie to jest silnie anharmoniczne, czego dowodzi fakt, że jest ono obserwowane w widmach zarejestrowanych w zakresie dalekiej podczerwieni. Przejście to jest zabronione przez symetrię, ponieważ jest to drganie pełnosymetryczne, które powinno być obserwowane tylko w widmach ramanowskich.
- c) W przypadku pary wiązań wodorowych międzycząsteczkowych łączących dwie identyczne jednostki w centrosymetryczny dimer dochodzi efekt wynikający z degeneracji wzbudzonych stanów oscylacyjnych X-H ze względu na równoważność dwóch wiązań wodorowych. Efektem tego jest pojawienie się

wymiennego oddziaływania rezonansowego typu elektrostatycznego dipolowo – dipolowego (sprzężenie Davydowa) pomiędzy dwoma drganiami X-H, które jest odpowiedzialne za delokalizację wzbudzenia w układzie cyklicznym. Oddziaływanie to prowadzi do rozszczepienia oddziałujących poziomów. Model teoretyczny uwzględnia zarówno oddziaływania krótkozasięgowe pomiędzy wiązaniami wodorowymi w obrębie pojedynczego dimeru jak i oddziaływania długozasięgowe, pomiędzy wiązaniami wodorowymi dwóch sąsiednich, różnych dimerów. Zaniedbywano oddziaływania pomiędzy translacyjnie równoważnymi cząsteczkami, t.j. rozważano jedynie oddziaływania w obrębie pojedynczej komórki elementarnej w krysztale molekularnym. To założenie oparte jest na fakcie, że częstości i względny rozkład intensywności w widmie nie jest bardzo czuły na translacyjnie równoważne oddziaływania.

d) Dodatkowym czynnikiem mającym wpływ na kształt pasma drgań rozciągających v<sub>s</sub> jest rezonans Fermiego. Mechanizm rezonansu Fermiego polega na anharmonicznym oddziaływaniu drgania rozciągającego X-H z szeregiem drgań kombinacyjnych lub nadtonów, których energie zbliżone są do energii drgania X-H. Skutkiem tego oddziaływania, drgania te uzyskują częściowo jego charakter i w miejsce pojedynczego, wąskiego i intensywnego pasma drgania X-H, powstaje pasmo szerokie i złożone, składające się z szeregu przejść do nadtonów lub stanów kombinacyjnych.

Parametry wynikające z przyjętych założeń związane są z wielkościami integralnymi pasma absorpcji: środkiem ciężkości oraz szerokością połówkową i ulegają zmianie, gdy wodór zastępowany jest przez deuter. Zastąpienie atomu wodoru atomem deuteru w wiązaniu wodorowym powoduje zmniejszenie masy zredukowanej dla drgania v<sub>s</sub>. Ponieważ stosunek mas zredukowanych  $m_H / m_D$  jest zbliżony do  $\frac{1}{2}$ , dlatego stosunek częstości  $\omega_H / \omega_D \approx \sqrt{2}$ . W oparciu o tą przybliżoną zmianę masy zredukowanej, przedstawiony model teoretyczny przewiduje, że po deuteracji wartość liniowego parametru dystorsji liniowej (odpowiadającego zmianie długości wiązania X-H(D) po wzbudzeniu do pierwszego poziomu oscylacyjnego) zmniejsza się zgodnie z relacją  $b_H / b_D \approx \sqrt{2}$ .

# ENERGIA ODDZIAŁYWANIA ELEKTROSTATYCZNEGO MAKROCZĄSTECZEK BIOLOGICZNYCH OTRZYMYWANA NA PODSTAWIE DANYCH KRYSTALOGRAFICZNYCH

## Katarzyna N. Jarzembska<sup>1</sup>, Wojciech Galej<sup>1</sup>, Żaneta Czyżnikowska<sup>2</sup>, Robert Zaleśny<sup>2</sup>, <u>Paulina M. Dominiak<sup>1</sup></u>

<sup>1</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa; <sup>2</sup>Zakład Chemii Teoretycznej, Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Biologiczna funkcja makrocząsteczek jest związana z ich strukturą i własnościami elektrostatycznymi. Dyfrakcja promieni rentgenowskich jest doskonałym eksperymentalnym źródłem tego typu informacji. W naszym wystąpieniu przedstawimy teoretyczny bank asferycznych pseudoatomów zwany UBDB (University at Buffalo DataBank), [1] który jest narzędziem pozwalającym na uzyskanie maksimum informacji z danych eksperymentalnych o średniej rozdzielczości.

Bank UBDB został ostatnio przez nas rozszerzony o typy atomów występujące w kwasach nukleinowych i obecnie zawiera ponad 150 typów atomów węgla, azotu, tlenu, siarki, fosforu oraz wodoru pozwalających na opisanie większości makromolekuł biologicznych. Każdy typ atomu jest rezultatem uśrednienia parametrów gęstościowych dla rodziny unikalnych chemicznie atomów. Przy definicji typu atomu brani są pod uwagę zarówno pierwsi jak i drudzy sąsiedzi.

Zastosowanie banku UBDB jest dwojakie: (a) Utworzone na podstawie banku asferyczne atomowe czynniki rozpraszania modą być użyte w programie XD [2] aby poprawić udokładnienie niskorozdzielczych danych rentgenowskich oraz wyeliminować błędy parametrów pozycyjnych i drgań termicznych wynikające z założeń sferycznego modelu. (b) Dla bardzo dużych cząsteczek, rozkład gęstości elektronowej może być zsyntetyzowany zakładając ze znamy współrzędne atomów, co pozwala na ewaluację własności elektrostatycznych takich jak na przykład elektrostatyczne energie oddziaływania w kompleksach enzym – lek.

Jako przykład zastosowania banku UBDB przedstawimy analizę oddziaływań elektrostatycznych w serii kompleksów neuraminidazy wirusa grypy [3] oraz proteazy wirusa HIV-1 oddziaływujących z potencjalnymi lekami.

Zarówno bank danych, jak i odpowiednie oprogramowanie są dostępne na stronie http://harker.chem.buffalo.edu.

- [1] P. M. Dominiak, A. Volkov, X. Li, M. Messerschmidt, P. Coppens, J. Chem. Theory Comput., 3, (2007) 232-247.
- [2] http://xd.chem.buffalo.edu/.
- [3] P. M. Dominiak, A. Volkov, A. P. Dominiak, K. N. Jarzembska, P. Coppens, Acta Crystallogr., D65, (2009) 485-499.

# PRÓBA KWANTYFIKACJI ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W KRYSZTAŁACH MOLEKULARNYCH

#### Agnieszka Plutecka

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

W komunikacie przedstawione zostaną wyniki analizy oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w kryształach zwartej grupy związków w większości pozbawionych możliwości tworzenia silnych oddziaływań specyficznych. Analiza przeprowadzona zostanie w oparciu o kryteria geometryczne oraz z użyciem programu CrystalExplorer [1]. Program ten umożliwia obliczenie powierzchni Hirshfelda wokół cząsteczki "wyjętej" z kryształu i zanalizowanie właściwości tej powierzchni w aspekcie oddziaływań międzycząsteczkowych danego typu. Na tej podstawie wnioskować można o charakterze, sile i procentowym udziale poszczególnych oddziaływań międzycząsteczkowych w krysztale [2]. Zróżnicowanie kolorystyczne trójwymiarowych obrazów powierzchni Hirshfelda podnosi atrakcyjność publikacji.



Rys. 1. Zaznaczony na powierzchni Hirshfelda obszar oddziaływań C–H...O(=C). Procentowy udział tych oddziaływań wynosi 27%.



Rys. 2. Ilustracja obecności oddziaływań typu C–H... $\pi$  z udziałem pierścienia naftalimidowego w roli akceptora. Procentowy udział tych oddziaływań w krysztale wynosi 23%.

- [1] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman. *CrystalExplorer 2.1*, University of Western Australia, 2005-2007.
- [2] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell. Acta Cryst. (2004), B60, 627-668

# ROLA SŁABYCH ODDZIAŁYWAŃ W ROZDZIALE RACEMICZNYM POPRZEZ KRYSTALIZACJĘ SOLI DIASTEREOMERYCZNYCH BRUCYNY I STRYCHNINY

## Agata Białońska i Zbigniew Ciunik

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

Rozdział racemiczny poprzez krystalizację frakcyjną soli diastereomerycznych wciąż pozostaje jedną z najczęściej stosowanych metod otrzymywania optycznie aktywnych związków. Strychnina, a w szczególności jej dwumetoksylowa pochodna, brucyna, jest jednym z najczęściej stosowanych czynników rozdzielających wielu zróżnicowanych pod względem budowy racemicznych kwasów [1].

Zazwyczaj kationy brucyny i aniony rozdzielanego kwasu połączone są silnym jonowym wiązaniem wodorowym N-H<sup>+</sup>...O<sup>-</sup> [2]. W kryształach, kationy brucyny tworzą warstwy, pomiędzy którymi znajdują się aniony kwasu i cząsteczki rozpuszczalnika. Spośród kilku warstwowych motywów upakowania kationów tego alkaloidu, pofałdowane warstwy obserwowane sa dla wiekszości struktur krystalicznych soli brucyny. Są one stabilizowane słabymi wiązaniami wodorowymi C-H...O i C-H... $\pi$ . Te słabe oddziaływania międzycząsteczkowe odgrywają znaczącą role w rozpoznanium molekularnym zmniejszając powierzchnię hydrofobową układu, jednocześnie dostarczając optymalnej powierzchni dla oddziaływań w środowisku hydrofilowym, z jakiego zazwyczaj otrzymywane są kryształy soli brucyny. Oddziaływanie C-H... $\pi$  pelni dodatkowo rolę zawiasu międzycząsteczkowego, względem którego pofałdowanie warstwy może ulec zmienie [3]. Charakterystyczne dla struktur z takim upakowaniem alkaloidu jest silne wiązanie wodorowe O-H...O pomiędzy cząsteczkami rozpuszczanika i amidowym atomem tlenu kationów brucyny. W zależności od upakowania kationów brucyny, amidowy atom tlenu alkaloidu może być również akceptorem słabego wiazania wodorowego C-H...O, którego donorem w tym przypadku jest anion rozdzielanego kwasu. Poprzez dostępność amidowego atomu tlenu i pierścienia arenowego, powierzchnia warstw kationów alkaloidu wykazuje różne zdolności donorowo-akceptorowe, które z kolei uzależnione są właściwościami donorowo-akceptorowymi rozdzielanego kwasu [4].

Wyniki rozdziału *N*-podstawionych (*N*-benzoilo-, *N*-ftaloilo-, *N*-(3nitrobenzoilo)-, *N*-(4-nitrobenzoilo)-, *N*-(3,5-dinitrobenzoilo)-) aminokwasów (alanina, seryna, walina, asparagina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy) poprzez krystalizację soli diastereomerycznych brucyny i/lub strychniny pokazują, że silne jonowe wiązanie wodorowe N-H<sup>+</sup>...O<sup>-</sup> nie jest stereospecyficzne. Wyniki te sugerują również, że oba enancjomery rozdzielanego kwasu mogą być rozpoznane w podobny sposób przez aglomeraty kationów alkaloidu. Rozpoznanie molekularne w niektórych przypadkach uzależnione jest od rozpuszczalnika i/lub temperatury, w jakiej próbki do krystalizacji są przygotowywane.

#### Literatura

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

[2] F. H. Allen, Acta Cryst., **B58** (2002) 380.

[3] A. Białońska, Z. Ciunik, CrystEngComm, 9 (2007) 570.

[4] A. Białonska, Z. Ciunik, CrystEngComm, 6 (2004) 276.

## **POWIERZCHNIE HIRSHFELDA – GENEZA I ZASTOSOWANIE**

### Kamil F. Dziubek i Andrzej Katrusiak

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

Powierzchnie Hirshfelda stały się niedawno pomocnym narzędziem analizy oddziaływań międzyczasteczkowych. Ich kształt, w odróżnieniu od innych powierzchni molekularnych stosowanych w krystalografii (modele Coreya-Paulinga-Koltuna, izopowierzchnie gęstości elektronowej itp.), zależy nie tylko od geometrii cząsteczki, ale także od jej otoczenia w krysztale. Pierwsza publikacja autorstwa Marka Spackmana proponująca stosowanie tego typu reprezentacji cząsteczki w krysztale opartej na koncepcji "podziału akcjonariuszy" Hirshfelda [1] ukazała się w 1997 roku [2]. Od tego czasu powierzchnie Hirshfelda były wielokrotnie wykorzystywaane w badaniach oddziaływań międzycząsteczkowych. Nanoszone na powierzchnie Hirshfelda właściwości (kontakty do najbliższych atomów wewnątrz lub na zewnątrz powierzchni, kontakty znormalizowane z wykorzystaniem promieni van der Waalsa, molekularny potencjał elektrostatyczny), a także zastosowanie wykresów "odcisk palca" pozwala na pełną identyfikację wszystkich krótkich kontaktów w krysztale [3]. Powstał także program komputerowy CrystalExplorer do tworzenia powierzchni Hirshfelda [4] oraz założona przez jego autorów strona internetowa [5].

Na wykładzie zaprezentowany zostanie historyczny rozwój analizy oddziaływań z wykorzystaniem powierzchni Hirshfelda i przykłady zastosowania tego niezwykle przydatnego narzędzia w praktyce.

- [1] F. L. Hirshfeld, Theor. Chim. Acta, 44 (1977) 129–138.
- [2] M. A. Spackman, P. G. Byrom, Chem. Phys. Lett., 267 (1997) 215-220:
- [3] M. A. Spackman, D. Jayatilaka, CrystEngComm, 11 (2009) 19-32:
- [4] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman CrystalExplorer, University of Western Australia, 2005–2007.
- [5] http://www.hirshfeldsurface.net

WARSZTATY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO

# WYBRANE ZAGADNIENIA STEREOCHEMII ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

## **Bartosz Trzewik**

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

Substancje o tym samym składzie pierwiastkowym a odmiennej strukturze nazywamy *izomerami*. Najbardziej oczywisty podział izomerów wynika z obserwacji, czy ich cząsteczki mają różny czy taki sam układ wiązań. Te pierwsze tworzą grupę *izomerów konstytucyjnych (strukturalnych)*, zaś te drugie to *stereoizomery*. Dalszy podział staje się coraz bardziej skomplikowany, i coraz bardziej interesujący, kiedy przyjrzymy się bliżej właśnie stereoizomerom.

Podstawowym warunkiem, koniecznym do stwierdzenia, czy dwie próbki A i B stanowią dwie porcje takiej samej substancji czy są złożone z cząsteczek stereomerycznych jest stwierdzenie, czy cząsteczki z próbki A są *nakładalne (ang. superposable)* przez obrót właściwy na cząsteczki z próbki B. Jeśli są na siebie nienakładalne, pojawiają się dwie możliwości: albo stanowią odbicia lustrzane (*mirror images*) i wtedy są wzajemnymi *enancjomerami*, albo nie – i wtedy są *diastereoizomerami*.

Jak łatwo zauważyć, nie zastosowałem podziału stereoizomerów na *izomery konfiguracyjne* i *izomery konformacyjne*. Przyczyny tego są następujące: po pierwsze trudno jest podać wyznaczniki takiego podziału spełnione w każdych okolicznościach; po drugie podział ten, w przeciwieństwie do podanego w poprzednim akapicie, nie jest jednoznaczny.

W dyskusji nad izomerią cząsteczek, po stwierdzeniu, że dana substancja rzeczywiście składa się z cząsteczek (stereo)izomerycznych, istotne jest określenie, czy jesteśmy ją w stanie na te izomery *rozdzielić*. (Analogiczny problem w odniesieniu do hemihedrycznych kryształów winiamu sodowo-amonowego udało się Louisowi Pasteurowi rozwiązać przy pomocy mikroskopu, pęsety i dużego nakładu pracy.) Wyjaśnieniu przesłanek, z których wynikają różne rodzaje stereoizomerii i możliwości rozróżnienia (i rozdzielenia) (stereo)izomerów poświęcona będzie pierwsza część mojego wystąpienia. Pokażę również, czym różni się pojęcie *chiralności* w odniesieniu do substancji i pojedynczych cząsteczek.

Najważniejsza chyba zależność stereochemiczna pomiędzy dwoma izomerycznymi cząsteczkami zachodzi w przypadku ich enancjomerii. Warunki konieczne do jej wystąpienia można opisać z punktu widzenia braku określonych elementów symetrii cząsteczki, bądź też z obecności w niej określonych elementów strukturalnych. Porównanie obu tych punktów widzenia i opisanie poszczególnych rodzajów enancjomerii będzie przedstawione w drugiej części wykładu. Porównam i wyjaśnię takie pojęcia jak atom stereogenny, atom chiralny, centrum stereogenne, centrum chiralności. Pokażę również, jakie mogą być kombinacje tych elementów strukturalnych w rzeczywistych cząsteczkach, prowadzące do diastereoizomerii.

Powstaje pytanie, dlaczego istnienie enancjomerii ma dla nas tak duże znaczenie i dlaczego w ogóle istnieją w naszym otoczeniu substancje składające się w większości lub wyłącznie z cząsteczek jednego enancjomeru? Mogłoby się wydawać, że dla

przyrody różnica pomiędzy cząsteczką, a jej odbiciem zwierciadlanym nie ma żadnego znaczenia, a przykłady spontanicznego złamania symetrii są tak nieliczne i trudne do zauważenia, że ich odkrycie zasłużyło na przyznanie Nagród Nobla (Cronin i Fitch, 1980; Nambu, Kobayashi i Maskawa, 2008).

Z drugiej strony jest oczywiste, że z efektów łamania symetrii na poziomie cząsteczkowym prowadzących do występowania pojedynczych enancjomerów korzysta cały świat ożywiony. Dla przykładu białka są zbudowane niemal wyłącznie z aminokwasów o jednej, wybranej konfiguracji cząsteczek. to samo odnosi się do węglowodanów, wchodzących w skład DNA i RNA, a więc elementów mechanizmu przekazywania życia.

Chcąc zrozumieć i wpływać na procesy zachodzące w organizmach żywych, stanowiących środowisko *chiralne*, często jesteśmy zmuszeni rozpoznać, *z którym* enancjomerem (lub w ogólniejszym przypadku *z którym* stereoizomerem) mamy do czynienia. Konieczny jest również właściwy i jednoznaczny opis sytuacji stereochemicznej danej molekuły. Sposobom takiego opisu (w tym określaniu konfiguracji absolutnej cząsteczek w bardziej skomplikowanych przypadkach) poświęcona będzie ostatnia część mojego wystąpienia.

# CHIRALNOŚĆ KRYSZTAŁÓW I STRUKTUR KRYSTALICZNYCH

### Anna Krawczuk, Katarzyna Stadnicka

### Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków

Chiralność obiektu trójwymiarowego to nieidentyczność kształtu z jego lustrzanym odbiciem. Warunkiem koniecznym i wystarczającym by zadany obiekt wykazywał to zjawisko, jest brak występowania jakiegokolwiek obrotu niewłaściwego (centrum symetrii, płaszczyzny symetrii lub osi inwersyjnej). Takie zjawisko można zaobserwować zarówno w odniesieniu do obiektów makroskopowych np. ludzkie dłonie czy pokrój kryształu jak i do cząsteczek czy struktur krystalicznych. W związku z tym można mówić o chiralności pokroju kryształu, chiralności molekularnej i chiralności strukturalnej.

Przy próbie definiowania chiralności strukturalnej bardzo ważne jest rozróżnienie chiralności molekularnych komponentów struktury od chiralności struktury krystalicznej samej w sobie. Oddzielnym zagadnieniem jest chiralność grupy przestrzennej. Tylko 11 enancjomorficznych par grup przestrzennych: P3<sub>1</sub> i P3<sub>2</sub>, P3<sub>1</sub>21 i P3<sub>2</sub>21, P3<sub>1</sub>12 i P3<sub>2</sub>12, P4<sub>1</sub> i P4<sub>3</sub>, P4<sub>1</sub>22 i P4<sub>3</sub>22, P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 i P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2, P6<sub>1</sub> i P6<sub>5</sub>, P6<sub>2</sub> i P6<sub>4</sub>, P6<sub>1</sub>22 i P6<sub>5</sub>22, P6<sub>2</sub>22 i P6<sub>4</sub>22, P4<sub>1</sub>32 i P4<sub>3</sub>32, można uznać za chiralne grupy przestrzenne. Natomiast struktura kryształu może być chiralna jeśli należy do niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej klasy utworzonej wyłącznie przez obroty właściwe. W związku z tym struktury krystaliczne można sklasyfikować w trzech kategoriach [1]:

- NA niecentrosymetryczna achiralna struktura kryształu, której grupa punktowa zawiera elementy symetrii drugiego rzędu tj. obroty niewłaściwe. Taka struktura (X) jak i jej odbicie (X) nie są identyczne, ale i nie są enancjomorficzne, bo poprzez zastosowanie obrotu właściwego mogą być przeprowadzone jedna w drugą. Jako przykład Flack podaje struktury krystaliczne należące do klasy mm2.
- 2) NC niecentrosymetryczna chiralna struktura kryształu, której grupa punktowa zawiera tylko elementy symetrii pierwszego rzędu tj. same obroty właściwe. Struktura i jej odbicie nie są identyczne, są enancjomorficzne, ponieważ poprzez zastosowanie obrotu właściwego nie można przeprowadzić jednej w drugą. Ilustracją takiej kategorii są struktury należące do klasy 222.
- CA centrosymetryczna achiralna struktura, w której obiekt i jego odbicie są sobie równoważne, a więc nie są enancjomorficzne względem siebie. Takie zachowanie reprezentują struktury, których grupy punktowe zawierają środek symetrii.

Chiralność badanych kryształów można sprawdzić poprzez kontrolę ich własności fizycznych, takich jak skręcalność optyczna, która jest zdolnością do skręcania płaszczyzny drgań światła spolaryzowanego liniowo. Występowanie aktywności optycznej oznacza, że badany kryształ jest chiralny bądź posiada chiralne kierunki [2]. Kryształy o strukturach typu NC należące do jednej z 11 klas geometrycznych: 1, 2, 3, 4, 6, 222, 32, 422, 622, 23, 432, mogą wykazywać własność aktywności optycznej opisanej tensorem giracji (tensor osiowy II-rzędu). Aktywne

optycznie mogą być także kryształy czterech klas nieenancjomorficznych: m, mm2, 4 oraz 42m, których struktury są typu NA. Dla takich kryształów skręcalność optyczna może być obserwowana tylko w specyficznych kierunkach. W przypadku struktur krystalicznych typu CA skręcalność optyczna jest zabroniona przez symetrię. Badając otrzymane struktury krystaliczne można dokonać ich analizy pod względem obecności strukturalnych helis, które wskazują kierunki osi własnych tensora giracji. Takie helisy strukturalne utworzone są przez atomy wykazujące wysoką polaryzowalność i pozostajace bliskich kontaktach międzyatomowych wewnatrzw lub międzycząsteczkowych. Kluczowym zagadnieniem jest definicja skrętności takich helis. Z punktu widzenia stereochemii skrętność helis opisuje się przedrostkiem P (plus) lub M (minus) [3]. Prawoskrętna (dodatnia) helisa P skręca w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara oddalając się od obserwatora (tj. skręca w lewo zbliżając się do obserwatora; w [2] ma nadany symbol RS). Lewoskrętna (ujemna) helisa M skręca w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara oddalając się od obserwatora (tj. skręca w prawo zbliżając się do obserwatora; w [2] ma nadany symbol LS). Dostępne oprogramowanie, takie jak Mercury CSD 2.0 [4] czy ORTEP-3 for Windows [5], umożliwia zidentyfikowanie takich chiralnych uporządkowań polaryzowalnych atomów w strukturach.

Dodatkowo zostanie przeprowadzona dyskusja najnowszej publikacji na temat problematycznej skręcalności związków achiralnych [6].

- [1] H. D. Flack. *Helvetica Chimica Acta* **86** (2003) 905-921.
- [2] A.M. Glazer, K. Stadnicka. Acta Cryst. A45 (1989), 234-238.
- [3] M. Nógrádi. "Stereochemistry: Basic Concepts and Applications". Akadémai Kiadó, Budapest, 1981.
- [4] C.F. Macrae, I.J. Bruno, J.A. Chisholm, P.R. Edington, P. McCabe, E. Pidock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P.A. Wood. *J. Appl. Cryst.* **41** (2008), 466-470.
- [5] L.J. Farrugia. J. Appl. Cryst. 30 (1997), 565.
- [6] K. Claborn, C. Isborn, W. Kaminsky, B. Kahr. Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008), 5706-5717.

## **ABSOLUTE STRUCTURE DETERMINATION**

#### Mathias Meyer

### Oxford Diffraction Ltd., ul. Rogowska 117b, 54-440 Wrocław

X-ray diffraction is the key method in absolute structure determination. Modern instruments with brilliant X-ray sources in both Mo and Cu, low-noise large area detectors and advances in both strategy and data reduction software allow ever more demanding cases to be treated easily. The talk will highlight cases from our demo lab practice both in Cu and Mo radiation of both small molecule and protein applications.

# **W-04**

## KONSEKWENCJE ANOMALNEJ DYSPERSJI DLA SYMETRII KRYSZTAŁU I OBRAZU DYFRAKCYJNEGO

### Katarzyna Stadnicka

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

Na skutek oddziaływania promieni rentgenowskich z periodycznym rozkładem gęstości elektronowej w krysztale otrzymuje się obraz dyfrakcyjny pozostający do kryształu w relacji opisanej przez transformatę Fouriera. Symetria sieci przestrzennej kryształu jest zawsze centrosymetryczna i identyczna z symetrią sieci odwrotnej. Obraz dyfrakcyjny byłby zatem centrosymetryczny gdyby nie zjawisko anharmoniczności ruchu elektronów, które wymaga wprowadzenia do czynnika rozpraszania atomowego poprawek rzeczywistej i urojonej będących funkcjami długości fali wykorzystanego promieniowania rentgenowskiego [1].

Dyspersja modyfikuje symetrię Laue'go rozumianą jako symetrię ważonej sieci odwrotnej, modyfikuje symetrię syntezy Pattersona [2] i zmienia centryczne rozkłady intensywności refleksów w kierunku acentrycznych [3]. Tak zmodyfikowaną symetrię dobrze opisują kolorowe grupy symetrii, a w szczególności grupy dichromatyczne [4]. W przestrzeni trójwymiarowej dichromatyczne grupy, w liczbie 1651, stanowią grupy subperiodyczne względem grup przestrzennych w przestrzeni czterowymiarowej (w liczbie 4895) [5].

Do opisu konsekwencji dyspersji w krystalografii można wykorzystać definicję uogólnionego czynnika struktury uwzględniającą sprzężenie względem znaku wektora sieci odwrotnej **H** [6]. W tym kontekście zostanie przedyskutowana intensywność refleksów braggowskich, uogólniona zasada Neumanna, uogólniona synteza Pattersona oraz uogólniona symetria klas Laue'go, a także sprzężona względem znaku wektora **H** gęstość elektronowa, która powinna podlegać symetrii kolorowej.

#### Literatura

[1] M.M. Woolfson. An Introduction to X-Ray Crystallography. 2<sup>nd</sup> Ed., Cambridge Univ. Press 1997.

- [3] U. Shmuelli S. Rabinovich, G.H. Weiss. Acta Crystallogr. A46 (1990) 241-246
- [4] W.A. Koptsik. Shubnikovskye gruppy. Moscow University Press 1966.
- [5] H. Heesch. Zeits. f. Kristallogr. 73 (1930) 325-345.
- [6] A.J.C. Wilson. BCA Crystallographiy News 45 (1993) 35-39.

<sup>[2]</sup> K.F. Fisher, W.E. Knof. Zeits. f. Kristallogr. 180 (1987) 237-242.

PLAKATY – SESJA A POSTERS – SESSION A

## STRUKTURA KRYSTALICZNA I MOLEKULARNA STREPTYDYNY I POCHODNEJ GRYZEOFULWINY

## Barbara Leśniewska<sup>1</sup>, Kinga Suwińska<sup>1</sup>, Said Jebors<sup>2</sup>, Anthony W. Coleman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Chemii Fizycznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa <sup>2</sup>Institut de Biologie et Chimie des Proteines, 7 passage du Vercors, Lyon 69367, France

Uwodniony siarczan streptydyny  $C_8H_{20}N_6O_4^{2+}\cdot SO_4^{2-}\cdot H_2O$ , otrzymany w wyniku kwasowej hydrolizy streptomycyny, krystalizuje w układzie heksagonalnym, w grupie przestrzennej  $P3_2$  o parametrach komórki elementarnej: a = 9.1105(5), c = 16.2506(7) Å. W strukturze związku, wzdłuż osi  $3_2$ , można wyodrębnić podwójne helisy utworzone w wyniku wiązań wodorowych typu O–H····O i N–H···O pomiędzy składnikami kryształu. Jeden łańcuch helisy tworzą kationy streptydyny, a drugi cząsteczki wody i nieuporządkowane aniony siarczanowe. Podwójne helisy są połączone między sobą wiązaniami wodorowymi O–H···O i N–H···O w trójwymiarową sieć. Streptydyna jest substratem stosowanym do biosyntezy aminoglikozydów: streptomycyny, dihydrostreptomycyny i bluensomycyny.



Rys. 1: Uwodniony siarczan streptydyny.

Rys. 2: Cząsteczka 6-demetylogryzeofulwiny.

6-Demetylogryzeofulwina, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>Cl, jest głównym metabolitem przeciwgrzybiczego antybiotyku gryzeofulwiny. 6-Demetylogryzeofulwina krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej  $P_{2_12_12}$  o parametrach komórki elementarnej: a = 22.2763(2), b = 7.6948(2), c = 8.7150(2) Å. Cząsteczki są powiązane między sobą w dwuwymiarową sieć utworzoną przez wiązania wodorowe typu: O–H…O i O–H…Cl oraz oddziaływania C–H… $\pi$  i  $\pi$ – $\pi$ .

# STRUKTURA KRYSTALICZNA I WŁAŚCIWOŚCI KOORDYNACYJNE 1-METYLOHYDANTOINY W KOMPLEKSACH Z JONAMI Ni(II) I Ag(I)

## <u>M. Puszyńska-Tuszkanow</u>, K. Wołyńska, D. Starosta, M. Dembowa, M. Daszkiewicz<sup>a)</sup>, M. Cieślak-Golonka

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław <sup>a)</sup> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław

Celem prezentowanej pracy jest zbadanie oddziaływania 1-metylohydantoiny z Ni(II) i Ag(I). Z literatury wiadomo, że z jonami metali związek ten tworzy kompleksy, w których najczęściej wiąże się poprzez atom azotu N3 pierścienia hydantoinowego (rys.1) [1-3]. Badania naszych związków to potwierdzają.

W niniejszym komunikacie prezentujemy struktury krystaliczne dwóch nowo zsyntezowanych związków o wzorach ogólnych:  $[Ni(H_2O)_4(mhyd)_2](1)$  i  $[Ag_2(mhyd)_2]\cdot 2H_2O(2)$ . W związku (1) sferę koordynacyjną wokół atomu niklu stanowią dwa zdeprotonowane atomy azotu N3 dwóch cząsteczek metylohydantoiny i 4 cząsteczki wody. Struktura związku (2) wskazuje, iż ligand posiada również zdolność do wiązania dodatkowego jonu metalu i tworzenia dwurdzeniowego związku.

Badane związki krystalizują odpowiednio w układach: jednoskośnym i rombowym, grupach przestrzennych: P2<sub>1</sub>/c i Pbca, z parametrami sieci: a=6.9349(5), b=12.1963(11), c=8.0162(8),  $\beta=96.289(7)^{\circ}$ , Z=2 dla związku (1) oraz a=3.9754(4), b=11.7583(11), c=27.807(3),  $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ , Z=8 dla związku (2).

Rozwiązana została również struktura samej metylohydantoiny (Rys. 1), która krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/c (Z=4). Parametry sieciowe komórki elementarnej wynoszą: a=5.6102(7)Å, b=12.1475(14)Å, c=8.0982(11)Å,  $\beta=105.684(11)^{\circ}$ , V=531.34(12)Å<sup>3</sup>.



Rys. 2. Sieć krystaliczna 1-metylohydantoiny wzdłuż osi krystalicznej a.

- [1]. P. J. Laurent, P. Lepage, F. Dahan, J. Am.Chem. Soc., 104, (1982), 7335.
- [2]. D. M. Goodgame, A. M. Khaled, D. J. Williams, Polihedron, 9, (1990), 1765.
- [3]. N. A. Malik, P. J. Sadler, S. Neidle, G. L. Taylor, J. Am.Chem. Soc. Chem. Comm., 625, (1978),711.

## SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA KOMPLEKSU NIKLU(II) Z 5,5DIFENYLOHYDANTOINĄ

# <u>M. Puszyńska-Tuszkanow</u>, M. Dembowa, K. Maliszewska, M. Daszkiewicz<sup>a)</sup>, G. Maciejewska, M. Cieslak-Golonka

Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław <sup>a)</sup> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław

**5,5-Difenylohydantoina** (fenytoina) to pochodna hydantoiny, która jest podstawowym lekiem przeciwdrgawkowym i przeciw arytmicznym <sup>[1]</sup>. Działanie jej polega na zmniejszaniu pobudliwość kory ruchowej mózgu. Niestety, utrzymanie terapeutycznego stężenia fenytoiny w surowicy krwi jest bardzo trudne. Tworzy ona ze składnikami pokarmowymi oraz jonami metali słabo wchłaniające się kompleksy. Zauważono, że może przez to zaburzać funkcjonowanie metalo-enzymów <sup>[2]</sup>.

W dotychczas opublikowanych pracach opisano związki kompleksowe fenytoiny z jonami metali: Zn(II)<sup>[2]</sup>, Cu(II) oraz Ni(II)<sup>[3]</sup>. W ramach badań nad oddziaływaniem jonów metali z ligandami o

odniesieniu biologicznym, w niniejszej pracy otrzymano nowy kompleks Ni(II) z tym ligandem (rys.1).

Związek [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(dfhyd)<sub>2</sub>] otrzymano w reakcji NiCl<sub>2</sub> z difenylihydantoiną w roztworze wodnym. Atom niklu koordynowany jest przez dwa atomy azotu pierścienia hydantoinowego. W sferze koordynacyjnej znajdują się również 4 atomy tlenu pochodzące od wbudowanych w strukturę cząsteczek wody.



Rys. 1. Struktura [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(dfhyd)<sub>2</sub>].

Fioletowe kryształy krystalizują w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/c i parametrach komórki: a=11.7358(8)Å, b=11.1250(8)Å, c=11.4182(7)Å,  $\beta$ =97.076(5)°, V=1479.41 Å<sup>3</sup>.

- [1] R. Hurd, B. Wilder, R. Perchalski, L. McDowell, Epilepsia, 32, (1991), 76.
- [2] A. W.Roszak, P. Milne, D.F. Weaver, Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst.Struct.Commun., 51, (1995), 1297.
- [3] N. Shimizu, T. Uno, Cryst.Struct.Commun., 9, (1980), 223.

## THE NEW RUTHENIUM(II) HYDRIDE CARBONYL COMPLEX WITH 1,10-PHENANTROLINE LIGAND

## J.G. Małecki, R. Kruszynski i Z. Mazurak

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9<sup>th</sup> Szkolna, 40-006 Katowice X-Ray Crystallography Laboratory, Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź Polish Academy of Sciences, Centre of Polymer Chemistry, M. Sklodowskiej-Curie 34, 41-819 Zabrze

The study of spectroscopic (particularly UV-Vis) and luminescence properties of Ru(II) complexes is an ongoing and active area of research mainly concerning applications of these compounds in energy conversion and as sensors. In most of these complexes, the ligands are N-heterocyclic imines involving imidazole and phenanthroline. The wide interest is this field originates from a very rich redox chemistry and photophysics of these compounds. Even a small change in coordination environment around ruthenium plays a key role in altering the redox properties of the complexes. Thus complexation of ruthenium by various ligands is very interesting and widely studied [1-7].

Refluxing the [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] complex with a small excess of the 1,10phenantroline two hydrate in acetone leads to cationic [RuH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(1,10-phen)]Cl with good yields. Infrared spectrum of the complex exhibit characteristic bands due to ligand rings vibrations. Infrared spectra of the complexes exhibit characteristic bands due to ligand rings vibrations. The  $v_{C=N}$  band in the compound appears around 1626 cm<sup>-1</sup>; The  $v_{C=O}$  band is visible at 1923 ( $v_{C=O} + v_{Ru-H}$ ) cm<sup>-1</sup>. The studied complex crystallises in the P-1 triclinic space group. The ruthenium atom has a distorted octahedral environment with the *trans* triphenylphosphine ligands. The nitrogen donors of 1,10-phenantroline are in *trans* positions to carbonyl and hydride ligands.

Basing on DFT and TD-DFT theory the electronic structure and spectrum of the complex were determined. Emission properties of the studied compound has been examined in the acetonitrile solutions at room temperature. Excitation at 395 nm gave emission with the maximum at 465 nm. Additionally, excitation at 330 nm (the absorption band has MLCT character) gave emission at 467 nm, with low intensity.

- [1] P.A.Anderson, R.F.Anderson, M.Furue, P.C.Junk, R.F.Keene, B.T.Patterson, B.D.Yeomens, *Inorg. Chem*. **39** (2000) 2721.
- [2] A.H.Velders, A.G.Quiroga, J.G.Haasnoot, J.Reedijk, *Eur*. J. Inorg. Chem., (2003) 713 and references therein

# A-05

# BADANIA STRUKTURY KRYSZTAŁÓW AZOTOWYCH POCHODNYCH KWASU OLEANOLOWEGO

## <u>Anna Froelich</u>, Andrzej K. Gzella, Barbara Bednarczyk-Cwynar i Lucjusz Zaprutko

Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Celem pracy były ostateczne rozstrzygnięcia odnoszące się głównie do przestrzennej budowy nowych azotowych pochodnych triterpenoidów podgrupy oleananu oraz stereospecyficznego charakteru reakcji przegrupowania Beckmanna z udziałem tej grupy połączeń. Za przedmiot badań obrano substraty reakcji przegrupowania Beckmanna, to jest pochodne kwasu oleanolowego z ugrupowaniem hydroksyiminowym w pozycji C-3 względnie C-12 oraz produkty, w których sześcioczłonowy izocykliczny pierścień A względnie C szkieletu triterpenoidowego został zastąpiony siedmioczłonowym układem laktamowym albo też uległ rozerwaniu z utworzeniem grupy nitrylowej (*reakcja przegrupowania Beckmanna drugiego rodzaju*) (Rycina 1 i 2; wzory związków określone w oparciu o analizę spektralną).



Rycina 1. Schemat reakcji przegrupowania Beckmana z udziałem ugrupowania hydroksyiminowego w pozycji C3.



Rycina 2. Schemat reakcji przegrupowania Beckmana z udziałem ugrupowania hydroksyiminowego w pozycji C12.

Dla celów analizy stereospecyficzności reakcji przegrupowania Bekmanna uwzględniono również związki 2 i 4 prezentowane wcześniej, to jest na ubiegłorocznym Konwersatorium Krystalograficznym.

Wyniki badań rentgenograficznych wykazały, iż w cząsteczce związku 1 grupa oksymowa znajduje się w pozycji C3 i posiada konfigurację E.

Analiza związku **3** pozwoliła stwierdzić otwarcie pierścienia A w wyniku rozerwania wiązania C3–C4. W pozycji C5 występuje łańcuch boczny zakończony grupą nitrylową, obejmujący atomy węgla C1, C2 i C3. Z kolei do atomu węgla C5 przyłączony jest podstawnik izopropenylowy (Rycina 3).

Powyższe obserwacje w połączeniu z wynikami analizy strukturalnej laktamu **2** wskazują na stereospecyficzny charakter reakcji przegrupowania Beckmanna w obrębie pierścienia *A* triterpenoidu.

W przypadku związków **5 i 6**, to jest produktów reakcji przegrupowania Beckmanna w obrębie pierścienia *C*, analiza rentgenograficzna nie potwierdziła struktur sugerowanych wcześniej na podstawie wyników badań spektroskopowych (IR, MS <sup>1</sup>Hi <sup>13</sup>C-NMR). Uzyskano natomiast obrazy cząsteczek przedstawione na rycinie 4.

Uzyskane wyniki badań rentgenograficznych związków 4, 5 i 6 wskazuję na stereospecyficzny charakter reakcji przegrupowania Beckmanna w obrębie pierścienia C triterpenoidu podobnie jak w przypadku reakcji z udziałem pochodnej triterpenoidowej 1 z grupą oksymowi w pozycji C3 pierścienia A.



Rycina 3. Obraz cząsteczek związków 1 i 3 uzyskany metodą rentgenograficzną



Rycina 4. Obraz cząsteczek związków 5 i 6 uzyskany metodą rentgenograficzną

## STRUKTURA KRYSTALICZNA ORAZ PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE CYTRYNIANU TRIAZOLOWEGO

## K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak

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

W nurcie poszukiwań nowych przewodników jonowych interesujące wydają sięsą połączenia molekuł heterocyklicznych z kwasami karboksylowymi. Struktury tych związków mają budowę warstwową, w której ważną rolę odgrywają specyficzne wiązania wodorowe, co rzutuje na ich silne anizotropowe własności fizykochemiczne. Związki te mogą być także rozważane jako modelowe w inżynierii molekularnej [1,2,3].

Jako kationy coraz częściej stosowane są sole czwartorzędowe, wśród których szczególne miejsce zajmują kationy imidazolu, 1,2,4 triazoluoraz bemzimidazolu.

Cząsteczki heterocykliczne posiadają zdolność łączenia dwóch atomów wodoru spełniając rolę łącznika pomiędzy kwasami. Łatwość przyłączania i odłączania wodoru sprawia, że związek ten jest rozpatrywany jako nośnik wodoru w ogniwach paliwowych.

W przypadku cytrynianu triazolowego obecność trzech grup karboksylowych w cząsteczce kwasu cytrynowego oraz trzech atomów azotu w 1,2,4 triazolu sprzyja formowaniu warstwowych struktur krystalicznych.

W niniejszej pracy prezentujemy oznaczenie struktury krystalicznej w temp. 298K połączenia 1,2,4-triazol - kwas cytrynowy (1:1). Przedstawiony związek należy do układu jednoskośnego (grupa przestrzenna P2<sup>1</sup>/<sub>n</sub>), parametry komórki a=9.8214 Å, b=7.4671 Å, c=14.9485 Å,  $\beta$ =106.080°. Rzuty struktury krystaliczne przedstawione są na rysunku 1a-1c.

Dla tego związku przeprowadzone zostały badania przewodnictwa elektrycznego przy użyciu spektroskopii impedancyjnej. Pomiar wykonano przy użyciu szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego Novocontrol w zakresie częstotliwości od 0,1 Hz do 1MHz (od 20°C do 100°C). Zależność przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury pokazano na rysunku 1d. Maksymalna wartość przewodnictwa przy temperaturze 90°C wynosi 2,8\*10<sup>-4</sup> S/m i ma prawdopodobnie charakter jonowy.



# A-06



Rys. 1a-c Rzuty struktury cytrynianu triazolowego; 1d wykres Arrheniusa zależności przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy N N507 3852 33.

- [1] SW Li, Z Zhou, YL Zhang, et al., Chem Mater. 17 (2005) 5884
- [2] JD Kim, T Mori, S Hayashi, et al. J Electrochem. Soc. 154 (2007) A290
- [3] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, *Mat. Sci.-Poland*, 24 (2006) 245

# STRUKTURA KRYSTALICZNA ORAZ PRZEWODNICTWO PROTONOWE NOWYCH KOMPLEKSÓW -KWAS DIKARBOKSYLOWY-2 METYLOIMIDAZOL

### K. Pogorzelec-Glaser, P. Ławniczak, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko\*

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań, \*Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław

Zostały zsyntetyzowane i przebadane związki kwasów dikarboksylowych z molekułami heterocyklicznymi: imidazolu i triazolu [1,2].Imidazol ma charakter amfoteryczny tzn. może być donorem i akceptorem protonu [3].Cecha ta, wraz z układem wiązań wodorowych umożliwia dużą ruchliwość nośników ładunku elektrycznego.

W niniejszej pracy prezentujemy oznaczenia struktur oraz wyniki badań przewodnictwa elektrycznego trzech nowych związków 2-metyloimidazolu z kwasami dikarboksylowymi: kwasem glutarowym (2MIMGlu), kwasem suberynowym (2MIMSub) i kwasem azealinowym (2MIMAzl). Zbadane związki należą do układu trójskośnego z grupą przestrzenną Pīdla 2MIMGlu oraz do układu jednoskośnego: P2(1)/n dla 2MIMSub i C2/c dla 2MIMAzl. Parametry sieci krystalicznej dla zbadanych związków przedstawione są w tabeli 1.

Związek	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [ <sup>o</sup> ]	γ [ <sup>o</sup> ]
2MIMGlu	7,0789(7)	10,5908(8)	20,3403(15)	99,013(7)	94,377(7)	99,013(7)
2MIMSub	11,299(2)	13,797(3)	11,797(2)	90	109,12(3)	90
2MIMAzl	22,682(5)	11,577(2)	11,797(2)	90	110,49(3)	90

Tab. 1. Podstawowe dane krystalograficzne badanych związków.

Struktury krystaliczne badanych związków należą do układów warstwowych. Pojedyncze warstwy zbudowane są z molekuł 2 metyloimidazolu i odpowiednich kwasów dikarboksylowych powiązanych dwuwymiarową siecią wiązań wodorowych

Dla omawianych związków zostały wykonane badania przewodnictwa elektrycznego metodą spektroskopii impedancyjnej. Pomiar wykonano przy użyciu szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego Novocontrol w zakresie częstotliwości od 0,1 Hz do 1MHz (od 20°C do 100°C). Zależność przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury pokazano na rysunku 2. Dane dotyczące otrzymanych wartości przewodnictwa i energii aktywacji zamieszczone są w tabeli nr 2.

Tab. 2. Wartości przewodnictwa elektry	znego i energii	aktywacji	badanych związków
--	-----------------	-----------	-------------------

Związek	E <sub>a</sub> [eV]	T [K]	σ [S/m]	1.C
2MIMGlu	2,1	333	3*10 <sup>-2</sup>	5
2MIMSub	1,1	348	2*10-4	8
2MIMAzl	1,5	355	10-3	9

# A-07



Rys. 1. Widok pojedynczej warstwy: a) 2MIMGlu; b) 2MIMSub; c) 2MIMAzł oraz rzut 2MIMSub wzdłuż osi a.



Rys. 2. Wykres Arrheniusa zależności przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury dla zbadanych materiałów.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy N N507 3852 33.

- K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, *Mat. Sci. Poland*, 24 (2006) 245
- [2] K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko, E. Markiewicz, J. Power Sources, 173 (2007) 80
- [3] K.D. Kreuer Electrochimica Acta, 43 (1998) 1281

# BADANIA SAXS ODDZIAŁYWAŃ POMIĘDZY KATIONOWYMI SURFAKTANTAMI GEMINI I MODELOWYMI UKŁADAMI BŁON BIOLOGICZNYCH NA BAZIE DMPC

#### Zuzanna Pietralik, Magdalena Chrabąszczewska, Maciej Kozak

## Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki UAM, ul. Umultowska 85, 60-614 Poznań

Pochodne fosfatydylocholiny oprócz typowych termotropowych faz strukturalnych tworzyć mogą także nanostruktury zamknięte (ULV – unilamellar vesicles) do których należą struktury pęcherzykowe (kuliste i elipsoidalne micele zbudowane z pojedynczej dwuwarstwy fosfolipidowej) i dyskoidalne struktury micelarne – tzw. bicele. Te ostatnie z uwagi na własności fizyczne i aplikacyjne w biologii strukturalnej są szczególnie interesującymi obiektami. Są one rodzajem dwuwarstwowych miceli, będącymi formą pośrednią pomiędzy wielowarstwowymi liposomami i klasycznymi mieszanymi micelami [1,2]. Układy te zbudowane są z fosfolipidów o dłuższych łańcuchach alifatycznych tworzący centralną część biceli oraz z fosfolipidów o krótkich łańcuchach hydrofobowych lub surfaktantów naśladujących swą strukturą geometrię cząsteczek fosfolipidowych, które budują warstwę graniczną.

Celem prezentowanych badań jest analiza wpływu surfaktantów kationowych typu gemini – pochodnych 1,1'-(1,4-butan)bis-3-alkiloksymetyloimidazolu na strukturę modelowego układu błon biologicznych uzyskanego na bazie dimirystylofosfatydylocholiny (DMPC) przy użyciu małokątowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego (SAXS).

Badania przeprowadzono w EMBL Outstation Hamburg c/o DESY na linii X33 z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego ( $\lambda$ =1,5 Å, linia X33). Odległość próbka-detektor wynosiła 1,7 m co pozwala zarejestrować dane w zakresie 0,15 < s < 5 nm<sup>-1</sup> (s=4 $\pi$ sin $\theta/\lambda$ ). Zarejestrowano dane SAXS dla wodnych roztworów 10% DMPC zawierających 0,1-2% surfaktantu. Pomiary prowadzono w zakresie temperatur od 4 do 40 °C. W oparciu o uzyskane dane SAXS, przy pomocy programu GNOM [3] wyznaczono funkcje rozkładu odległości wewnątrzcząsteczkowych *p*(r).

W zależności od stężenia surfaktantu w układzie oraz jego budowy (długości łańcuchów alkilowych) zaobserwowano przemianę typowej dla DMPC fazy lamelarnej w bicelarną. Maksymalne rozmiary uzyskanych biceli wyznaczone w oparciu o funkcję p(r) wynosiły od około 40-60 nm.

Prezentowane badania wykonane zostały przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant nr NN202 248935).

- [1] J. Katsaras, T.A. Harroun, J. Pencer, M.P. Nieh, Naturwissenschaften 92 (2005) 355
- [2] K.P. Howard S.J. Opella, J. Magn. Reson. B 112 (1996) 91.
- [3] A.V. Semenyuk, D.I. Svergun, J. Appl. Cryst. 24 (1991) 537.

# BADANIA STRUKTURY MUTANTÓW LUDZKIEJ CYSTATYNY C (HCC) W ROZTWORZE W OPARCIU O MAŁOKĄTOWE ROZPRASZANIE PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO

Maciej Kozak<sup>1</sup>, Michał Taube<sup>1</sup>, Adrianna Radulska<sup>2</sup>, Aneta Szymańska<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki UAM, ul. Umultowska 85, 60-614 Poznań <sup>2</sup>Katedra Chemii Medycznej, Wydział Chemii, Uniwersytetu Gdańskiego, ul Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk

Ludzka cystatyna C (human cystatin C, HCC) jest stosunkowo niewielkim białkiem o masie cząsteczkowej 13,4 kDa należącym do rodziny cystatyn. W organizmie pełni istotną rolę w regulacji procesów proteolitycznych (jako inhibitor proteaz cysteinowych), oraz mechanizmów obronnych chroniących organizm przed patogenami. Cystatyna C jest również dobrym markerem funkcjonowania wątroby i nerek [1]. Białko to jest również ściśle powiązane z występowaniem jednej z tzw. chorób konformacyjnych – amyloidozy typu islandzkiego.

Struktura przestrzenna ludzkiej cystatyny C zbadana została dzięki krystalografii białek. Scharakteryzowane zostały dwie formy polimorficzne natywnej HCC (regularna i tetragonalna) [2,3] i formy tzw. ciętej (ang. *truncated*) [4]. Białko to w formie natywnej formuje w krysztale dimery.

Celem prezentowanych badań jest charakterystyka potencjalnych form oligomerycznych białka natywnego oraz jego mutantów (pozycja V57) występujących w roztworze przy użyciu małokątowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego (SAXS).

Pomiary SAXS przeprowadzono w EMBL Outstation Hamburg c/o DESY z wykorzystaniem promieniowania synchrotronowego ( $\lambda$ =1,5 Å, linia X33). Odległość próbka-detektor wynosiła 1,7 m co pozwala zarejestrować dane w zakresie 0,15 < s < 5 nm<sup>-1</sup> (s=4\pi sinθ/\lambda).

W oparciu o uzyskane dane SAXS, przy pomocy programu GNOM [5] wyznaczono funkcje rozkładu odległości wewnątrzcząsteczkowych p(r) oraz bezpośrednio porównano dane SAXS ze strukturą w krysztale przy pomocy programu CRYSOL [6]. Dodatkowo wyznaczono metodami *ab initio* kształt cząsteczek w roztworze. Struktura natywnej formy oraz mutanta V57D w roztworze okazała się zblizona do struktury krystalicznej dimeru formy tetragonalnej HCC. Natomiast w przypadku formy V57P obserwowane są wyższe od dimerów formy oligomeryczne.

- [2] R. Janowski, M. Kozak, E. Jankowska, Z. Grzonka, A. Grubb, M. Alvarez Fernandez, M. Abrahamson, M. Jaskólski, *Nature Structural Biology* 8(4) (2001), 316.
  - [3] R.Janowski, M.Kozak, M.Abrahamson, A.Grubb, M.Jaskólski. Proteins 61 (2005) 570.
- [4] R. Janowski R., M. Abrahamson, A. Grubb, M. Jaskólski, J. Mol. Biol. 341 (2004) 151.
- [5] Semenyuk, A.V., Svergun, D.I. J. Appl. Cryst. 24, (1991) 537-540.
- [6] Svergun, D.I., Barberato, C., Koch, M.H.J. J. Appl. Cryst. 28, (1995) 768-773.

S.M. Bagshaw, C. Langenberg, M. Haase, L. Wan, C.N. May, R. Bellomo, *Intensive Care Med* 33 (2007) 1285.
# A NOVEL ORGANOMETALLIC ZEOLITE. SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF POTASSIUM CIS-DICHLORO-BIS-[PYRIDIN-4-YLMETHYL)PHOSPHONATE] PLATINUM(II)

## Katarzyna Aranowska<sup>2</sup>, Justyn Ochocki<sup>2</sup>, <u>Jakub Wojciechowski<sup>1</sup></u> and Wojciech M. Wolf<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Technical University of Lodz, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116 <sup>2</sup>Department of Bioinorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University, 90-151 Łódź, Muszyńskiego 1

A search for new antitumor transition metal compounds is part of our recent studies. Especially, we focused our interest on complexes of pyridine or quinoline phosphonates, which show a significant antitumor activity [1,2]. A single crystal X-ray analysis of title compound prompt with a interesting supramolecular structure.

In the crystal the molecules of potassium cis-dichloro-Bis-[pyridin-4-ylmethyl)phosphonate] platinum(II) forms a infinitive channels along *a* axis direction, creating a polymeric, zeolite type structure. In the channels we found a highly disorder molecules of solvents. Their electron density contribution was successful removed from intensity data by SQUEEZ procedure as implemented in PLATON program [3,4].

**Crystal data:** a = 9.4390(7), b = 12.7373(9), c = 23.8441(16) Å,  $\alpha$  = 92.424(3),  $\beta$  = 96.839(3),  $\gamma$  = 93.879(3) °, *triclinic*, *P*-1, CuK $\alpha$  radiation, Brucker SMART APEX II diffractioneter, 32492 measured reflections, 10385 unique data,  $R_{int}$  = 0.0444, wR2 = 0.690, conventional R = 0.0240 for 9545 reflection with  $F>4\sigma(F)$  and R = 0.0253 for all data, S = 1.078. Software used for structure solution and refinement: *SHELXTL* (Ver. 6.14)



## References

- [1] E. Brzezińska-Błaszczyk, M. Mińcikiewicz and J. Ochocki, Eur. J. Pharmacol. 298 (1996), 155.
- [2] G. Zhao, H. Lin, P. Yu, H. Su, S. Zhu, X. Su and Y. Chen, J. Inorg. Biochem. 73 (1999), 145.
- [3] van der P. Sluis, and A. L. Spek, Acta Cryst. A46 (1990), 194
- [4] A. L. Spek, (2009). PLATON. University of Utrecht, The Netherlands

# A-11

# SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF NOVEL Co(II) and Ni(II) COMPLEX WITH NON-STEROIDAL ANTI-INFLAMMATORY DRUG

## Danuta Czakis-Sulikowska, Karolina Kafarska, <u>Jakub Wojciechowski</u> and Wojciech M. Wolf

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

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].

Recently we reported synthesis of novel ibuprofen Co(II), Cd(II) complexes [3]. Cobalt and nickel compounds were successfully recrystalized yielding isostructural monocrystals suitable for x-ray structure analysis.



- [1] A. Andrade, S.F. Namora, R.G. Woisky, G. Wiezel, R. Najjar, J. Inorg. Biochem., 81, (2000), 23
- [2] A.L. Abuhijleh, Polihedron, 16, (1997), 733
- [3] K. Kafarska, D. Czakis-Sulikowska and W. M. Wolf, J. Therm. Anal. Cal, 96 (2009), 617

# UNUSUAL TOPOLOGY OF WATER LAYERS IN DIAQUO TRANS-DICHLORO-BIS-[DIETHYL (PYRIDIN-4-YL-METHYL) PHOSPHONATE] PLATINIUM(II)

## Katarzyna Aranowska<sup>2</sup>, Justyn Ochocki<sup>2</sup>, <u>Jakub Wojciechowski<sup>1</sup></u> and Wojciech M. Wolf<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Technical University of Lodz, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116 <sup>2</sup>Department of Bioinorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University, 90-151 Łódź, Muszyńskiego 1

Coordination chemistry of platinum and palladium halido complexes has attracted much attention because of its already known but still not fully explored potential for pharmacological activity [1,2]. Especially, significant interest is demonstrated for complexes of pyridine or quinoline phosphonate diesters, which both show a significant antitumor activity [3,4]. Recently we synthesized and determined crystal structure of new complex of the diaquo trans-dichloro-Bis-[Diethyl(pyridin-4-yl-methyl)phosphonate] platinum(II). Its crystal packing is to a very large extent influenced by a wavelike two-dimensional infinitive layers, constituted entirely of water molecules transformed by symmetry elements. The eight membered  $(H_2O)_8$  rings are joined together through hydrogen bonds, with mutually shared rectangular four membered  $(H_2O)_4$  units, forming a stair conformation layer, which fits motif L4(4)8(8) description [5]. Those two-dimensional structures are separated by layer of complex molecules, creating a sandwich type supramolecular framework. The water layer is stabilised by strong hydrogen bond between phosphoryl bonding and water molecules. Additionally unusual hydrophobic interactions, between terminal methyl groups and interior of  $(H_2O)_8$  rings were localized in the crystal.



Work received support from the Polish Ministry of Science and Higher Education, Grant No. N405 303236

#### References

- [1] B. Lippert. Prog. Inorg. Chem. 37 (1989), 1.
- [2] U. Kalinowska, L. Chęcińska, M. Małecka, A. Erxleben, B. Lippert and J. Ochocki, *Inorg. Chim. Acta* **358** (2005), 2464.
- [3] E. Brzezińska-Błaszczyk, M. Mińcikiewicz and J. Ochocki, Eur. J. Pharmacol. 298 (1996), 155.
- [4] G. Zhao, H. Lin, P. Yu, H. Su, S. Zhu, X. Su and Y. Chen, J. Inorg. Biochem. 73 (1999), 145.
- [5] M. Mascal, L. Infantes, and J. Chisholm, Angew. Chem., Int. Ed. 45, (2006), 32.

# EXPERIMENTAL, STRUCTURAL AND THEORETICAL STUDIES OF ARYLBORONIC AZAESTERS. TOWARDS THE NATURE OF B–N INTERACTION

## <u>Krzysztof Durka</u><sup>a,b</sup>, Sergiusz Luliński<sup>a</sup>, Krzysztof Woźniak<sup>b</sup>, Janusz Serwatowski<sup>a</sup>, Radosław Kamiński<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664, Warszawa, Poland <sup>b</sup>Department of Chemistry, Warsaw University, Pasteura 1, 02-093, Warszawa, Poland



The protection of boronic acid group with appropriate aminoalkohol enables the functionalization of arylboronic derivatives. Such compounds containing halide were reacted with appropriate lithiating agent and resultant boron-lithium bimetallic intermediates were subjected to reactions with electrophiles affording functionalized halogenated arylboronic acids:



The type and position of halide strongly influence lithiation process. However, this transformation requires low temperature conditions due to low thermal stability of metalated arylboronic derivatives. It is supposed that the nature of B–N interaction could determine the reactivity of azaesters and stability of their metaleted analogues. To understand the behavior of azaesters theoretical calculations were conducted and compared to crystallographic data. The energy scan (B3LYP/aug-cc-pVDZ) with respect to B–N bond length was performed (see below). The B–N distance was changed systematically after every energy calculation step.

# A-13



There are two minima of energy, witch indicate the existence of two different conformers. However, in solid only "closed" form is observed with shorter then theoretical B-N bond length. This is probably caused by weak intermolecular C-H...O interactions.

Autors gratefully acknowledge the Interdisciplinary Centre of Mathematical and Computational Modelling in Warsaw (grant no. G33-14)

### Literature

- S. J.Rettig, J. Trotter, *Can.J.Chem.* **1975**, 53 1393
  M. Dąbrowski, P. Kurach, S. Luliński, J. Serwatowski, *Appl. Organometal. Chem.*, **2007**, 21, 234
  E. P. Gillis, M. D. Burke, *J. Am. Chem. Soc*, **2007**, 21, 129
- [4] K. Durka, P. Kurach, S. Luliński, J. Serwatowski Eur. J. Org. Chem., submitted

# A-14

## WALKA Z MALARIĄ TRWA: NOWE POCHODNE ALKALOIDÓW DRZEWA CHINOWEGO

Agnieszka Bigos<sup>1</sup>, Monika Denisiuk<sup>2</sup>, <u>Agnieszka Skórska-Stania</u><sup>1</sup>, Teodozja Lipińska<sup>2</sup> i Barbara J. Oleksyn<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup> Akademia Podlaska, Instytut Chemii, ul. 3-go Maja 54, 08-110 Siedlce

W ramach współpracy i systematycznych badań nad alkaloidami drzewa chinowego otrzymano dwie nowe sole: salicylan O-9-(p-toluenosulfonylo)cynchoniny (STCn) i salicylan O-9-(p-toluenosulfonylo)cynchonidyny (STCd).

H <sub>a</sub> C			
*	Kod związku	STCn	STCd
	M [g/mol]	586.68	586.68
	Grupa	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	P2 <sub>1</sub>
	przestrzenna		
	a, b, c [Å],	a=8.2271(1)	a=10.706(3)
	α, β, γ [°]	b=17.7532(1)	b=11.220(4)
H O UI		c=20.3692(2)	c=12.265(3)
			β=96.384(2)
	V [Å <sup>3</sup> ]	2975.07(5)	1464.15(8)
N13	$d_{obl} [g/cm^3]$	1.310	1.331

Zbadano efekty protonacji atomu N1 fragmentu chinuklidynowego w obu strukturach. Ustalono wpływ estryfikacji atomu tlenu O12 przez grupę tosylową na konformację cząsteczki alkaloidu. Konformację kationów alkaloidów określono wg klasyfikacji Caner [1]. Zarówno kation cynchoniniowy jak i cynchonidyniowy mają konformację *anti-otwartą-y*. W badanych strukturach obecne są wiązania wodorowe, w których donorami są protonowane atomy N1. Występowanie wiązań wodorowych pomiędzy kationem alkaloidu i anionem kwasu salicylowego jest główną determinantą upakowania cząsteczek i stabilizuje te struktury. W anionach kwasu salicylowego występują ponadto silne wiązania wodorowe wewnątrzcząsteczkowe. Na upakowanie cząsteczek mają również wpływ słabe wiązania wodorowe C-H...O [2] i oddziaływania van der Waalsa.

Wykonano badania obu soli metodą <sup>1</sup>H NMR w roztworze 95 % etanolu- $d_6$ i 5% D<sub>2</sub>O w różnych temperaturach: 0, 25, 45 i 60°C. Wykazano, że punkt koalescencji oznaczający osiągnięcie swobodnej równowagi konformacyjnej występuje dopiero w 45°C, natomiast wolne zasady TCn i TCd osiągają ten stan w temperaturze pokojowej. Alkaloidy chinowca z niezwiązaną grupą hydroksylową osiągają ten punkt w obniżonej temperaturze [3].

- [1] H. Caner, P.U. Biederman, I. Agranat, *Chirality*, **15** (2003) 637-645.
- [2] B. P. Klaholz & D. Moras, *Structure*, **10** (2002) 1197-1204.
- [3] I. Busigin, A. Nieminen, A. Taskinen, J. Sinkkonem, E. Taukoniitty, D. Y. Silanpaa, R. Leino, J. Org. Chem., 73 (2008) 6559-6569.

# CRYSTAL STRUCTURE AND WEAK INTERACTIONS IN THE NEW LACUNAR-TYPE RECEPTORS BASED ON DIBENZOTETRAAZA[14]ANNULENE MACROCYCLIC CORE

<u>Lesław Sieroń<sup>1</sup></u>, Jarosław Grolik<sup>2</sup>, Łukasz Dudek<sup>2</sup>, Krzysztof Zwoliński<sup>2</sup>, Julita Eilmes<sup>2</sup>

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

We have recently developed efficient synthetic preparation of *lacunar*-type derivatives of dibenzotetraaza[14]annulene macrocycle [1].

The crystallographic study of these new compounds revealed a number of C–H··· $\pi$  interactions involving aliphatic chains and aromatic regions of the macrocycle. As a conclusion of this work we have supposed that the relative ease and high yield of *lacunization* was largely due to *self-assembly* processes, driven by favorable noncovalent interactions between reacting units.

Here we extend our study on the new series of *lacunar* receptors synthesized *via* ether-linkages creating reactions.



### **Bibliography**

[1] J. Grolik, P. M. Dominiak, L. Sieroń, K. Woźniak, J. Eilmes, Tetrahedron 64 (2008) 7796-7806.

# WYSOKOCIŚNIENIOWE BADANIA STRUKTURALNE BETA-LAKTOGLOBULINY

## Artur Biela, Katarzyna Kurpiewska, Joanna Loch, Krzysztof Lewiński

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

W badaniach biologicznych mających na celu poznanie reguł rządzących mechanizmem fałdowania białek stosowane są różne czynniki denaturujące. Jednym z takich czynników jest wysokie ciśnienie hydrostatyczne, które zaburza oddziaływania stabilizujące strukturę [1].

Obok badań w roztworach od niedawna możliwe jest wykonywanie wysokociśnieniowych pomiarów dyfraktometrycznych kryształów białek [2]. Postuluje się, że ciśnienie wpływa stabilizująco na pośrednie stany konformacyjne białka. Wyznaczenie trójwymiarowych struktur tych konformacji jest szczególnie ważne dla poznania mechanizmów prowadzących do powstawania niepoprawnie sfałdowanych białek. Szczegółowa analiza zmian w strukturach wysokociśnieniowych może tym samym stanowić podstawę wyjaśnienia patogenezy chorób konformacyjnych takich jak: choroba Parkinsona, choroba Alzheimera czy cukrzyca typu II [3].

Beta-laktoglobulina jest małym białkiem zawierającym 162 aminokwasy, powszechnie występującym w mleku ssaków. Białko to jest odpowiedzialne głównie za transport kwasów tłuszczowych [4]. W określonych warunkach *in vitro*, między innymi pod wpływem wysokiej temperatury, wysokiego ciśnienienia lub stężonych roztwórów soli, beta-laktoglobulina tworzy włókna amyloidowe [5].

A





Rysunek 1. (A) Komora ciśnieniowa typu DAC zamontowana na goniometrze (B) kryształ beta-laktoglobuliny umieszczony w komorze otoczony kryształami cytrynianu sodu.

Trygonalne kryształy wołowej beta-laktoglobuliny umieszczono w komorze ciśnieniowej (*Rysunek 1*) typu DAC (*Diamond Anvil Cell*) i podwyższono ciśnienie do 0.43 GPa. Pomiary dyfraktometryczne wykonano na dyfraktometrze Nonius KappaCCD, z użyciem promieniowania MoK $\alpha$  ( $\lambda$ =0.71073 Å, 55 mV, 30 mA).

Wykonano również pomiary dyfraktometryczne dla kryształów w warunkach ciśnienia atmosferycznego. Wszystkie struktury rozwiązano metodą podstawienia molekularnego.

Rozwiązano, udokładniono i porównano trzy struktury beta-laktoglobuliny o rozdzielczości 2.8 Å: natywną bez liganda (ap), natywną po związaniu liganda w warunkach ciśnienia atmosferycznego (ap\_lig) oraz wysoko-ciśnieniową po związaniu liganda (hp\_lig) (*Rysunek 2*).



Rysunek 2. Struktura beta-laktoglobuliny wyznaczona pod ciśnieniem 0.43 GPa (hp\_lig).

Struktury ap\_lig i hp\_lig nie wykazują istotnych zmian w porównaniu ze strukturą ap, o czym świadczą wartości RMS dla C $\alpha$  (dla ap lig 0.593, dla 0.433). hp\_lig Pod wpływem wysokiego ciśnienia zaobserwowano wzrost powierzchni czasteczki dostępnej dla rozpuszczalnika. Niewielkiej zmianie uległa również liczba wiązań wodorowych, strukturze hp lig jest ich mniej. Istotna zmianę zaobserwowano dla obliczonej średniej wartości parametru przemieszczenia (B), która z 24.6 Å dla struktury ap\_lig wzrosła do 31.6 Å dla struktury hp lig. Analiza różnicowych macierzy odległości (DDM) wykazała,

że największe przesunięcia obserwowane są dla fragmentów Gly64-Lys70, Ala86-Val92 oraz Ser110-Ser116. Obszary te obejmują głównie pętle. Wyniki prezentowanej analizy struktur beta-laktoglobuliny nie pozwalają na zweryfikowanie doniesień dotyczących sposobu tworzenia włókien amyloidowych przez to białko.

Praca częściowo finansowana z grantu MNiSW Nr N20412532/3170

- [1] Balny C., Masson P., Heremans K., Biochim Biophys Acta, 1595 (2002), 3-10
- [2] Girard E., Kahn R., Mezouar M., Dhaussy A., Lin T., Johnson J.E., Fourme R., Biophys J., 88 (2005), 3562-3571
- [3] Dobson C.M., Protein Pept Lett., 13 (2006), 428-439
- [4] Brownlow S., Morais Cabral J.H., Cooper R., Flower D.R., Yewdall S.J., Polikarpov I., North A.C., Sawyer L., Structure, 5 (1997), 481-495
- [5] Giurleo, J.T. J. Mol. Biol. 381 (2008), 1332-1348

# DEFORMACJA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ A SPEKTROSKOPOWE WŁAŚCIWOŚCI W ZAKRESIE UV-VIS NIEBIESKIEGO HALITU Z KŁODAWY I KRYSZTAŁÓW SOLI CECHSZTYŃSKIEJ Z NIEMIEC NAŚWIETLANEJ PROMIENIOWANIEM IZOTOPU RADIOAKTYWNEGO <sup>60</sup>Co

## <u>Sylwia Zelek</u><sup>1</sup>, Katarzyna Stadnicka<sup>1</sup>, Janusz Szklarzewicz<sup>1</sup>, Lucyna Natkaniec-Nowak<sup>2</sup>, Tomasz Toboła<sup>2</sup>

 Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków;
 Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Monokrystaliczne fragmenty próbek halitu (NaCl) z Kopalni Soli w Kłodawie, rekrystalizowanej próbki granatowej oraz kryształów soli cechsztyńskiej z Niemiec naświetlanej promieniowaniem izotopu radioaktywnego <sup>60</sup>Co poddano rentgenowskiej analizie strukturalnej. Trzy typy próbek soli kłodawskiej były pobrane ze skał o zabarwieniu odpowiednio: granatowym i ciemno-niebieskim, jasno-niebieskim oraz fioletowym. Czwarta próbka stanowiła fragment naturalnego bezbarwnego halitu. Bezbarwna była również próbka wykrystalizowana w warunkach laboratoryjnych z roztworu wodnego uzyskanego po rozpuszczeniu granatowego fragmentu skały. W przypadku sztucznie naświetlanych próbek niemieckiej soli cechsztyńskiej, wybrano próbki o zabarwieniu odpowiednio: czarno-granatowym, fioletowym i bezbarwną.

Jako miarę stopnia deformacji struktury wzięto pod uwagę obniżenie symetrii badanych monokryształów względem regularnej grupy przestrzennej Fm-3m typowej dla NaCl. Dla monokryształów pochodzących z próbki granatowej stwierdzono symetrię jednoskośną, C2/m, monokryształy z próbki jasno-niebieskiej należały do grupy przestrzennej Fmmm, analizowane fragmenty próbki fioletowej miały przeważnie symetrię regularną (Fm-3m), podobnie jak monokryształy pochodzące z naturalnej próbki bezbarwnej i rekrystalizowanego fragmentu próbki granatowej [1].

Badania kryształów soli cechsztyńskiej z Niemiec prowadzono w celach porównawczych, z uwagi na takie samo pochodzenie geologiczne (wiek i usytuowanie) jak złóż soli kłodawskiej. Jednakże zabarwienie soli cechsztyńskiej z Niemiec było wywołane sztucznie przez naświetlanie promieniowaniem <sup>60</sup>Co. Monokrystaliczne fragmenty soli z Niemiec mają strukturę silnie odkształconą od symetrii grupy przestrzennej *Fm-3m* w kierunku symetrii jednoskośnej *C2/m* zarówno dla fragmentów bezbarwnych, jak i granatowych, a w kierunku symetrii trójskośnej *P-1* w przypadku fragmentów zabarwionych na fioletowo [1].

Dla szeregu preparatów niebieskich soli z Kłodawy zarejestrowano widma elektronowe UV-VIS, zarówno refleksyjne jak i absorpcyjne, w zakresie 200 – 900 nm przy pomocy spektrofotometru Schimadzu 2101PC wyposażonego w przystawkę ISR 240 [2]. Ogólnie widma refleksyjne i adsorpcyjne są podobne, jeśli chodzi o położenie i liczbę obserwowanych pasm. Dodatkowo wykonano widma absorpcyjne na małych powierzchniach (0.16 mm<sup>2</sup>) monokryształów korzystając ze spektrofotometru "diode array" PC2000 firmy Ocean Optics.

# A-17

Widma UV-VIS zarejestrowane dla granatowych próbek wskazywały na dwa wyraźne piki absorpcyjne przy 630 oraz 385 nm odpowiadające nakładającym się barwom dopełniającym: odpowiednio niebieskiej i żółtozielonej. Widmo otrzymane dla próbek halitu jasno-niebieskiego posiada charakterystyczny pik absorpcyjny przy długości fali 610 nm, który jest odpowiedzialny za czysto niebieskie zabarwienie próbki. Natomiast pik absorpcyjny obserwowany przy 580 nm był charakterystyczny dla próbek fioletowych.

Stwierdzono istnienie korelacji barwy i mechanicznej deformacji struktury halitu kłodawskiego.

Silna deformacja struktury monokryształów soli z Niemiec obserwowana zarówno dla bezbarwnych jak i granatowych fragmentów soli potwierdza hipotezę, że zabarwienie soli pod wpływem promieniowania radioaktywnego (tworzenie się centrów barwnych) jest możliwe tylko wtedy, gdy sól jest uprzednio zdeformowana mechanicznie.

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysnuć wstępny wniosek o prawdopodobnych przyczynach niebieskiego zabarwienia soli z Kłodawy. Ponieważ stwierdzono, że zawartość <sup>40</sup>K w żyłach sylwinu towarzyszących halitowi jest szczególnie wysoka - źródłem promieniowania gamma, może być np. reakcja rozpadu izotopu <sup>40</sup>K. To promieniowanie, pochłaniane w pokładach halitu zostaje przekształcane w pojedyncze centra barwne, które w specyficznych warunkach termodynamicznych migrują do mechanicznie zdefektowanych (pod wpływem ruchów tektonicznych – tektonika solna) fragmentów pokładów soli i w postaci agregatów są stabilizowane na defektach sieci.

Wydaje się, że dla powstania centów barwnych, a następnie ich trwałych agregatów będących przyczyną granatowej, niebieskiej lub fioletowej barwy halitu, równocześnie muszą być spełnione co najmniej te dwa warunki: istnienie zdefektowanych mechanicznie pokładów halitu oraz istnienie źródła promieniowania gamma.

- [1] Sole niebieskie w wysadzie kłodawskim, Praca zbiorowa pod redakcją: T. Toboła,
- L. Natkaniec-Nowak; AGH Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne (2008).
- [2] S. Zelek, K. Stadnicka, J. Szklarzewicz, L. Natkaniec-Nowak, T. Toboła, Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Przegląd Solny, 24 (2008) 159.

# WSTĘPNE BADANIA ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W KRYSZTAŁACH MONOHYDRATU BARBITURANU KADMU

## Marlena Gryl, Anna Krawczuk, Katarzyna Stadnicka

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

Kwas barbiturowy jest wartościowym komponentem w projektowaniu ko-kryształów organicznych [1] oraz organiczno-nieorganicznych [2] o specyficznych, zaprogramowanych własnościach. W nieliniowej optyce wykorzystanie ko-kryształów organiczno-nieorganicznych umożliwia uzyskanie wysokiej zdolności dopasowania fazowego, dużej odporności mechanicznej i optycznej uzyskanych materiałów. Eksperymentalny rozkład deformacji gęstości elektronowej dostarcza informacji o korelacji pomiędzy strukturą krystaliczną a nieliniowymi własnościami optycznymi.

W poszukiwaniu nowych materiałów NLO, zbadano strukturę kryształów monohydratu barbituranu kadmu: polarna grupa przestrzenna *I* ba2, *a*=13.9178(2), b=12.5194(2), c=6.8806(4)Å, Z=4, otrzymanych na drodze inżynierii krystalicznej. Niskotemperaturowe pomiary (100K) zostały wykonane za pomocą dyfraktometru monokrystalicznego Nonius KappaCCD wyposażonego w przystawkę Oxford Cryostream 700 Series Cooler. Uzyskane dane eksperymentalne posłużyły do wyznaczenia rozkładu gęstości elektronowej w oparciu o multipolowy formalizm Hansena-Coppensa [3] przy pomocy pakietu programów XD2006 [4]. Analizę topologii rozkładu gęstości elektronowej: wartości  $\rho(\mathbf{r})$  oraz Laplasjanu  $\rho(\mathbf{r})$  w punktach krytycznych (CP) typu BCP i PCP, przeprowadzono korzystając z teorii AIM Badera [5].

Struktura monohydratu barbituranu kadmu zawiera polimerowe łańcuchy zbudowane z wielościanów koordynacyjnych kadmu o wspólnych narożach O6. Centralny atom, w pozycji o symetrii 2, koordynuje 4 aniony barbituranowe i 2 cząsteczki wody (Rys.1). Polimerowe łańcuchy powiązane są poprzez mostki wodorowe tworzone przez grupy funkcyjne anionu barbituranowego (Rys.2).



**Rys.1** Kation kadmu(II) koordynuje 4 aniony barbituranowe i dwie cząsteczki wody. Atomy tlenu O6 stanowią mosteki łączące kolejne wielościany koordynacyjne w łańcuchu polimerowym równoległym do c.



**Rys.2** Wszystkie grupy funkcyjne anionu barbituranowego zaangażowane są w tworzenie silnych wiązań wodorowych.

- [1] M. Gryl, A. Krawczuk K. Stadnicka Acta Cryst. B64 (2008) 623.
- Ya Xiong, Chun He, Tai-Cheng An, Chang-Hong Cha, Xi-Hai Zhu, *Trans. Metal Chem.* 28 (2003) 69.
- [3] N.K. Hansen, P. Coppens Acta Cryst. B28 (1972) 1646.
- [4] A. Volkov, P. Macchi, L.J. Farrugia, C. Gatti, P.R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky XD2006 A computer program for multipole refinement, topological analysis and evaluation of intermolecular energies from experimental and theoretical structure factors.
- [5] R.F.W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford 1995.

# KOMPLEKS KADMU(II) Z MIESZANYMI LIGANDAMI S-DONOROWYMI I LIGANDEM PIPERAZYNO-1,4-BISDITIOKARBOKSYLANOWYM JAKO ŁĄCZNIKIEM

## Anna Mietlarek – Kropidłowska, Jarosław Chojnacki i Barbara Becker

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk; e-mail: anna@urethan.chem.pg.gda.pl

Związki kompleksowe z ligandami S-donorowymi są niezmiernie interesujące ze strukturalnego punktu widzenia i znajdują wciaż nowe obszary zastosowań. Moga być one używane m.in. jako prekursory do osadzania półprzewodnikowych warstw siarczków. Z tego też względu obecnie poszukuje się układów tego typu, często stosując nowe typy ligandów. Ostatnio opisaliśmy metodę syntezy nowej grupy związków zawierających dwa różne ligandy o donorowym atomie siarki, skoordynowane jednocześnie z atomem metalu [1]. W wyniku syntezy prowadzonej przy udziale kadmu(II), zsyntezowanego silanotiolanu uprzednio piperazyno-1,4bisditiokarboksylanu disodu bromku tetra-*n*-butyloamoniowego i otrzymano krystaliczny produkt  $[Cd_2{SSi(O^tBu)_3}_4(\mu_2-S_2CNC_4H_8NCS_2)]\cdot 2[^nBu_4N]$  I, który okazał się nowym typem kompleksu o budowie jonowej. Dwa atomy metalu są ze sobą połaczone za pomocą łacznika (ang. spacer), dysponującego dwoma – w tym przypadku chelatującymi - ugrupowaniami typu ditio-. Każde z nich wiąże jeden atom kadmu. Dodatkowo, oba centra metaliczne są skoordynowane z dwoma terminalnymi ligandami tri-tert-butoksysilanotiolanowymi w taki sposób, że geometria centrów CdS4 może być opisana jako zniekształcony tetraedr (Rys. 1). Jest to jeden z nielicznych dotychczas scharakteryzowanych strukturalnie kompleksów zawierających ligand  $\mu_2$ piperazyno-1,4-bisditiokarboksylanowy.



Rys. 1. Schemat budowy rdzenia kompleksu I.

Cechą charakterystyczną tej struktury jest symetria własna cząsteczek kompleksu, którą opisuje grupa punktowa Schoenfliesa  $C_2$  (Rys. 2).



Rys. 2. Komórka elementarna związku I (wdłuż osi b).

#### Literatura

[1] A. Kropidłowska, J. Chojnacki, A. Fahmi, B. Becker, Dalton Trans. (2008) 6825.

# STRUKTURA KRYSTALICZNA KWAŚNYCH SOLI ESTRU ETYLOWEGO KWASU CYJANO [(E)-HYDROKSYIMINO]OCTOWEGO

## Zbigniew Urbanek, Barbara J. Oleksyn i Wojciech Nitek

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

W ramach systematycznych badań tzw. kwaśnych soli z anionami organicznymi otrzymaliśmy kryształy soli potasowej i dietyloamoniowej z estrem etylowym kwasu cyjano[(E)-hydroksyimino]octowego (CoxceH). Badania spektroskopowe tych soli w zakresie IR wskazywały na obecność bardzo krótkich wiązań wodorowych. Badania strukturalne potwierdziły obecność takich oddziaływań pomiędzy parami grup hydroxyiminowych, z których jedna jest zdeprotonowana (Coxce<sup>-</sup>). Jednocześnie stwierdzono obecność zbliżonych motywów w strukturach obu związków. W każdym z nich kation pełni rolę swoistego "spinacza" wiążącego parę cząsteczek Coxce<sup>-</sup> i CoxceH. W soli dietyloamoniowej czyni to poprzez wiązania wodorowe z atomami azotu w grupach hydroksyiminowych, natomiast w soli potasowej – poprzez koordynację tych samych atomów azotu oraz atomów tlenu z ugrupowania estrowego. Chociaż omawiane sole różnią się pod względem natury wiązań między kationem a cząsteczkami Coxce<sup>-</sup> i CoxceH i upakowania w komórkach elementarnych, to jednak podobieństwo geometryczne otoczenia kationów w ich kryształach jest uderzające.

	Sól potasowa	Sól dietyloamoniowa		
Parametry komórki	$a = 8.922(5) \text{ Å}$ $\alpha = 87.187(5)^{\circ}$	$a = 15.9840(7)$ Å $\alpha = 90^{\circ}$ .		
	$b = 9.207(5) \text{ Å}  \beta = 78.707(5)^{\circ}$	$b = 7.1450(4) \text{ Å}  \beta = 123.348(2)^{\circ}$		
	$c = 11.597(5) \text{ Å} \gamma = 71.324(5)^{\circ}$	$c = 20.0770(9) \text{ Å}  \gamma = 90^{\circ}.$		
Grupa przestrzenna	P-1	$P2_1/c$		
Wskaźniki R [I>2 $\sigma$ (I)]	$R1 = 0.0524$ , $wR^2 = 0.1355$	$R1 = 0.0652, wR^2 = 0.1799$		
Parametry wiązania wodorowego				
D–H…A	O14–H14O24	O18–H18O27		
d(D-H)	1.157	1.194		
d(HA)	1.305	1.302		
<dha< td=""><td>167.58</td><td>163.08</td></dha<>	167.58	163.08		
d(DA)	2.447	2.469		
Otoczenie kationu				
KationN	2.983 i 3.006	3.105 i 3.082		
KationO	2.862 i 2.828	2.876 i 2.960		



Sól dietyloamoniowa



# EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON THE STRUCTURE OF COPPER IRON COMPOSITES SYNTHESIZED BY COMBUSTION METHOD USING ORGANIC PRECURSOR

## Jolanta Darul<sup>1</sup>, Waldemar Nowicki<sup>1</sup>, Dmytro Trots<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Department of Materials Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, <sup>2</sup> DESY/HASYLAB, Notkestr. 85, D-22607 Hamburg e-mail: \* jola@amu.edu.pl

Polycrystalline CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composites have been successfully prepared by a combustion method using citrate-nitrate precursors. All the ferrite samples studied were prepared at the same temperatures (300, 600, 900°C), but one series was slowly cooled from 900°C to room temperature (SC), and another was quenched in solid CO<sub>2</sub> (QC). The nature of the structural transition in inverse spinels has been investigated by the XRD technique - a high resolution data set with synchrotron radiation was collected at beamline B2 at DESY/HASYLAB, Hamburg. The diffractometer was equipped with capillary furnace (STOE) and the on-site readable image-plate detector OBI. The polycrystalline samples placed in quartz capillaries of diameter 0.3 mm were heated and cooled at the temperature range from RT to 500°C. The wavelength, determined by calibration using a NIST silicon standard, was 0.493421Å. Analysis of the XRD data was undertaken with a full-pattern fitting procedure based on the Rietveld method. Structure refinement was performed using *FullProf* program.

The most striking effect observed in this experiment was the dependence of the reaction products on the preparation conditions. The SC and QC materials displayed different thermal behaviour. Slowly cooled samples are subjected to order-disorder transformation [1], due to the modified of the orientation of the Jahn-Teller distortions (JT), and to the migration of  $Cu^{2+}$  ions from octahedral to tetrahedral sites. This phenomenon transforms the tetragonally distorted spinel structure ( $F4_1/ddm$ ) into a cubic lattice ( $Fd\bar{3}m$ ). The tetragonal cubic phase transition occurs in the temperature range from ~ 360°C to ~ 420°C. The resulting cubic lattice cannot be stabilized at room temperature by quenching. Annealing can modify the cationic distribution in spinel lattice - it has been shown that placed in the octahedral sites Cu ions migrate to the tetrahedral positions. The resulting decrease in copper ions in the octahedral sublattice gives rise to a less distorted crystalline structure, and above 420°C the structural JT-distortion disappears [2].

Acknowledgements: The synchrotron measurements at DESY-HASYLAB were supported by the IA-SFS-Contract No. RII3-CT-2004-506008 of European Commission.

### References

- [1] S.S. Ata-Allah, 2004, J. Solid State Chem., 177 (2004) 4443.
- [2] J. Darul, Z. Kristallogr. (2009) in press.

# STRUCTURAL STUDIES ON BENZOFURAN DERIVATIVES WITH BIOLOGICAL ACTIVITY. METHYL ESTER OF 6-ACETYL-5-HYDROXY-2-METHYL-3-**BENZOFURANCARBOXYLIC ACID**

Aleksandra Drzewiecka<sup>1</sup>, Anna E. Koziol<sup>1</sup>, Tomás Peña Ruiz<sup>2</sup>, Manuel Fernández Gómez<sup>2</sup>, Marta Struga<sup>3</sup>, Jerzy Kossakowski<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Crystallography, Maria Curie Sklodowska University, 20-031 Lublin, Poland <sup>2</sup>Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Jaén, Paraje "Las Lagunillas", s/n, 23071, Jaén, Spain <sup>3</sup>The Medical University of Warsaw, 02-091 Warsaw, Poland

The methyl ester of 6-acetyl-5-hydroxy-2-methyl-3-benzofurancarboxylic acid (E4, Figure 1) belongs to an interesting series of 2- and 3-benzo[b]furan derivatives with cytotoxic properties [1]. Despite E4 was considered as inactive in a primary screen for cytotoxicity against cancer cells of a three-cell line panel consisting of the MCF-7 (breast), NCI-H460 (lung) and SF-268 (CNS), the activity of other members of the series and still its potential as cytotoxic reagent, provides interest to the study of that compound at structural and spectroscopic levels.

The crystal structure of the title compound has been determined by X-ray crystallography at room temperature (Table 1). Its supramolecular structure is stabilised by weak intermolecular interactions of the C-H...O and C-H... $\pi$  types (Figures 2 and 3). The molecular structure is quasi-planar.



Figure 1. Molecular structure and atom numbering for E4

A theoretical conformational analysis has been afforded by using two DFT methods: B3LYP and B1B95 as well as the ab initio one, MP2 (full). All methods implemented the 6-31G(d) basis set. Thus, the Total Energy Surface (TES) was calculated for the rotation of the substituents. As for the ester group on C3, two conformers are obtained (Figure 4). Both of them show coplanarity between the ester group and the benzofuran ring, having the C=O5 bond oriented to the H10 atom for one conformer (with the torsion angle of  $180^{\circ}$ ), whereas for the second one is directed to the CH<sub>3</sub> group substituted to the furan ring.

Considering the rotation of the acetyl and hydroxyl groups, it appears that the most stable conformer is that one involving an intramolecular hydrogen bond between both groups, the other possible conformations are almost unpopulated.



Figure 2. C-H...O contacts

Figure 3. C-H... $\pi$  contacts



Figure 4. Total Energy Surface for the rotation of the torsion angle t1=D22(O25C24C3C2)

### Reference

[1] Kossakowski, J.; Ostrowska, K.; Hejchman, E.; Wolska, I. Il Farmaco (2005) 60, 519-527.

# DESIGN, SYNTHESIS AND SOLID STATE ORGANIZATION OF NOVEL INORGANIC-ORGANIC HYBRID COMPOUNDS OF COBALT(II) WITH 3-PYRIDYLPHOSPHONIC ACIDS

Magdalena Wilk<sup>1</sup>, Jerzy Zon<sup>1</sup>, and Jan Janczak<sup>2</sup>, Veneta Videnova-Adrabinska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wroclaw University of Technology, 27 Wybrzeze Wyspianskiego St., 50-370 Wroclaw, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okolna St., 50-422 Wroclaw, Poland

Two new cobalt(II) inorganic-organic hybrid compounds have been synthesized and structurally characterized using single-crystal X-ray diffraction.  $[Co(L1)(H_2O)_5]$ (1), where H<sub>2</sub>L1 is 3-pyridylphosphonic acid, crystallizes in the orthorhombic crystal system with a space group *Pnma*. The unit cell parameters are: a = 12.339(2) Å, b =7.0847(11) Å, c = 12.296(2) Å, and Z = 4. The solid state organization of compound 1 demonstrates isolated coordination units and 0-dimensional coordination framework with cobalt centers placed in a special position on a crystallographic mirror plane (x, 1/4, z). The coordination environment of Co<sup>2+</sup> is octahedral and consists of one Ncoordinated 3-pyridylphosphonate dianion and five water molecules, three of which are unique (Figure 1). The O3W atom of the axial *aqua* ligand and the N, C, P, O32 atoms of the 3-pirydylphosphonate ligand lie in a special positions at (x, 1/4, z) on the mirror plane.

The isolated coordination units are organized in layers via OW-HW...O(P) hydrogen bonds. (see Figure 2) Additional hydrogen bonds donated from the equatorial *aqua* ligands toward the phosphonate oxygen sites of the next monolayer cross-link the monolayers in order to create the 3D supramolecular network.



Figure 1. The building unit of structure 1 with the atom-labeling scheme. The displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

Figure 2. A view down the c-axis demonstrating of three hydrogenbonded metal ion monolayers. All atoms of the 3pyridylphosphonate ligand, except the  $N_{py}$  and O32 are omitted for clarity. Hydrogen bonds are shown as dashed lines.

Compound 2  $[Co(H_2O)_6][Co(L_3)(H_2O)_5]$  · 5H<sub>2</sub>O, where  $H_4L2$ is 3.5pyridinediyldiphosphonic acid, crystallizes in the orthorhombic crystal system with a space group  $P2_12_12_1$ . The unit cell parameters are: a = 6.9566(14) Å, b = 9.940(2) Å, c= 34.768(7) Å, and Z = 4. The asymmetric unit consists of two independent Co(II) ions, one 3,5-pyridinediyldiphosphonate ligand, eleven coordinated water molecules, and five lattice water molecules (Figure 3). Both cobalt ions are six-coordinate with an octahedral geometry, however their coordination environments are different. The coordination unit of Co(1) ion is negatively charged with a geommetry very similar to that in the first compound and consisting of five aqua ligands and the fully deprotonated N-coordinated 3,5-pyridinediyldiphosphonate ligand. However, only the water molecules were able to penetrare the coordination sphere of Co(2) ion in order to form the complex ion  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ . Similar as in compound 1, the Co1 coordination units are organized in layers via water-phosphonate hydrogen-bond interactions established between the aqua ligands and one of the phosphonate groups of the 3,5pyridinediyldiphosphonate ligand (Figure 4). However the arrangement of the  $[Co(1)(L3)(H_2O)_5]^2$  units inside the layer in compound 2 is different from that in compound 1. While the layers in 1 are non-polar and the aromatic rings are arrayed perpendicular to the plane of the layer, the layers in 2 are polar with aromatic rings arrayed in the plane of the monolayer. The second phosphonic group of the 3,5pyridinediyldiphosphonate ligand is not participating in the intralayer hydrogen bond interactions, but protrudes into the interlayer regions from both sides. On the other hand the  $[Co(2)(H_2O)_6]^{2+}$  units are arranged between the Co(1) layers and serve to link them via hydrogen bonds donated from the aqua ligands toward the second phosphonate group. So, the overall crystal structure of compound 2 is non-centrosymmetric and chiral.



Figure 3. The asymmetric unit of crystal **2** with the atom-labeling scheme. The displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.



Figure 4. The 3D arrangement of Co(1) and Co(2) units viewed along the *a*-axis. The hydrated Co(2) ion is presented with its coordination octahedron. The water H atoms are omitted from the octahedron.

# DESIGN AND SYNTHESIS OF PYRIDYLPHOSPHONIC ACIDS TOPOLOGICALLY PREDISPOSED FOR HYDROGEN BOND CONTROLLED SELF-RECOGNITION AND SELF-ORGANIZATION IN NON-CENTROSYMMETRIC (CHIRAL) CRYSTAL STRUCTURES

Magdalena Wilk<sup>1</sup>, Jerzy Zon<sup>1</sup>, Jan Janczak<sup>2</sup>, Veneta Videnova-Adrabinska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wroclaw University of Technology, 27 Wybrzeze Wyspianskiego St., 50-370 Wroclaw, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okolna St., 50-422 Wroclaw, Poland

Three novel pyridylphosphonic acids: 3-Pirydylphosphonic acid (1), 5-(Dihydroxyphosphoryl)nicotinic acid (2) and 3,5-Pyridinediyldiphosphonic acid (3) have been designed as phosphonic analogoes of the nicotinic (4) and dinicotinic (5) acids. In the origin of the design process lies the fact that the molecules of compounds (4) and (5) self-recognize via O-H...N interactions in order to array helises, which are arranged into polar monolayers. The pyridine rings are coplanar with the monolayer and stack along the c-direction in (4) or lay over the voids of the next layer in (5). Inversion related monolayers are held together by electrostatic interactions and OFF interactions between their aromatic portions and the overall crystalline structures are non-centrosymmetric. Having this structural knowledge we postulated that the replacement of the planar carboxylic group(s) for the nonplanar phosphonic group(s) might enable us to design non-centrosymmetric structures. We argumented this presumption in the following way. It is obvious that the preferred recognition interaction is not the carboxylic dimer  $R_2^2(8)$  but the single hydrogen bond O-H...N<sub>py</sub> (with a partially transferred proton in (5)). The topological arrangement of the recognition sites in *meta* position on the pyridine ring favours screw relations between the neigboring molecules. On the other hand, the phosphonic group is not planar and introduces aditional hydrogen-bond donor and acceptor sites, which might alow for hydrogen-bond recognition between the layers. Therefore, we syntesized three new compounds, two of which (1) and (3) are the phyphonic analogoues of nicotinc and dinicotinic acids, and the third one (2) is a monosubstituted analogous of dinicotinic acid. All three compounds self-organize with non-centrosymmetric structural arangements and the 3.5-Pyridinedivldiphosphonic acid (3) displays a chiral structure. In solid state the compounds apper in a zwitterionic forms with a proton transferred from the phosphonic group to the N atom of the pyridine ring (Figure 1).



Figure 1. The molecular structure of compounds **1**, **2** and **3** with the atom-labeling scheme. The displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

The 3-pirydylphosphonic acid  $(H_2L_1)$  (1) crystallizes in an orthorhombic crystal system with a space group  $Pna2_1$ . The unit cell parameters are: a = 7.5460(15) Å, b =10.948(2) Å, c = 7.8040(16) Å, and Z = 4. The molecules are interlinked via O–H···O hydrogen bonds established between glide related phosphonate sites in order to form 1D chains along the *c*-crystallographic axis. The N-H-O hydrogen bonds crosslinks the neighboring rings into 3D supramolecular network (Figure 2). The 5-(Dihydroxyphosphoryl)nicotinic acid (H<sub>3</sub>L2) (2) crystallizes in an orthorhombic crystal system with polar space group *Fdd2*. The unit cell parameters are: a = 19.814(4) Å, b =28.652(6) Å, c = 5.2660(11) Å, and Z = 16. The rotation related molecules of compound (2) make use of a hydrogen bond donated from the carboxylic groups toward the monodeprotonated phosphonic groups in order to arrange into 1D zig-zag chains along the [011] crystallographic axis. Neigbboring chains interweave to form tubulant structures, which are further organised in monolayers via. (P)O53-H53...O51(P) hydrogen bond established between the phosphonate sites. The adjacent monolayers are connected into 3D hydrogen-bonding network via N1-H1...O52(P) hydrogen bond. The 3,5-Pyridinediyldiphosphonic acid (H<sub>4</sub>L3) (3) crystallizes in an orthorhombic crystal system with the chiral space group  $P2_12_12_1$ . The unit cell parameters are: a = 7.0495(14)Å, b = 10.490(2) Å, c = 10.813(2) Å, and Z = 4. The N atom of the pyridine ring in (3) can be protonated from either of the two equivalent phosphonic groups, which are statistically deprotonated. The compound molecules are interconnected via three phosphonate-phosphonate O-H...O and three N-H...O(P) hydrogen bonds in order to form helical arrangements along the three crystallographic axes. (Figure 4)



Figure 4. The 3D hydrogen-bonded network in crystal **1** viewed down the *a*-axis. The H atoms on the pyridine rings are omitted for clarity.





Figure 4. The 3D hydrogen-bonded network in crystal 2 viewed along the *c*-axis. The H atoms on the pyridine rings are omitted for clarity.



Figure 6. The 3D hydrogen-bonded network in crystal **3** viewed down the *a*-axis. One of the helises formed along *b*-direction is demonstrated om the right hand side. The pyridine H atoms are omitted.

## 5-BROMO-3-NITRO-1-[(4H-1,2,4-TRIAZOL-4-YLIMINO)METYL]FENOL

## Maciej Barys, Zbigniew Ciunik, Anna Kwiecień

### Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, 14 Joliot-Curie, 50-383, Polska

Zasady Schiffa zawierające grupę iminową (-RC=N-) powstają w wyniku kondensacji cząsteczki związku zawierającego grupę karbonylową (aldehydu lub ketonu) z cząsteczką aminy pierwszorzędowej (RNH<sub>2</sub>). Nazwa - zasada Schiffa, pochodzi od ich odkrywcy - Hugo Schiffa, który opisał je jako pierwszy w 1864 roku [1]. Reakcja polega na addycji nukleofilowej aminy, a następnie eliminacji cząsteczki wody. Środowisko kwasowe ułatwia zajście reakcji ale zbyt duża ilość kwasu utrudnia przebieg reakcji z powodu protonowania aminy. Sporo zasad Schiffa posiada właściwości przeciwbakteryjne, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne i przeciwtoksyczne [2], a wymiana lub wprowadzenie nowych podstawników może je dodatkowo wzmacniać [3,4].



 $C-H\cdots O$  oraz  $C-H\cdots N$ .

#### Literatura

- [1] T. T. Tidwell, Angev. Chem. Int. Ed., 46, 2007, 2-7.
- [2] D. R. Williams, Chem Rev. 72, (1972), 203.
- [3] Z. Zhang, M. Li, L. Lhao, Z. Li, Org. Chem., 14, (1993), 397.
- [4] Awad, I.; Abel-Rahman, A.; Baktie, E. J. Chem. Technol. Biotechnol. 51, (1991), 483.

Wartość długości wiązania N4-C14 wynosi odpowiednio 1,283(5) Å co wraz z geometrią atomów C14 i N4 wskazuje na występowanie wiązania podwójnego typowego dla zasady Schiffa.

Podstawnikiem w pierścieniu fenylowym jest grupa hydroksylowa w pozycji 2, grupa nitrowa w pozycji 3 oraz atom bromu w pozycji 5. Atomy tlenu grupy nitrowej odchylone są od płaszczyzny pierścienia fenylowego w wyniku skręcenia wokół wiązania C3-N5, o kąt 4,8(2)°. Oba pierścienie aromatyczne są koplanarne, kąt międzypłaszczyznowy wynosi 40,4(2)°.

# Rysunek 1. Struktura molekularna **5Br2h3nbaldschif.**

Struktura krystaliczna otrzymanego związku jest stabilizowana przez sieć wiązań wodorowych typu  $O-H\cdots N$ ,

# PHASE TRANSITIONS IN PYRIDINIUM CHLOROCHROMATE STUDIED BY DSC AND X-RAY DIFFRACTION METHODS

## Hanna Małuszyńska and Zdzisław Pająk

### Physics Department, A. Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland

Simple pyridinium salts represent a very interesting group of hybrid organicinorganic structures in which polymorphic solid-solid phase transitions have been revealed by our extensive DSC, NMR, X-ray diffraction and dielectric studies [1]. These transitions were found to be evidently related to the molecular dynamics of pyridinium cation and of various anions like halide ions, ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>, FSO<sub>3</sub>, ReO<sub>4</sub>, IO<sub>4</sub> and FCrO<sub>3</sub>. It was established that the number of phase transitions in these pyridinium salts depends entirely on the type and structure of anions. It was also discovered that the most interesting physical properties like ferroelectricity occurs in the pyridinium complexes in which at least two or more phase transitions take place [1]. A new family of ferroelectrics has been found in mesophases of pyridinium tetrafluoroborate, perchlorate, perrhenate, periodate, fluorosulfate and fluorochromate. This new family of molecular-ionic ferroelectric crystals can be divided into two subgroups taking into account the symmetry of their prototype high-temperature phase. A trigonal symmetry was determined for PyBF<sub>4</sub>, PyClO<sub>4</sub>, PyFSO<sub>3</sub> forming a first subgroup, while PyReO<sub>4</sub>, PyIO<sub>4</sub>, PyFCrO<sub>3</sub> crystalizing in the orthorhombic system in Cmcm space group represent the second subgroup. This dichotomy was explained taking into account the size of the counterion related to the ionic radius of its central atom. Small ions  $B^{3+}$ ,  $Cl^{7+}$ and  $S^{6+}$  induce a trigonal symmetry, while bigger Re<sup>7+</sup> or I<sup>7+</sup> an orthorhombic one. To verify this hypothesis pyridinium chlorochromate was studied by DSC, NMR and dielectric methods but not by the X-ray diffraction [2]. This compound appeared to be the first pyridinium salt revealing as many as four solid-solid phase transitions, which are disclosed at 170K, 316K, 346K and 420K. The calculated values of the entropy change at 316 and 346K – in contrast to the entropy change at 170K – point evidently to the order-disorder character of both transitions. Here we present the crystal and molecular structure of two HT phases at 320K and 300K studied by the X-ray single crystal diffraction method.

At 320K the PyClCrO<sub>3</sub> reveals a trigonal R3m symmetry with a=5.9874Å,  $\alpha$ =95.16°, and Z=1. Both ions are located at the threefold axis. The pyridinium cation is dynamically disordered while the ClCrO<sub>3</sub> ion is well ordered. Cooling below 316K the compound undergoes a second order phase transition into the monoclinic system with Cm symmetry and cell dimensions of a=7.692, b=8.644, c=6.325Å,  $\beta$ =96.15°. Similarly to the higher temperature phase, the chlorochromate anion is well ordered but the pyridinium cation located on a mirror plane remains disordered. Although the PyFCrO<sub>3</sub> crystallizing in orthorhombic system in Cmcm space group belongs to the second subgroup of these molecular-ionic ferroelectric crystals, the PyClCrO<sub>3</sub> being its chlorochromate analogue behaves differently. The trigonal symmetry observed in its HT phase is probably induced by the threefold symmetry of ClCrO<sub>3</sub> anion fully ordered in both HT phases. Unlike in the PyFCrO<sub>3</sub> the ferroelectric properties of this compound could not be proved as yet, although its both HT phases of PyClCrO<sub>3</sub> above 316K is

ferroelectric with expected Curie point at 340K, extending the discovered family of pyridinium ferroelectrics. It is interesting to note that we have discovered a strikingly similar ferroelectric behavior in certain analogous hybrid organic-inorganic imidazolium salts [3, 4].

### References

- [1] Z. Pająk, H. Małuszyńska, B. Szafrańska and P. Czarnecki, J. Chem. Phys., **117** (2002) 5303 and the references cited therein.
- [2] Z. Pająk, B. Szafrańska, P. Czarnecki, J. Mayer and A. Kozak, Chem. Phys. Lett., 274 (1997) 106.
- [3] Z. Pająk, P. Czarnecki, B. Szafrańska, H.Małuszyńska and Z.Fojud, *Phys. Rev.*, **B69**, (2004) 132102.
- [4] Z. Pająk, P. Czarnecki, B. Szafrańska, H.Małuszyńska and Z.Fojud, J. Chem. Phys., 124, (2006) 144502.

## COMPETITION BETWEEN THE INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN NITROBENZENE DERIVATIVES

## I. Mossakowska, G. Wójcik

## Institute of Physical & Theoretical Chemistry, Wrocław University of Technology, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

There are two main motifs .of molecular arrangement in the crystal structures of nitrobenzene derivatives. These are the stacking and herringbone modes [1, 2]. Their occurrence results from specific intermolecular interactions in the crystal. We analyse the interactions and consider their influence on the crystal structures.

The weak NO<sub>2</sub><sup>...</sup>NO<sub>2</sub> interactions and hydrogen bonding of the type C-H<sup>...</sup>O are ubiquitous in the crystals. In the stacking molecular arrangement the  $\pi$ - $\pi$  and (N)O<sup>...</sup>O(N) occur along the stacks and the latter also between stacks. By contrast, the N<sup>...</sup>O interactions between the nitro groups are created in the herringbone type structures. They form the characteristic zig-zag chains of the interactions.

Other important interactions occur in the halogen derivatives. Halogen bonding of the types:  $NO_2^{-..}$  hal and hal<sup>...</sup>hal occur [3, 4]. The hal<sup>...</sup>hal interactions are typical for the herringbone molecular packing, while the hal<sup>...</sup>O(N) interactions are characteristic for the stacking packing.

The influence of the intra- and inter- molecular hydrogen bonds is predominant. The hydrogen bonds leading to molecular chains modify the packing motifs and result it the structure being something in between the herringbone and stacking modes. This effect is well seen in the crystal of nitroanilines and nitrophenols. [5, 6]

The competition between hydrogen bonding and nitro-nitro interactions is clearly observed in the ortho- isomers. The intra- and inter- molecular hydrogen bonds and the  $NO_2^{...}NO_2$  interactions seems to be of an equal importance in the crystal structure.

- [1] I. André, C. Foces-Foces, F. H. Cano, M Martinez-Ripoll, Acta Cryst., B53 (1997) 984-995.
- [2] I. André, C. Foces-Foces, F. H. Cano, M Martinez-Ripoll, Acta Cryst., B53 (1997) 996-1005.
- [3] F H. Allen, C. A. Baalham, J. P. M. Lommerse, P. R. Rathby and E. Sparr, Acta Cryst., B53 (1997) 1017-1024.
- [4] P Metrangolo, G. Resnati, Chem. Eur. J. 7 (2001) 2511-2519.
- [5] G. Wójcik, J. Holband, J. J. Szymczak, S. Roszak & J. Leszczynski, Cryst. Growth & Des., 6 (2006) 274-282.
- [6] G. Wójcik & I. Mossakowska, Acta Cryst.B, 62 (2006) 143-152.

# A-28

## KOMPLEKSY MIEDZI(II) Z POCHODNYMI BIS(FENOLO)METYLOAMINY

## Andrzej Wojtczak, Anna Kozakiewicz

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

Kompleksy miedzi(II) z ligandami fenolanowymi typu  $N_2O_2$  i  $N_3O$  są badane jako układy modelowe dla metaloenzymów, np. dla oksydazy galaktozy (GO). Enzym wykazuje zdolność utleniania szerokiej gamy alkoholi do aldehydów z udziałem cząsteczkowego tlenu [1]. W centrum aktywnym GO, jon miedzi tworzy wiązania koordynacyjne z His, Tyr i wodą [2]. Projektuje się małocząsteczkowe ligandy, aby wpływać na specyficzność substratową i potencjał redoks kompleksów Cu(II) o architekturze podobnej do centrum katalitycznego GO.



Przeprowadzono badania strukturalne trzech związków kompleksowych **1-3**, w których jonem centralnym jest jon miedzi(II), a w roli ligandów występują pochodne bis(fenolo)metyloaminy. Wszystkie badane związki są dimerami, w których ligand trójkleszczowo wiąże się z jonem metalu przez fenolowe atomy tlenu oraz atom azotu. Monomery połączone są mostkami tlenowymi. Sfera koordynacyjna Cu(II) w badanych kompleksach **1-3** ma geometrię zdeformowanego kwadratu. Podstawnik we fragmencie metyloaminowym (furan, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, tiofen,) nie bierze bezpośredniego udziału w koordynacji.

- [1] B. Turner, S. Swavey (2007), *Inorganic Chem Commun.*, **10**, 209-211.
- [2] M.M. Whittaker, P.J. Kersten, N. Nakamura, J. Sanders-Loehr, E.S. Schweizer, J.W. Whittaker (1996) J. Biol. Chem., 271, 681-687.

# **CRYSTAL STRUCTURE OF 9-(METHYLSULFANYL)-ACRIDINIUM TRIFLUOROMETHANESULFONATE**

## Beata Zadykowicz, Damian Trzybiński, Artur Sikorski, Jerzy Błażejowski

Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, J. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk, Poland

Acridinium cations containing various substituents at position 9 and alkyl substitutes at the endocyclic N atom (position 10) are susceptible to oxidation by  $H_2O_2$  or other oxidants in alkaline media, leading to the formation of electronically excited 10-alkyl-9-acridinones capable of emitting light with a quantum yield of several percent [1]. The chemiluminescence phenomenon described above is governed by the features of the substituent at position 9. In the search for derivatives that could exhibit enhanced chemiluminescence, we turned our attention to compounds in which the C atom at position 9 is bound to the S atom. The simplest compound that we were able to synthesize was 9-(methylthio)-acridinium trifluoromethanesulfonate. It was obtained by the reaction of 9 thioacridinone [2] with methyl trifluoromethanesulfonate, which usually leads to quarternarization of the endocyclic N atom [3]. The cation of the reaction product has a protonated endocyclic N atom, enabling it to react with oxidants, thereby facilitating the investigation of chemiluminescence phenomena. This communication presents the crystal structure of the title compound. This is, to our



knowledge, only the second report on the crystal structure of an acridine derivatives S-substitued at position 9.

In the crystal structure of the title compound [4],  $C_{14}H_{12}NS^+CF_3SO_3^-$ , N—H···O hydrogen bonds link cations and anions into ion pairs. Inversely oriented ion pairs form stacks through multidirectional  $\pi$ - $\pi$  interactions among the acridine units. The crystal structure features a network of C—H···O interactions among stacks and also long-range electrostatic interactions among ions. In the packing of the molecules, the acridine units are nearly parallel in stacks or inclined at an angle of 33.07 (2)° in the four adjacent stacks with which they interact via weak C—H···O interactions. The methylsulfanyl group is twisted through an angle of 60.53 (2) ° with respect to the acridine ring.

This study was financed by the State Funds for Scientific Research (grant No. N204 123 32/3143, contract No. 3143/H03/2007/32 of the Polish Ministry of Research and Higher Education) for the period 2007–2010. This research was supported by the European Union within the European Social Fund in the framework of the project "InnoDoktorant - Scholarships for PhD students, I edition".

- [1] A. Wróblewska, O.M. Huta, S.V. Midyanyj, I.O. Patsay, J. Błażejowski, J. Org.Chem. 69(2004) 1607.
- [2] H. Berny, N. Bsiri, J.J. Charbit, A.M. Galy, J.C. Soyfer, J.P. Galy, J. Barbe, D. Sharples, C.M. Mesa Valle, C. Mascaro, A. Osuna, *Arzneim. Forsch. Drug Res.* 42 (1992) 674.
- [3] N. Sato, Tetrahedron Lett. 37 (1996) 8519.
- [4] B. Zadykowicz, D. Trzybiński, A. Sikorski, J. Błażejowski, Acta Cryst. E65 (2009) 0566.

# SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 9-ETHYL-10-METHYLACRIDINIUM TRIFLUOROMETHANESULFONATE

## Beata Zadykowicz, Michał Wera, Artur Sikorski, Jerzy Błażejowski

Faculty of Chemistry, University of Gdańsk, Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk, Poland

Acridinium cations substituted in positions 9 and 10 are susceptible to attack by OOH<sup>-</sup> or other oxidants at C9, which initiates conversion of these cations to electronically excited-light emitting 9-acridinones [1]. We investigated the above described chemiluminescence in the case of 9-(phenoxycarbonyl)-10-methylacridinium trifluoromethanesulfonates, the several structures of which we recently determined Chemiluminogenic features are also exhibited by the 9-cyano-10-[2,3]. methylacridinium and 9,10-dimethylacridinium cations respectively present as counterpart ions in hydrogen dinitrate and methylsulfate salts, the crystal structures of which were also refined [4,5]. We report herein the crystal structure of the title compound, which was selected for investigations as a potential chemiluminogen. The 9ethyl-10-methylacridinium cation may also be interesting as a model compound in investigations of C-acidic features of organic molecules, since such properties are exhibited by the 9,10-dimethylacridinium cation [6].



In the molecule of the title compound [7],  $C_{16}H_{16}N^+CF_3SO_3^-$ , the central ring adopts a flattened-boat conformation, and the two aromatic rings are oriented at a dihedral angle of 3.94 (2)°. In the crystal structure, weak intermolecular hydrogen bonds link the molecules. There are  $\pi-\pi$  contacts between the aromatic rings and the central ring and one of the aromatic rings [centroid–centroid distances = 3.874 (2), 3.945 (2) and 3.814 (2) Å]. There is also an S—O<sup>...</sup> $\pi$  contact between the central ring and one of the anomatic ring and one of the central ring and one of the anion.

This study was financed by the State Funds for Scientific Research (grant No. N204 123 32/3143, contract No. 3143/H03/2007/32 of the Polish Ministry of Research and Higher Education) for the period 2007–2010. This research was supported by the European Union within the European Social Fund in the framework of the project "InnoDoktorant - Scholarships for PhD students, I edition".

- [1] G. Zomer, M. Jacquemijns, Chemiluminescence in Analytical Chemistry, edited by A. M. Garcia-Campana & W. R. G. Baeyens, New York: Marcel Dekker (2001) 529.
- [2] K. Krzymiński, A. Sikorski, J. Błażejowski, Acta Cryst. E63 (2007) 03972.
- [3] A. Sikorski, A. Niziołek, K. Krzymiński, T. Lis, J. Błażejowski, Acta Cryst. E64 (2008) 0372.
- [4] O.M. Huta, I.O. Patsaj, A. Konitz, J. Meszko, J. Błażejowski, Acta Cryst. C58 (2002) 0295.
- [5] J. Meszko, A. Sikorski, O.M. Huta, A. Konitz, J. Błażejowski, Acta Cryst. C58 (2002) 0669.
- [6] H. Suzuki, Y. Tanaka, J. Org. Chem. 66 (2001) 2227.
- [7] B. Zadykowicz, M. Wera, A. Sikorski, J. Błażejowski, Acta Cyst. E65 (2009) 030.

# BADANIA STRUKTURALNE ODDZIAŁYWAŃ BETA-LAKTOGLOBULINY ZE ZWIĄZKAMI POCHODZENIA NATURALNEGO

### Joanna Loch, Katarzyna Kurpiewska, Krzysztof Lewiński

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

We współczesnej chemii, biotechnologii i medycynie istotne zastosowania mają cząsteczki mogące z wysoką specyficznością i selektywnością wiązać się z wybranymi celami molekularnymi. Obecnie najpopularniejszymi białkami cechującymi się takimi zdolnościami są przeciwciała [1]. Białka te mają jednak bardzo duże rozmiary a proces ich produkcji jest skomplikowany, intensywnie poszukuje się więc innych cząsteczek mogących je zastąpić. Alternatywnie do immunoglobulin próbuje się wykorzystywać białka z rodziny lipokalin [1].

Lipokaliny to grupa niewielkich białek, zawierających w swej strukturze baryłkę beta otoczoną elastycznymi pętlami. Z wykorzystaniem metod inżynierii genetycznej lipokaliny próbuje się modyfikować tak, aby traciły powinowactwo do endogennych ligandów, a z wysoką specyficznością i selektywnością wiązały inne związki bioaktywne [1].

Jednym z białek należących do rodziny lipokalin jest wołowa betalaktoglobulina. Naturalnymi ligandami laktoglobuliny są kwasy tłuszczowe i retinol [2]. Białko to wiąże również szereg innych związków takich jak: sterole, porfiryny, flawonoidy, barwniki oraz leki psychotropowe, przeciwzapalne, antynowotworowe i wiele innych [2-3]. Wiązanie ligandów przez laktoglobulinę uzależnione jest od pH środowiska. Beta-laktoglobulina jest białkiem rozpuszczalnym w wodzie i dobrze tolerowanym przez organizmy większości osób. Jest stabilna w niskim pH i w tych warunkach odporna na trawienie proteinazami [4]. Wszystkie te cechy sprawiają, że laktoglobulina wydaje się być potencjalnym kandydatem na nowe białko transportujące.



**Rysunek 1.** Struktury kompleksów laktoglobuliny z kwasem: (A) laurynowym, (B) mirystynowym, (C) stearynowym i (D) piperyną.

Pomimo wielu badań spektroskopowych potwierdzających oddziaływanie betalaktoglobuliny z ligandami, obecnie znanych i dostępnych jest tylko kilka struktur krystalicznych kompleksów laktoglobulina-ligand. W celu zaprojektowania modyfikacji cząsteczek laktoglobuliny podnoszących specyficzność wiązania wybranych ligandów konieczna jest znajomość reszt aminokwasowych odpowiedzialnych za wiązanie związków różnych typów. Wyselekcjonowanie takich aminokwasów jest możliwe dzięki wyznaczeniu struktur krystalicznych kompleksów białka z różnymi ligandami.

Wyznaczono struktury kompleksów laktoglobuliny z kwasami tłuszczowymi, które naturalnie występują w mleku: laurynowym (2.59 Å), mirystynowym (3.10 Å) i stearynowym (2.30 Å), a także z piperyną (2.10 Å) będącą związkiem wyizolowanym z pieprzu czarnego. Pomiary dyfraktometryczne przeprowadzono na dyfraktometrze Nonius KappaCCD ( $\lambda$ =0.71Å, 55kV, 30mA) oraz na dyfraktometrze SuperNova ( $\lambda$ =1.54Å, 50kV, 1mA). Struktury rozwiązywano metodą podstawienia molekularnego.

Przeprowadzona analiza strukturalna ujawniła, że za oddziaływanie laktoglobuliny z kwasami tłuszczowymi odpowiedzialne są głównie niepolarne reszty aminokwasowe zlokalizowane wewnątrz baryłki beta. Wiązania wodorowe pomiędzy atomami tlenu w cząsteczce kwasu tłuszczowego a polarnymi resztami zlokalizowanymi u wylotu baryłki mogą być tworzone tylko dla cząsteczek kwasów o odpowiedniej długości.

Strukturę beta-laktoglobuliny z piperyną, wyznaczono z rozdzielczością 2.1 Å. Jest to najwyższa rozdzielczość spośród struktur kompleksów laktoglobulina-ligand zdeponowanych w bazie PDB, jest to także pierwsza wyznaczona struktura kompleksu laktoglobuliny ze związkiem pochodzenia roślinnego. Ustalono, że piperyna wiąże się do laktoglobuliny tylko w jednej orientacji a za oddziaływanie z piperyną odpowiedzialne są wyłącznie niepolarne reszty aminokwasowe, co w pełni zgodne jest z danymi literaturowymi [5].

Wyznaczone struktury kompleksów laktoglobulina-ligand potwierdzają, że największą specyficzność wiązania wykazują reszty aminokwasowe zlokalizowane na dnie beta-baryłki, natomiast u wylotu baryłki obserwowana jest mniejsza specyficzność wiązania ligandów.

- [1] A. Skerra, FEBS Journal 275 (2008) 2677-2683
- [2] G. Kontopidis, C. Holt, L. Sawyer J. Dairy Sci. 87 (2004) 785-796
- [3] L. Sawyer, S. Brownlow, I. Polikarpov, Wu S.-Y. J. Dairy Sci. 8 (1998) 65-72
- [4] M.D. Pérez, M. Calvo J. Dairy Sci. 78 (1995) 918-988
- [5] F. Zsila, E. Hazai, L. Sawyer J. Agric. Food Chem. 53 (2005) 10179-10185

# POLIMERY KOORDYNACYJNE TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLANÓW Co<sup>II</sup> Z ALIFATYCZNYMI LIGANDAMI MOSTKUJĄCYMI

## Agnieszka Pladzyk, Katarzyna Baranowska

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

W reakcji tri-*tert*-butoksysilanotiolanu kobaltu(II) z 1,5-diaminapentanem i 1,6-diaminaheksanem otrzymano dwa nowe polimery koordynacyjne  $[Co{SSi(O^{t}Bu)_{3}}_{2}(C_{5}H_{14}N_{2})(CH_{3}OH)]$  <u>1</u> i  $[Co{SSi(O^{t}Bu)_{3}}_{2}(C_{6}H_{16}N_{2})(CH_{3}OH)]$  <u>2</u>. Badania te są kontynuacją wcześniejszych, przeprowadzonych dla innego typu liganda mostkującego 4,4'-bipirydylu [1,2].



	1	2
układ krystalograficzny	jednoskośny	trójskośny
grupa przestrzenna	$P2_{1}/c$	P-1
parametry komórki elementarnej	a = 15.5290(7) b = 9.560 0(5) c = 29.9519(15) $\alpha = 90.00$ $\beta = 109.376(4)$ $\gamma = 90.00$	a = 15.6922(13) b = 17.9585(16) c = 18.5573(17) $\alpha = 88.539(7)$ $\beta = 68.954(8)$ $\gamma = 68.860(8)$
V [Å <sup>3</sup> ]	4194.7(4)	4519.7(7)
Z	1	2



Rys. 1 Fragmenty sieci kompleksu  $[Co{SSi(O'Bu)_3}_2(C_5H_{14}N_2)(CH_3OH)] \underline{1}.$  (na rysunku pominięto grupy 'Bu).

W obu związkach Co<sup>II</sup> jest koordynowany przez dwie reszty tri-*tert*-butoksysilanotiolanowe oraz dwie cząsteczki aminy, które pełnią rolę ligandów mostkujących i na atomach metalu tworzy się centrum koordynacji o rdzeniu CoN<sub>2</sub>S<sub>2</sub>.

Rys. 2 Fragmenty sieci kompleksu  $[Co{SSi(O'Bu)_3}_2(C_6H_{16}N_2)(CH_3OH)] \underline{2}.$  (na rysunku pominięto grupy <sup>*t*</sup>Bu).

W strukturę obu kryształów wbudowuje się dodatkowo cząsteczka rozpuszczalnika MeOH. Cząsteczka diaminy w <u>1</u> i <u>2</u> jest potrójnym donorem wiązań wodorowych N1–H…O<sub>silanotiol</sub>, N1–H…O<sub>rozpuszczalnik</sub> oraz N2–H…O<sub>silanotiol</sub>.

- [1] A. Pladzyk, A. Dołęga, K. Baranowska, 48 Konwersatorium Krystalograficzne Wrocław 29-30 czerwca (2006) materiały zjazdowe A -2, 42.
- [2] A. Pladzyk, K. Baranowska, Z. Anorg. Allg. Chem., (2009) przyjęte do druku.

# KONTAKTY CL<sup>...</sup>H-N W STRUKTURACH ZBADANYCH KRYSZTAŁÓW ARYLOPIPERAZYN TYPU "LONG CHAIN"

## Małgorzata Szczesio<sup>1</sup>, Marek L. Główka<sup>1</sup>, Wiesława Lewgowd<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź <sup>2</sup> Zakład Farmacji Szpitalnej, Uniwersytet Medyczny, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź

Serotonina (5-hydroksytryptamina, 5-HT) jest aminą biogenną biorącą udział w regulacji fizjologicznych funkcji organizmu, zarówno ośrodkowych jak i obwodowych. Należą do nich stany emocjonalne, uczenie, pamięć, sen, termoregulacja, ból, zachowania seksualne, łaknienie, aktywność motoryczna i rytmy biologiczne, a także regulacja napięcia mięśni gładkich [1,2,3]. Zaburzenia poziomu serotoniny w OUN ogrywają rolę w powstawaniu zmian patologicznych leżących u podłoża lęku, depresji, psychozy, chorób neurodegeneracyjnych, migreny, wymiotów i alkoholizmu.

Wysokim powinowactwem do receptorów serotoninowych, głównie do typu 5-HT<sub>1A</sub> i 5-HT<sub>2A</sub> oraz, jak wykazano ostatnio 5-HT<sub>7</sub>, cechują się tak zwane "long-chain arylopiperazines" (LCAPs), jedna z najintensywniej badanych grup ligandów [4,5]. U podstaw tak dużego zainteresowania leży możliwość ich praktycznego zastosowania klinicznego w leczeniu psychoz, stanów neurodegeneracyjnych, niepokoju i depresji.

Określono struktury kilku nowych arylopiperazynowych pochodnych pirymido[5,4-c]chinolin-4(3*H*)-onów, ligandów receptora 5-HT<sub>1A</sub> i 5-HT<sub>2A</sub>.



W analizowanych strukturach pierścień piperazynowy wykazuje charakterystyczne (najbliższe) kontakty z anionem chlorkowym. Analiza tych kontaktów może wskazać grupy biorące udział w wiązaniu się z receptorem, tym bardziej że zbadane związki występowały w postaci monochlorowodorków z protonowanym azotem N(41), a więc w formie dominującej w środowisku fizjologicznym.

### Praca finansowana z Grantu nr NN405165633

### Literatura

# [1] G. K. Aghajanian, E. Sandsre-Bush: "Serotonin" Neuropsychopharmacology: The fifth generation of progress, Chapter 2, http://www.acnp.org/Docs/G5/CH2\_15-34.pdf

- [2] P.B.Hedlund, J.G. Sutcliffe; Trends Pharmacol. Sci. 25 (2004) 481.
- [3] A. Stańczak, W. Lewgowd, W. Pakulska; Pharmazie 53 (1998) 156.
- [4] M. L. Lopez-Rodriguez, E. Porras, M. J. Morcillo, B. Benhamu, L. J. Soto, J. L. Lavandera, J. A. Ramos, M. Olivella, M. Campillo, L. Pardo, J. Med. Chem. 46, 5638 (2003)
- [5] R. Perrone, F. Berardi, N. A. Colabufo, E. Lacivita, M. Leopoldo, V. Tortorella, J. Med. Chem. 46, 646 (2003)

# PRZEBIEG WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWEJ REAKCJI FOTOCHEMICZNEJ W KRYSZTALE W ŚWIETLE WYSTĘPUJĄCYCH ZMIAN STRUKTURALNYCH

### Julia Bakowicz, Ilona Turowska-Tyrk

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

Przedmiotem naszych badań są reakcje fotochemiczne zachodzące w kryształach. Za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej monitorujemy zmiany strukturalne zachodzące w kryształach w wyniku działania promieniowania UV/Vis. W szczególności badamy zmiany geometryczne w centrum reakcji oraz zmiany położenia całych cząsteczek i ich fragmentów.

Jednym z monitorowanych przez nas typów wewnątrzcząsteczkowych reakcji fotochemicznych jest reakcja fotocyklizacji Yanga [1-4]:



Fotocyklizacja Yanga

Plakat zawierał będzie wyniki badań powyższej reakcji, w szczególności dotyczące monitorowania zmian strukturalnych, w kryształach związku (I) oraz jego mieszaniny racemicznej - związku (II).

(I) Układ krystalograficzny: Rombowy Grupa przestrzenna:  $P2_12_12_1$ Stałe sieciowe: a = 9.375 (2) Å b = 10.734 (3) Å c = 29.950 (6) Å (II) Układ krystalograficzny: Rombowy Grupa przestrzenna:  $Pna2_1$ Stałe sieciowe: a = 22.093 (4) Å b = 9.3747 (19) Å c = 28.939 (6) Å



Reakcja fotocyklizacji Yanga w kryształach badanych związków powoduje zmianę parametrów komórki elementarnej.



Rys. 1. Zmiana objętości komórki elementarnej wraz z postępem reakcji dla związku (I) (dane pochodzą z dwóch kryształów). Wyznaczone zostały struktury krystaliczne odpowiadające punktom prezentowanym na w/w wykresie.



Rys. 2. Struktura mieszana kryształu (I) zawierającego 28.6% produktu (poziom prawdopodobieństwa 10%).

Struktury kryształów badanych związków, zawierające w różnych proporcjach cząsteczki substratu i produktu, różnią się między sobą w sposób istotny statystycznie. Wraz z czasem działania promieniowania UV/Vis na kryształ zmieniają się parametry wewnątrz- oraz międzycząsteczkowe.

W strukturze krystalicznej związku (II) występują dwie cząsteczki w niezależnej części komórki elementarnej. Reakcja fotocyklizacji Yanga zachodzi w obu cząsteczkach z różną szybkością.



Rys. 3. Zmiana zawartości procentowej cząsteczek produktu związku (II) A i B wraz z czasem działania promieniowania UV/Vis na kryształ.

Autorki dziękują Panu Prof. dr hab. inż. J. Skarżewskiemu za syntezę badanych związków.

- [1] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, J. R. Scheffer, S. Chen, Acta Cryst., B62 (2006) 128.
- [2] I. Turowska-Tyrk, I. Łabęcka, J. R. Scheffer, W. Xia, Pol. J. Chem., 81 (2007) 813.
- [3] I. Turowska-Tyrk, J. Bąkowicz, J. R. Scheffer, Acta Cryst., B63 (2007) 933.
- [4] E. Trzop, I. Turowska-Tyrk, Acta Cryst., B64 (2008) 375.

# NEW MACROCYCLIC COMPLEXES OF COPPER AND NICKEL TOWARDS THE NATURE OF MECHANICAL BOND

# <u>Radosław Kamiński</u><sup>a,b</sup>, Bohdan Korybut-Daszkiewicz<sup>c</sup>, Sławomir Domagała<sup>b</sup>, Krzysztof Woźniak<sup>b</sup>, Renata Bilewicz<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 under way.

Here we report the structural and experimental charge density (Figure 1) analyses of new model mono- and bis- and tris-macrocyclic copper and nickel complexes, which may be potentially applied in synthesis of molecular machines and crystal engineering.



Figure 1

### References

- [1] B. Korybut-Daszkiewicz, A. Więckowska, R. Bilewicz, S. Domagała, K. Woźniak, Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 1668.
- [2] M. Galińska, B. Korybut-Daszkiewicz, U. E. Wawrzyniak, R. Bilewicz, P. Śledź, R. Kamiński, P.Dominiak, K. Woźniak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 14, 2295.
# RÓŻNICE W ROZKŁADACH GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ FENOTIAZYN I FENOKSAZYN – EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE BADANIE GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ

### Maura Malińska, Jacek Nowacki, Krzysztof Woźniak

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

N-fenylofenotiazyny i N-fenylofenoksazyny należą do grupy związków, w których można wyróżnić cześć akceptorową i donorową połączone pojedynczym wiązaniem. Związki te wykazują ciekawe właściwości spektroskopowe, jednakże absorpcja pochodnych fenoksazyny jest różna od absorpcji pochodnych fenotiazyny. W widmach UV-VIS pochodnych fenoksazyny widoczne jest dodatkowe pasmo charge transfer [1, 2]. Wystąpienie tego pasmo można wyjaśnić na podstawie analizy trzech parametrów konformacyjnych: wypłaszczenia jednostki donora, hybrydyzacji atomu azotu i kąta torsyjnego pomiędzy jednostką donora i akceptora.



Rentgenowski pomiar wysokokątowy oraz udokładnienie multipolowe eksperymentalnie wyznaczonej gęstości elektronowej w cząsteczce PAS i PAO umożliwiło wyznaczenie parametrów gęstości elektronowej w punktach krytycznych wiązań. Integracja ładunku w formalnej jednostce donora i akceptora doprowadziła do wyniku, w którym. ładunek akceptora wynosi 0.340, a donora -0.332 dla PAS oraz ładunek akceptora 0.361 oraz donora -0.360 dla PAO. Spowodowane jest to efektem indukcyjnym.

#### Literatura

- [1] P.Borowicz, J. Herbich, A. Kapturkiewicz, R. Anulewicz-Ostrowska, J. Nowacki, G. Grampp, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2** (2000) 4275-4280
- [2] P Borowicz, J. Herbich, A. Kapturkiewicz, M. Opallo, J. Nowacki, *Chemical Physics*, 249 (1999) 49-62

## EXPERIMENTAL CHARGE DENSITY STUDY OF PARACETAMOL WITH DISORDERED METHYL GROUP

# J. M. Bak<sup>1</sup>, P. M. Dominiak<sup>1</sup>, K. Woźniak<sup>1</sup>

# <sup>1</sup>Department of Chemistry, University of Warsaw, POLAND

For the current work high resolution X-ray measurement of paracetamol crystals was performed and different approaches to refine experimental electron density of a molecule with disordered methyl group are tested. We analyze the correctness of models in which the methyl group is represented by density built from pseudoatoms taken from the University at Buffalo Pseudoatom Databank – UBDB [1,2] or the Invariom database [3,4] and multipolar parameters for the remaining atoms are obtained from free refinement. By comparison of the free multipolar refinements with aspherical atom model (AAM) refinements utilizing both theoretical databases, and with theoretical periodic calculations, we show the limitations of the above models and their influence on electron density properties, electrostatic potential, electrostatic energies of interactions, dipole moment and anisotropic displacement parameters. Additionally, aspherical atom model (AAM) refinements with the parameters from the Invariom or UBDB databases and theoretical periodic calculations are compared to each other, the electron density distribution and anisotropic displacement parameters, in particular. Although, both theoretical databases are very similar, there seem to be certain differences between them which should be discussed in detail before both databases are widely used to solve different scientific problems.



Figure 1. Electrostatic potential ( $eÅ^{-1}$ ) mapped on rho iso-surface at  $\rho = 0.0067 eÅ^{-3}$  obtained from multipolar parameters: (a) theoretical periodic calculations model; (b) experimental model with methyl group density built from the pseudoatoms from UBDB (M\_UB\_{KRMM}); (c) experimental model with methyl group density built from the pseudoatoms from Invariom database (M\_IM\_{KRMM}); (d) experimental model with constreined  $\kappa$ ' parameters (M<sub>KRMM</sub>); (e) AAM\_UB; (f) AAM\_IM.

#### References

- [1] Volkov, A., Li, X., Koritsanszky, T. S., Coppens, P., J.Phys. Chem. A, 2004, 108, 4283-4300
- [2] Dominiak, P. M., Volkov, A., Li, X., Messerschmidt, M., Coppens, P., J. Chem. Theory Comput., 2007, **3**, 232-247.
- [3] Dittrich, B., Koritsánszky, T., Luger, P., Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 2718–2721.
- [4] Dittrich, B., Hübschle, C. B., Luger, P., Spackman, M. A., Acta Cryst., 2006 D62, 1325–1335

# DWA KOMPLEKSY CYNKU O ODMIENNEJ BUDOWIE I STRUKTURZE KRYSTALICZNEJ OTRZYMANE PODCZAS JEDNEJ SYNTEZY

### Katarzyna Majcher, Katarzyna Baranowska, Jarosław Chojnacki, Anna Dołęga\*

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej ul. G. Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk, \*e-mail: ania@chem.pg.gda.pl

Celem prowadzonych badań jest otrzymanie kompleksu cynku, wykazującego aktywność katalityczną w reakcji odwodornienia alkoholi I i II-rzędowych. Reakcja ta katalizowana jest w naturze przez dehydrogenazę alkoholową, enzym zawierający jon cynku w w centrum aktywnym [1].

W wyniku reakcji octanu cynku z tri-*tert*-butoksysilanotiolem i 2-izopropyloimidazolem w obecności trietyloaminy w roztworze wodnym otrzymano dwa związki kompleksowe cynku:  $[Zn{SSi(OBu^{t})_{3}}_{2}(C_{6}H_{10}N_{2})] \cdot H_{2}O$  **1** oraz  $[Zn{SSi(OBu^{t})_{3}}_{2}(C_{6}H_{10}N_{2})]$  **2** (Rys. 1). Strukturę tych kompleksów określono po ich rekrystalizacji z układu rozpuszczalników acetonitryl:woda (100:1). Stwierdzono, iż kryształy związku **1** zbudowane są z cząsteczek kompleksu, powiązanych wiązaniami wodorowymi z solwatującymi cząsteczkami wody w nieskończone łańcuchy (Rys. 2a). W kryształach związku **2** obecne są heksamery, w których cząsteczki kompleksu tworzą między sobą międzycząsteczkowe wiązania wodorowe NH···S (Rys. 2b).

Dane krystalograficzne obu struktur zamieszczono w Tabeli 1.

Symbol związku	1	2
Wzór	$ZnS_2N_2O_8Si_2C_{30}H_{68}$	$ZnS_{2}N_{2}O_{6}Si_{2}C_{30}H_{64}$
Wymiary kryształu [mm]	0,38×0,27×0,18	0,25×0,15×0,13
Układ krystalograficzny	jednoskośny	heksagonalny
Grupa przestrzenna	$P2_{1}/c$	R3 (z kreską 🕲)
Parametry komórki elementarnej		
a [Å]	14,2837(14)	24,6242(8)
b [Å]	18,7493(13)	24,6242(8)
c [Å]	17,8861(14)	36,1402(16)
α [°]	90	90
β [°]	109,865(10)	120
γ [°]	90	90
objętość [Å <sup>3</sup> ]	4505,0(6)	18977,8(12)
Z	4	18
Promieniowanie (λ [Å])	Mo (0,71073)	Mo (0,71073)
Temperatura pomiaru [K]	120(2)	120(2)
Refleksy zmierzone/niezależne	17926 / 8383	14035 / 7849
Dane/więzy/parametry	8383 / 0 / 452	7849 / 15 / 448
Wskaźnik. rozbieżności R	R1 = 0,0910,	R1 = 0,0786,
[I>2sigma(I)]	wR2 = 0,3027	wR2 = 0,1171
Resztkowa gęstość elektronowa. [e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup> ]	1,019 / -0,691	1,059 / -0,856

Tabela 1. Dane pomiarowe oraz wyniki udokładniania struktury związków 1 i 2



Rys 1. Schematyczne wzory strukturalne związków kompleksowych [Zn{SSi(OBu')\_3}\_2(C\_6H\_{10}N\_2)]·H\_2O 1 oraz [Zn{SSi(OBu')\_3}\_2(C\_6H\_{10}N\_2)] 2



Rys 2. Oddziaływania międzycząsteczkowe w kryształach związków 1 i 2 (wiązania wodorowe NH···S zaznaczono grubszą linią przerywaną, kontakty CH···O zaznaczono cienką linią przerywaną): a) [Zn{SSi(OBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O 1, b) [Zn{SSi(OBu<sup>t</sup>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>)] 2.

### Anna Dołęga dziękuje MNiSW za finansowanie badań - grant N N204 274835 oraz mgr inż. Antoniemu Konitzowi za pomoc.

#### Literatura

[1] A. Dołęga, K. Baranowska, A. Herman, J. Stangret, D. Gudat, A. Konitz, M. Śmiechowski, S. Godlewska, **2009**, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press

# TOWARDS THE BEST MODEL FOR HYDROGEN ATOMS IN EXPERIMENTAL CHARGE DENSITY REFINEMENT

### Anna A. Hoser, Paulina M. Dominiak, Krzysztof Woźniak

Chemistry Department, Warsaw University, 02-093 Warszawa, Pasteura 1, Poland

Different treatments of hydrogen atoms in experimental charge density studies and their consequences are discussed. Geometry and topological parameters obtained after applying four different models of H-atoms in multipolar refinement on the high resolution X-ray data only were compared with the results obtained for the referential joint high resolution X-ray/neutron refinement. The geometry and topological critical point and integrated parameters the closest to the referential ones were obtained after a mixed refinement (high-order refinement of heavy atoms, low angle refinement of hydrogen atoms and elongation of the X-H distance to the average neutron bond lengths) supplemented by an estimation of anisotropic thermal motion of H-atoms using the SHADE program. Such a procedure works very well even for the strong hydrogen bonds. The worst fit to the reference results for both critical point and integrated parameters was obtained when *only* the standardisation to the average neutron X-H distances was applied. Also the heavy atom parameters are systematically influenced by the hydrogen atom modeling.

In order to compare topological and integrated properties calculated for hydrogen and even non-hydrogen atoms in multipolar refinement when there is no neutron data, the same treatment of hydrogen atoms (ideally the mixed refinement + SHADE) should be applied.

# WPŁYW MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZY GRUPAMI NITROWYMI NA NIELINOWE WŁASNOŚCI OPTYCZNE 1,3-DINITROBENZENU

#### Grażyna Wójcik, Izabela Mossakowska, Robert Zaleśny i Wojciech Bartkowiak

### Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław; e-mail: grazyna.m.wojcik@pwr.wroc.pl

Badania wielotemperaturowe (100K - 300K) struktury krystalicznej 3dinitrobenzenu oraz analiza anizotropowych parametrów wychyleń w ramach przybliżenia ciała stałego pokazały, że drgania poza płaszczyznowe (tzw. torsyjne) grup nitrowych są drganiami dominującymi w krysztale i powodują silną anizotropię rozszerzalności termicznej. Największa rozszerzalność odpowiada kierunkowi wychyleń atomów tlenu, czyli osi krystalograficznej *c*. Liczne krótkie odległości między atomami tlenu w tym kierunku (3.0 - 3.2 Å) wskazują na międzycząsteczkowe oddziaływania O...O w kierunku osi krystalograficznej *c*, która jest osią polarną (grupa przestrzenna *Pna*2<sub>1</sub>).<sup>1</sup>

Obliczenia kwantowo-chemiczne molekularnej hiperpolaryzowalności  $\beta$  oraz jej udziału elektronowego i wibracyjnego, wykonane na różnych poziomach teorii, wskazują, że drgania torsyjne grup nitrowych mają dominujący udział w wibracyjnej części  $\beta$  i, że część wibracyjna jest wyraźnie większa od elektronowej.<sup>2</sup>

Drgania torsyjne grup nitrowych odpowiadają częstości ok. 60 cm<sup>-1</sup>, a więc są aktywne w obszarze drgań sieciowych i są obserwowane w widmach w dalekiej podczerwieni oraz widmach Ramana.<sup>3</sup> Sugeruje to silne sprzężenie między kooperatywnymi drganiami torsyjnymi grup nitrowych wzdłuż osi krystalograficznej *c* oraz nieliniową podatnością kryształu dinitrobenzenu. Obliczone poprawki na mechaniczny i elektryczny anharmonizm dla wibracyjnej części molekularnej hiperpolaryzowalności są większe niż części harmoniczne i odpowiadają kierunkowi największej rozszerzalności termicznej w kryształe.<sup>2</sup> A zatem anharmonizm molekularny powoduje anharmonizm oddziaływań w krysztale a oddziaływania grup nitrowych są najistotniejszymi oddziaływaniami w tym krysztale.

#### Literatura

[1] G. Wójcik, I. Mossakowska, J. Holband, W. Bartkowiak, Acta Cryst. B58 (2002), 998.

- [2] R. Zaleśny, G. Wójcik, I. Mossakowska, W. Bartkowiak, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, J. Mol. Struct. THEOCHEM, 2009.
- [3] G. N. Andreev, B. Schrader, H. Takahashi, D. Bougeard, I. J. Juchnovski, Can. J. Spectrocopy, 29 (1984) 39.

# SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE NOWYCH ZWIĄZKÓW FOSFOROORGANICZNYCH O POTENCJALNYM ZASTOSOWANIU W ASYMETRYCZNEJ KATALIZIE

### Monika Cieślikiewicz<sup>a,b</sup>, Isabelle Gillaizeau<sup>a</sup> i Krzysztof Lewiński<sup>b</sup>

 (a) Institute de Chimie Organique et Analytique, UMR 6005, Université d'Orléans, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2,Francja
 (b)Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. R. Ingardena 3, 30-060, Kraków

Zagadnienie asymetrycznej katalizy stanowi przedmiot badań naukowców od przeszło 30 lat [1]. Założeniem asymetrycznych reakcji katalitycznych jest przekształcanie niechiralnych substratów w czynne optycznie produkty z jak najwyższą czystością enancjomeryczną. Pośród ligandów, które budują kompleksy katalityczne z jonami metali ciężkich, najważniejszą rolę pełnią związki fosforoorganiczne, m.in. wykazujący chiralność aksjalną 2,2'-bis(difenylfosfino)-1,1'-binaftyl BINAP [2], oraz bis[(2-metoksyfenylo)fenylofosfino]etan DiPAMP [3].

Celem prowadzonych badań było zaprojektowanie, zsyntezowanie i wyznaczenie struktury nowych związków fosforoorganicznych o potencjalnym zastosowaniu w asymetrycznej katalizie. Oryginalnie opracowana ścieżka syntetyczna składała się z trzech etapów, wyjściowy substrat stanowiły komercyjnie dostępne laktamy o różnej długości łańcucha. Po zablokowaniu atomu azotu odpowiednią grupą protekcyjną, syntezowano kluczowe produkty przejściowe fosforanu winylu [4], które



Schemat 1 Ścieżka syntezy nowych związków fosforoorganicznych

wykorzystywano do reakcji sprzęgania krzyżowego (*cross-coupling*) [5] z fosfinami i fosfolanami. Wszystkie produkty oczyszczono metodą kolumnowej chromatografii cieczowej, scharakteryzowano metodami spektroskopowymi (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR,

<sup>31</sup>P NMR, IR, MS). Dla związków: **1** boronowego kompleksu (1-*tert*– butyloksykarbonylo-1-N-azacyklohept-2-eno)-2-P-fenylo-*o*-anizolylo-fosfiny (**MC89**) i **2** tlenku (1-metoksykarbonylo-1-N-azacyklohept-2-eno)-2- $\lambda_5$ -2',5'-(*S*,*S*)difenylofosfolanu (**MC66**) przeprowadzono krystalizację w celu otrzymania monokryształów do dalszej analizy strukturalnej.

Badania strukturalne wykonane zostały techniką dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Pomiary przeprowadzono na dyfraktometrze Nonius KappaCCD ( $\lambda$ = 0.7107 Å, 55 kV, 30 mA) w 100K i temperaturze pokojowej. Struktury rozwiązano metodami bezpośrednimi i udokładniono metodą najmniejszych kwadratów w całym zakresie F<sup>2</sup>. Otrzymane wyniki potwierdziły oczekiwaną budowę cząsteczek oraz umożliwiły określenie chiralności centrów asymetrycznych na atomach fosforu i atomach węgla. Dogłębnie przeanalizowano otrzymane struktury krystaliczne pod kątem oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych, jak również otoczenie steryczne chiralnych atomów w celu dobrania odpowiedniego atomu ciężkiego do kompleksacji.



Rysunek 1 Struktury chiralnych związków fosforoorganicznych: 1 (MC89) i 2 (MC66)

#### Literatura

- (a) H.U. Blaser, E. Schmidt Asymmetric Catalysis on Industrial Scale, Wiley-VCH, Weiheim, 2004.
  (b) M. Breuer, K. Ditrich, T. Habicher, B. Hauer, M. Kebeler, R. Stümer, T. Zelinsky Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 788. (c) J. M. Hawkins, T. J. N. Watson Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 3224.
- [2] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori J. Am. Chem. Soc., 1980, 102 (27), 7932-7934
- [3] (a) W.S. Knowles, J.M. Sabacky *Chem. Commun.* 1968, 1445, (b) B.D. Vineyard, W.S. Knowles, M.J. Sabacky, G.L. Bachman, and D.J. Weinkauff *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99(18), 5946
- [4] (a) D. Mousset, I. Gillaizeau, P. Bouyssou, G. Coudert J. Org. Chem. 2006, 71, 5993. (b) E. Claveau, I. Gillaizeau, J. Blu, A. Bruel, G. Coudert J. Org. Chem 2007, 72, 4832. (c) B. Cottineau, I. Gillaizeau, J. Farard, M.-L. Auclair, G. Coudert Synlett 2007, 1925.
- [5] D. Julienne, J.-F. Lohier, O. Delacroix, and A.-C. Gaumont J. Org. Chem. 2007, 72(6), 2247-2250.

## SYNTEZA I STRUKTURA BIHETEROAROMATYCZNYCH POCHODNYCH 5,5'-BI-1,2,4-TRIAZYNY

### <u>Waldemar Wysocki</u><sup>1</sup>, Grzegorz Gołaszewski<sup>1</sup>, Danuta Branowska<sup>1</sup>, Andrzej Rykowski<sup>1</sup>, Zbigniew Karczmarzyk<sup>1</sup>, Zofia Urbańczyk-Lipkowska<sup>2</sup> i Przemysław Kalicki<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3-go Maja 54, 08-110 Siedlce <sup>2</sup>Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 02-093 Warszawa

Biheteroaromatyczne pochodne 5,5'-bi-1,2,4-triazyny są strukturalnymi analogami układów biheteroaromatycznych 2,2'-bipirydyny, które są stosowane jako czynniki ekstrahujące do rozdziału odpadów nuklearnych La(III) od Ac(III) [1]. W prezentowanym komunikacie przedstawiamy syntezę i struktury krystaliczne dwóch nowych dipodstawionych analogów 5,5'-bi-1,2,4-triazyny: 6,6'-di(furan-2-ylo)-3,3'-di-*N*,*N*-dimetyloamino-5,5'-bi-1,2,4-triazyny (1) i 6,6'-di(tiofen-2-ylo)-3,3'-di-*N*,*N*-dimetyloamino-5,5'-bi-1,2,4-triazyny (2). Związki (1) i (2) otrzymano w wyniku podwójnej reakcji sprzęgania 6,6'-dibromo-3,3'-di-*N*,*N*-dimetyloamino-5,5'-bi-1,2,4-triazyny odpowiednio z 2-tri-*n*-butylocynofuranem i 2-tri-*n*-butylocynotiofenem [2].



 $\begin{array}{l} \underline{Dane\ krystalograficzne\ (1):\ C_{18}H_{18}N_8O_2,\ M_r=378.40,\ układ\ jednoskośny,\ C2/c,\ a=15.5681(8), \\ b=8.6819(4),\ c=13.2415(6)\ \text{\AA},\ \beta=98.114(4)^\circ,\ V=1771.81(15)\ \text{\AA}^3,\ Z=4,\ D_x=1.419\ gcm^{-3},\ \mu=0.818\ mm^{-1},\ CuK\alpha,\ \lambda=1.54178\ \text{\AA},\ T=150(2)\ K,\ R=0.0479\ dla\ 1421\ refleksów. \end{array}$ 

#### Literatura

[1] M. R. S. Foreman, H. J. Hudson, J. Drew, C. Hill, C. Madic, *Dalton Trans.*, 13, (2006) 1645.

[2] G. Gołaszewski, Praca Magisterska, (2009).

# ANALIZA ODDZIAŁYWAŃ MIĘDZYCZĄSTECZKOWYCH W KRYSZTALE KWASU ACETYLOHYDROKSAMOWEGO

### Marta Lenkiewicz, Zdzisław Daszkiewicz, Maciej Bujak i Krzysztof Ejsmont

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

Kwasy hydroksamowe należą do związków chemicznych aktywnych biologicznie stosowanych w medycynie. W leczeniu zakażeń układu moczowego, oprócz antybiotyków, stosuje się kwas acetohydroksamowy, CH<sub>3</sub>CONHOH (AH) [1]. AH wykazuje tautomerię amidowo-imidową polegajacą na wędrówce protonu między grupą –NH i –OH.



Izomeria Z(cis) - E(trans) AH wynika z rotacji wokół wiaząnia C–N. W fazie gazowej stabilność obu form tego kwasu jest porównywalna, a ich wzajemna konwersja nie przekracza progu energii 25 kcal/mol [2].

Dane źródłowe podają jedynie informacje na temat struktury krystalicznej hydratu AH [3]. Niniejsza prezentacja przedstawia strukturę molekularną i krystaliczną AH wyznaczoną metodą dyfraktometrii rentgenowskiej monokryształów.



W fazie krystalicznej cząsteczki AH występują w formie tautomerycznej (I). Silne wiązania wodorowe typu: O–H...O i N–H...O mają wyraźny wpływ na sposób upakowania cząsteczek.

#### Literatura

- [1] Soriano F., Ponte C., Santamaria M., Fernandez-Roblas R., Eur. Urol. 13 (1987) 271.
- [2] Mora-Diez N., Senent M. L., Garcia B., Chem. Phys. 324 (2006) 350.
- [3] Bracher B. H., Small R. W. H., Acta Cryst. B26 (1970) 1705.

# BADANIA STRUKTURALNE PARAPODSTAWIONYCH ESTRÓW AZOBENZENU

### <u>Magdalena Kołaczyńska, Marzena Nowak</u>, Andrzej Domański, Maciej Bujak i Krzysztof Ejsmont

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

Aromatyczne azozwiązki (diarylodiazeny) są otrzymywane poprzez redukcję aromatycznych związków nitrowych, jak również w wyniku reakcji soli diazoniowych lub nitrozoarenów z odpowiednimi związkami aromatycznymi. Diarylodiazeny występują zwykle w termodynamicznie trwalszej formie *E*. Izomeryzacja do formy *Z* może być wywołana fotochemicznie lub termicznie. Parapodstawione azobenzeny zawierające w swej strukturze długie łańcuchy alkilowe znalazły zastosowanie jako prętowe ciekłe kryształy. Grupy alkilowe mogą być połączone z pierścieniem aromatycznym poprzez inne grupy funkcyjne [1].

Prezentowane struktury 4,4'-bis(metoksykarbonylo)- i 4,4'-bis(etoksykarbonylo)azobenzenów są pierwszymi w literaturze przedmiotu, w których grupy alkilowe łączą się ze szkieletem azobenzenu poprzez grupę estrową.



$$R = -CH_3$$
 (I),  $-C_2H_5$  (II)

(I) Krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P  $\overline{1}$ , Z = 2. Parametry komórki elementralnej: a = 3.8146(8) Å, b = 11.2571(18) Å, c = 16.904(3)Å,  $\alpha = 72.456(16)^{\circ}$ ,  $\beta = 85.030(18)^{\circ}$ ,  $\gamma = 84.468(16)^{\circ}$ . (II) Krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ , Z = 2. Parametry komórki elementarnej: a = 14.7061(11) Å, b = 4.5005(4) Å, c = 11.5889(8) Å,  $\beta = 95.033(6)^{\circ}$ .



#### Literatura

[1] Buncel, E., Cox, R. B. *The chemistry of the hydrazo, azo and azoxy groups*, part 2, edited by S. Patai. Wiley & Sons 1997.

# ANALIZA STRUKTURALNA PODSTAWIONYCH BENZOTRIAZOLI

### Jarosław Janik, Adam Niemira, Janusz B. Kyzioł, Jacek Zaleski, Maciej Bujak i Krzysztof Ejsmont

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

Benzotriazole należą do aromatycznych azoli. Związki te i ich pochodne pełnią ważną rolę w ochronie przed korozją. Są stosowane w przemyśle chemicznym między innymi jako dodatki do środków chłodzących, czy płynów hydraulicznych [1]. Znajdują również zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym. Ich pochodne są używane jako inhibitory protisty *Acanthamoeba castellanii* [2].

Przedstawiona zostanie analiza cech strukturalnych dwóch produktów podstawienia benzotriazolu grupą acylową (I) *N*-acylo-(1*H*-1,2,3-benzotriazol-1-yl) i nitrową (II) *N*-nitro-(1*H*-1,2,3-benzotriazol-1-yl).



(I) Krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ , Z = 4. Parametry komórki elementralnej: a = 9.3371(3) Å, b = 4.9205(2) Å, c = 16.8258(5) Å,  $\beta = 95.276(3)^{\circ}$ . (II) Krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej *Pna2*<sub>1</sub>, Z = 4. Parametry komórki elementarnej: a = 7.7998(2) Å, b = 5.7350(1) Å, c = 15.2710(4) Å.

Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów ustalono, iż w obu strukturach krystalicznych obecne są słabe wiązania wodorowe typu C–H···O, tworzące w (I) dimery, podczas gdy w (II) łączą cząsteczki w łańcuchy rozciągające się wzdłuż kierunku [001].

#### Literatura

- [1] Pillard D., Cornell J. S., Dufresne D. L., Hernandez M. T., Water Res., 35 (2001) 557
- [2] Kopanka K., Najda A., Zebrowska J., Chomicz L., Myjak P., Bretner M., *Bioorg. Med. Chem.*, **12** (2004) 2617.

## KOMPLEKSY RENU(IV) JAKO POTENCJALNE MATERIAŁY MAGNETYCZNE

### Andrzej Kochel

#### Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot Curie 14

Kompleksy renu(IV) są interesujące ze względu na swoje właściwości magnetyczne. Otrzymano serię kompleksów typy  $\text{ReCl}_4L_2$  oraz  $[\text{ReCl}_5]^-[L]^+$  (L- aminy aromatyczne pochodne pirydyny, chinoliny, 4,8-quinoliny). W pomiarach magnetycznych wymienionych wyżej związków obserwuje się pojawienie temperatury Néel'a . Najciekawsze są kompleksy typu  $\text{ReCl}_4L_2$ , które wykazują się dużą trwałością oraz mogą stanowić materiał wyjściowy do otrzymywania nowych bimetalicznych połączeń.



Rys 1. Struktura krystaliczna (2-methyl-pyH)[ReCl<sub>5</sub>(py)] 4,4'-bipyridyl Elipsoidy termiczne narysowano z 50% prawdopodobieństwem.

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego Nr N N204 016735.

# SYNTEZA I STRUKTURA POCHODNYCH UKŁADU PIRAZOLO[4,3- *e*]TETRAZOLO[4,5-*b*][1,2,4]TRIAZYNY

### Zbigniew Karczmarzyk<sup>1</sup>, Mariusz Mojzych<sup>1</sup>, Natalia Żaczek<sup>1</sup> i Zofia Urbańczyk-Lipkowska<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce <sup>2</sup> Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Pochodne 1,2,4-triazyny skondensowane z pierścieniem pirazolu i tetrazolu wykazują interesujące właściwości biologiczne, w tym aktywność antynowotworową i przeciwgrzybiczą. W prezentowanym komunikacie przedstawiamy syntezę oraz wyniki badań strukturalnych 5,7-dimetylo-5*H*-pirazolo[4,3-*e*]tetrazolo[4,5-*b*][1,2,4]triazyny (**1**) i 5-benzylo-7-metylo-5*H*-pirazolo[4,3-*e*][4,5-*b*][1,2,4]triazyny (**2**) jako kontynuację badań nad nowymi skondensowanymi pochodnymi 1,2,4-triazyny [1, 2].



Analiza spektralna związków (1) i (2) (<sup>1</sup>H NMR) wykazała istnienie równowagi tautomerycznej pomiędzy formą azydkową (a), a jedną z form trócyklicznych [liniową (b) lub angularną (c)] w roztworze tych związków. Analiza rentgenowska pokazała, że forma liniowa (b) występuje w fazie krystalicznej. Równowagę tautomeryczną w fazie gazowej oraz w roztworze zbadano metodami teoretycznymi chemii kwantowej (ab initio, RHF SCF 6-31G\*\*).

Dane krystalograficzne (1): C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>N<sub>8</sub>,  $M_r = 190.19$ , układ rombowy, *Pbnm*, a = 6.3290(4), b = 9.5469(5), c = 13.9350(7) Å, V = 841.99(8) Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $D_x = 1.500$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.916$  mm<sup>-1</sup>, CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1.54178$  Å, T = 293 K, R = 0.0621 dla 886 refleksów.

Dane krystalograficzne (**2**): C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>8</sub>,  $M_r = 266.28$ , układ jednoskośny,  $P2_1/c$ , a = 10.5299(5), b = 11.4464(5), c = 21.2944(10) Å,  $\beta = 95.381(5)^\circ$ , V = 2555.3(2) Å<sup>3</sup>, Z = 8,  $D_x = 1.384$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.773$  mm<sup>-1</sup>, MoK $\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å, T = 293 K, R = 0.0417 dla 4564 refleksów.

#### Literatura

[1] M. Mojzych, Z. Karczmarzyk, A. Rykowski, J. Chem. Cryst., 35 (2005) 151.

[2] Z. Karczmarzyk, M. Mojzych, A. Rykowski, J. Mol. Struct., 829 (2007) 22.

# **BADANIA STRUKTURALNE HETROMETALICZNYCH** KOMPLEKSÓW ALKOKSYLOWYCH

### Lucjan Jerzykiewicz, Józef Utko i Piotr Sobota

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

W niniejszym komunikacie omówiona zostanie rola ligandów alkosylowych (np.  $CH_3OCH_2CH_2O^2 = L$ ) w tworzeniu się następujących oksokompleksów:

$$- Ca_4 Ti_2(\mu_6 - O)(\mu_3, \eta^2 - L)_8(\eta - L)_2 Cl_4 ] (1)$$

 $- [Ca_4Zr_2(\mu_6-O)(\mu-Cl)_4(\mu,\eta^2-L)_8Cl_2] (2),$  $- Mn_{10}Zr_{10}(\mu_4-O)_{10}(\mu_3-O)_4(\mu_3,\eta^2-L)_2(\mu,\eta^2-L)_{16}(\mu,\eta-L)_4(\eta-L)_2Cl_8] (3).$ 





Przedstawione badania są finansowane przez Uniwersytet Wrocławski w ramach projektu badawczego nr 2180/W/WCH/09.

# PRODUCTS OF THE INTERACTION OF (1-DIAMINOMETHYLENE)THIOUREA (HATU) WITH METAL HALIDES - STRUCTURAL STUDIES

#### Małgorzata Hołyńska, Maria Kubiak

Wrocław University, Faculty of Chemistry F. Joliot-Curie St. 14, 50-504 Wrocław

The here presented work is part of our studies on the reactivity and crystal engineering of (1-diaminomethylene)thiourea (HATU) [1-3]. Structure and other properties of the selected products of the interaction of HATU with transition metal halides, also in the presence of 3% hydrogen peroxide as an oxidizing agent, have been investigated. The obtained compounds include (1) di- $\mu$ -((1-diaminomethylene)thiouron-1-ium)- $\kappa^4$ S:S-bis[chlorido((1-diaminomethylene)-thiouron-1-ium- $\kappa$ S)copper(I)] tetrachloride [(C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S)<sub>6</sub>Cu<sup>I</sup><sub>2</sub>]Cl<sub>4</sub>, (2) catena(bis(3,5-diamino-1,2,4-thiadiazol-2-ium)-bis( $\mu_2$ -chlorido)-chloridocuprate(II)) [(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>(Cu<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>)]<sub>∞</sub>, (3) 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazol-2-ium pentachloridoferrate(III) (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>[FeCl<sub>5</sub>], (4) 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazol-2-ium chloride) (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S)Cl, (5) 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazol-2-ium tetrachloridozincate(II) (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S)<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>]. Here we focus on their structural aspects investigated by X-ray diffraction studies.

Compound (1) is the first example of a HATU complex structure, where HATU acts both as a terminal and as a bridging ligand. Compound (2) contains  $[Cu_2Cl_6]^{2-}$  anions stacked to form a kind of one-dimensional polymer. Compound (3) contains unusual pentachloridoferrate(III) anions. (4) is hydrochloride of the cyclized HATU ligand with N-S bond. (5) is 1-(diaminomethylene)thiouron-1-ium salt containing tetrachloridozincate anions participating in an extensive hydrogen bonding network.



#### Literature

- [1] M. Hołyńska, M. Kubiak, Acta Cryst. C64 (2008) 0609-0612.
- [2] M. Hołyńska, M. Kubiak, Acta Cryst. C65 (2009) 0191-0194.
- [3] M. Hołyńska, M. Korabik, M. Kubiak, Polyhedron submitted for publication.

# TRANS-TETRACHLORIDOOXIDO(O-RHENATE(VII))RHENATE(V) -ONE OF THE POSSIBLE PRODUCTS OF PENTACHLORIDOOXIDORHENATES(VI) DECOMPOSITION

### Małgorzata Hołyńska, Tadeusz Lis

Wrocław University, Faculty of Chemistry F. Joliot-Curie St. 14, 50-504 Wrocław

Two phosphonium salts of the title mixed-valence anion (Fig. 1) are described. (1) is ethyltriphenylphosphonium salt obtained as product of ethyltriphenylphosphonium pentachloridooxidorhenate(VI) decomposition at low temperature in chloroform. (2) is ethane-1,2-bis(triphenylphosphonium) salt obtained in the analogous reaction carried out at room temperature in nitromethane. In the *trans*-tetrachloridooxido(*O*-rhenate(VII))rhenate(V) anion Re<sup>5+</sup> ion is bonded to the oxido ligand *via* short Re-O bond and also to four chlorido ligands. In *trans* position to the oxido ligand rhenate(VII) anion is coordinated *via* one of its oxido atoms (the corresponding Re<sup>VII</sup>-O bond is slightly longer in comparison to the remaining Re<sup>VII</sup>-O bonds). The starting material, pentachloridooxidorhenate(VI) salt was obtained in reaction of rhenate(VII) with hydrogen chloride [1].



Fig. 1. The *trans*-tetrachloridooxido(O-rhenate(VII))rhenate(V) anion with atom labeling scheme.

#### Literatura

[1] M. Hołyńska, T. Lis, Inorg. Chim. Acta, 362 (2009) 3019.

# STRUKTURA, PRZEMIANA FAZOWA I WŁAŚCIWOŚCI POLARNE W KRYSZTALE HIPODIFOSFORANU DIAMONOWEGO

### Przemysław Szklarz\*, Katarzyna Ślepokura, Michał Chański, Tadeusz Lis

### Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław \*pszklarz@eto.wchuwr.pl

Pochodne kwasu hipodifosforowego wzbudzają zainteresowanie ze względu na swoje właściwości chemiczne jak i materiałowe. Strukturalne podobieństwo jonu hipodifosforanowego do pirofosforanu sugeruje możliwość jego udziału w wielu istotnych szlakach metabolicznych<sup>1</sup>. Jak dotąd zwrócono uwagę na rolę hipodifosforanów m.in. w procesie odwrotnej transkrypcji wirusa HIV<sup>2</sup>. Z punktu widzenia nauki o materiałach celowym wydaje się również porównanie właściwości z takimi materiałami jak KDP (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) i ADP (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sup>3</sup>. Związki te ze względu na swoje właściwości polarne (ferro-, antyferro- i piroelektryczność) znajdują szerokie zastosowanie w optyce nieliniowej. Z tego względu podjęto badania nad nieorganicznymi solami kwasu hipodifosforowego.

Jednym z otrzymanych związków o ciekawych właściwościach polarnych z hipofosforanów okazała się sól diamonowa (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (ADhP). grupy Przeprowadzony dla niej pomiar skaningowej kalorymetrii różnicowej wykazał występowanie odwracalnej, ciągłej przemiany fazowej w temperaturze 180/178 K (grzanie/chłodzenie). ADhP krystalizuje w układzie rombowym. Struktury krystaliczne obu faz określono w 260 K (faza I, Pccn) i 120 K (faza II, P21cn). Wybór niestandardowego ustawienia osi w fazie II podyktowany został koniecznością spójnego opisu przemiany fazowej. Struktura fazy I została wyznaczona wcześniej w temp pokojowej<sup>4</sup>. Taki typ przemiany fazowej ( $P2_1cn \supset Pccn$ ) sugeruje możliwość występowania uporządkowania ferroelektrycznego W fazie II. W celu scharakteryzowania właściwości polarnych tej fazy wykonano pomiary zależności temperaturowej zespolonej podatności elektrycznej, powstawania efektu piroelektrycznego, jak również podjęto próby zarejestrowania pętli histerezy ferroelektrycznej. Charakterystyczna anomalia w przebiegu podatności elektrycznej, jak również występowanie odwracalnej zewnętrznym polem elektrycznym polaryzacji spontanicznej ( $P_s \sim 6.10^{-3} \text{ C/m}^2$ ) wskazują na ferroelektryczny charakter fazy **II**. Zarejestrowane pętle histerezy jednoznacznie potwierdzają, iż ADhP poniżej temperatury 180 K wykazuje właściwości ferroelektryczne.

przedstawione Na posterze zostaną wyniki badań strukturalnych, kalorymetrycznych polarnych właściwości monokryształu ADhP. jak i Przedyskutowany zostanie również możliwy mechanizm przemiany fazowei paraelektrycznej do ferroelektrycznej.

#### Literatura

- [1] W. J. Stec, D. W. Blaziak, Patent. (2009) WO 005382 A2
- [2] M.K. Kukhanova, N.F. Zakirova, A.V. Ivanov, L.A. Alexandrova, M.V. Jasco, A.R. Khomutov, *Biochem Biophys Res Commun.* 23 (2005) 1335
- [3] J. Lasave, S. Koval, N.S. Dalal, R.L. Migoni, Phys Rev Lett. 98 (2007) 7601
- [4] A. Wilson and M. McD. McGeachin, Acta Cryst. 17 (1964) 1352

# KOMPLEKSY METALI PRZEJŚCIOWYCH Z JONEM CHINOLINO-2-KARBOKSYLANOWYM ORAZ 4,4'-BIPIRYDYLEM

### <u>Dorota Bobik<sup>1</sup></u>, Danuta Dobrzyńska<sup>1</sup>, Lucjan B. Jerzykiewicz<sup>2</sup>, Agnieszka Wojciechowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław <sup>b</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław,

Celem pracy było opracowanie syntez nowych mieszanoligandowych kompleksów metali przejściowych z jonem chinolino-2-karboksylanowym oraz 4,4'-bipirydylem. Uzyskano kryształy odpowiednie do badań rentgenostrukturalnych. Otrzymane kompleksy zostały zbadane metodami spektroskopowymi: IR, Raman oraz UV-Vis.

Badane związki opisane są wzorem [M(quin-2-c)<sub>2</sub>(4,4'-bypy)<sub>2</sub>], gdzie quin-2-c = jon chinolino-2-karboksylanowy, 4,4'-bypy = 4,4'-bipirydyl, M = Mn(II), Ni(II), Co(II), Zn(II).



Otrzymane związki są jednowymiarowymi polimerami koordynacyjnymi (1D MOF), łańcuchy polimerów są równoległe do osi krystalograficznej c, 4,4'bipirydyl występuje formie mostka  $\mu$ -N,N'.

Jon quin-2-c koordynuje do jonów metali w formie chelatowej,  $\kappa$ -N,O.

# X-RAY STUDY OF NEW THERMOTROPIC AZOMETHINE BASED ON 4,4'-(BUTANE-1,4-DIYLBIS(OXY))BIS(BUTANE-4,1-DIYL) BIS(4-AMINOBENZOATE)

### Agnieszka Iwan, Witold Mielcarek

*Electrotechnical Institute, Division of Electrotechnology and Materials Science, Sklodowskiej-Curie Str. 55/61, 50-369 Wroclaw, Poland,* \**e-mail:* a.iwan@iel.wroc.pl

The subject of liquid crystals (LC) and their applications in electronic displays and in non-linear optical systems has become of huge importance during the last two decades. LC have wide application in devices such as computer displays, wherein thin films of liquid crystals are sandwiched between two glass surfaces that have electrodes printed on their surfaces [1, 2]. The LCs display industry has a yearly turnover more than 10 billion US dollar [1].

Condensation of 4-biphenyl carboxaldehyde with 4,4'-(butane-1,4diylbis(oxy)bis(butane-4,1-diyl)bis(4-aminobenzoate)) leads to thermotropic  $\pi$ conjugated calamitic B-A-B pentablock liquid crystal (Fig. 1) showing a variety of smectic mesophases. In this communication, we will present X-ray characterization of the LC azomethine of great interest for the emerging field of (supra)molecular electronics and for their uses as active layers in (opto)electronic devices (LEDs, FETs, Solar Cells, Lasers) [3-5].



Fig. 1. Structure of the AZ and POM picture of the SmA mesophase of the AZ.

X-ray diffraction patterns were recorded using powder on a Pulveraceous diffractometer Dron – 2. Co radiation filtrated by Fe was applied. The temperature dependence of the X-ray powder diffraction patterns of the AZ between  $2\theta = 0.13^{\circ}$  is shown in Fig. 2a. The peaks at  $2\theta = 8.4-10.8^{\circ}$  observed at 25 °C shift to a lower 2 $\theta$  direction above 120 °C, reflecting a crystalline-crystalline phase transition deduced from DSC curves. Additional heating from 126 °C to 156 °C caused that the diffraction peaks disappeared. The X-ray diffraction profile in the higher 2 $\theta$  region between 15 and 35° is shown in Fig. 2b. A strong diffraction at 22.48°, 23.85° and 28.02° (2 $\theta$ ) at 25 °C were observed. At 105 °C three main diffraction peaks shift to a lower 2 $\theta$  direction (see Fig. 2b). The diffraction intensity of the peaks at  $2\theta = 24.2^{\circ}$  and 25.1° increased while the peak at 23.2° decresed the diffraction intensity. This behavior is observed to 126 °C. Additional heating from 120 °C to 126 °C caused that only two peaks at 22.1° and 27.2° were observed. Additional heating from 126 °C to 156 °C caused that the diffraction peaks disappeared (Fig. 2b).

These observations are in good agreement with DSC and POM experiments. Based on the POM (Fig. 1b) we proposed the following scenario of phase transitions for LC behaviour of AZ:

- ☆ during a cooling scan: full isotropisation (I) at 159.0 °C, SmA at 156.5 °C, SmB at 120.0 °C, frozen SmB and/or Cr at 97.5 °C.
- ☆ during a heating scan: Cr and or frozen SmB > SmB at mp=105.0 °C, SmA at 125.5 °C, I at 158.5 °C and full isotropisation at 159.3 °C.



Fig. 2. Temperature dependence of X-ray diffraction patterns between (a)  $2\theta = 0-13^{\circ}$  and (b)  $2\theta = 15-35^{\circ}$ , (arrow shows the direction of the heating from 25 °C to 156 °C).

Measured Pattern					
at 25 °C		at 105 °C			
20 [deg.]	d [Å]	Ι	2θ [deg.]	d [Å]	Ι
8.50	12.083	1	8.59	11.956	8
10.68	9.616	7	9.63	10.658	2
19.49	5.288	1	10.76	9.550	19
22.30	4.628	100	22.10	4.669	89
23.31	4.431	22	22.62	4.563	24
24.23	4.266	7	23.20	4.452	40
25.23	4.099	5	24.02	4.302	23
26.86	3.855	4	25.10	4.119	24
27.82	3.724	61	26.21	3.948	13
30.38	3.416	1	27.25	3.800	100
32.19	3.229	8	31.59	3.289	5
32.91	3.160	8	32.37	3.212	13
33.82	3.077	8	33.14	3.139	13
38.78	2.696	1	50.17	2.111	4
47.39	2.228	1	-	-	-
51.17	2.073	23	-	-	-
53.61	1.985	1	-	-	-

**Table 1.** Parameters of X-ray measurements at 25 °C and at 105 °C

#### References

- [1] D. J. Broer, J. A. M.M. van Haaren, C. W. M. Bastiaansen, e-Polymers, 023 (2001).
- [2] Liquid Crystal Polymers: From structures to applications, edited by A. A. Collyer, Elsevier Science Publishers LTD and The Society of Materials Sciences, Japan, (1992).
- [3] A. Iwan, H. Janeczek, P. Rannou, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, **72** (2009) 72.
- [4] A. Iwan, H. Janeczek, B. Jarzabek, P. Rannou, *Materials, Special issue of Liquid Crystals,* 2 (2009) 38.
- [5] A. Iwan, D. Sek, Progress Polym. Sci., 33 (2008) 289.

# OTRZYMYWANIE I STRUKTURA POTRÓJNEGO ORTOFOSFORANU SODU, WAPNIA I ITRU

### Piotr Wilk i Władysława Szuszkiewicz

Katedra Chemii Nieorganicznej, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław

W układzie  $YPO_4 - NaCaPO_4$  tworzy się związek  $NaCaY(PO_4)_2$  (1 mol  $YPO_4$ : 1 mol  $NaCaPO_4$ ; 53,78% wag  $YPO_4$ , 46,22 % wag  $NaCaPO_4$ ). Związek ten topi się kongruentnie w temperaturze 1700°C. Jest trwały do temperatury pokojowej i nie wykazuje przemian polimorficznych. Otrzymuje się go przez stopienie stechiometrycznej mieszaniny:

1. związków wyjściowych: YPO<sub>4</sub>+NaCaPO<sub>4</sub>=NaCaY(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

2. podwójnych ortofosforanów itru z wapniem i sodem: Ca<sub>3</sub>Y(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>+Na<sub>3</sub>Y<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>= =3NaCaY(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

3. pojedynczych ortofosforanów sodu, wapnia i itru: Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>+Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+3YPO<sub>4</sub>= =3NaCaY(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Pomiary rentgenowskie otrzymanego związku przeprowadzono na dyfraktometrze Siemens D5000 w geometrii odbiciowej. Stosowano promieniowanie CuK $\alpha$ , filtr niklowy oraz licznik scyntylacyjny. Widmo mierzono w zakresie kątów 2 $\theta$ 5÷90°, z krokiem  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  i czasem zliczania w punkcie t = 8 s. Dyfraktogram otrzymanego związku przedstawiony jest na rys. 1.

Badany związek jest izostrukturalny z grupą związków o wzorze chemicznym  $Me^{I}Me^{II}(PO_4)_2$ , gdzie  $Me^{I} = K$ , Rb, Cs,  $Me^{II} = Ca$ , Sr,  $Me^{III} = Y$ , La, Nd, Sm, Gd, Dy, o czym można wnioskować na podstawie podobieństwa ich widm rentgenowskich. Związki te krystalizują w układzie heksagonalnym (grupa przestrzenna P6<sub>2</sub>22 (180)) i są izostrukturalne z heksagonalnym LaPO<sub>4</sub>. Parametry sieciowe w tej grupie potrójnych ortofosforanów zmieniają się w zakresie  $a = 6,895 \div 7.315$  Å,  $c = 6,34 \div 6,497$  Å,  $V = 261 \div 300$  Å<sup>3</sup>.

W sieci krystalicznej LaPO<sub>4</sub> atomy zajmują następujące położenia: La (3c:  $\frac{1}{2}$ ,0,0), P (3d:  $\frac{1}{2}$ , 0,  $\frac{1}{2}$ ), O (12k: *x*=0,466, *y*=0,147, *z*=0,36). Na rysunku 3a przedstawiono szkic struktury ortofosforanu lantanu obserwowanej w kierunku osi *c*. Można tu zauważyć obecność obszernych tuneli. Vlasse i inni [1] rozwiązali strukturę potrójnego ortofosforanu KCaNd(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, umieszczając w położeniu 3c atomy wapnia i neodymu, a atom potasu w położeniu 3b: 0, 0,  $\frac{1}{2}$ , tak by wypełniał wspomniane tunele (rys. 3b). Atomy metali obsadzały odpowiednie pozycje w połowie.

W niniejszej pracy wykorzystano powyższy model umieszczając w położeniu 3c atomy wapnia i itru oraz w położeniu 3b – atom sodu. Teoretyczne widmo wygenerowane dla tak przyjętego modelu związku NaCaY(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> przedstawiono na rysunku 2b. Metodą dopasowaniu profilu Rietvelda (program Rietica) udokładniono stałe sieciowe otrzymując następujące parametry sieciowe: a = 6.8215 Å, c = 6.3179 Å, V=254,7 Å<sup>3</sup>. Otrzymany związek posiada najmniejszą komórkę elementarną spośród wcześniej wymienionych potrójnych ortofosforanów. Dodatkową wyróżniającą go cechą, jest fakt, że ortofosforan itru nie krystalizuje w układzie heksagonalnym. Prace nad pełnym udokładnieniem struktury będą kontynuowane.





#### Literatura

 Vlasse, M., Bochu, P., Parent, C., Chaminade, J.P., Daoudi, A., Le, Flem, G., Hagenmuller, P. Acta Crystallogr., Sec. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 38, 2328,2331 (1982)

# ZASTOSOWANIE SYNTEZY SOLWOTERMALNEJ JAKO METODY OTRZYMYWANIA NANOROZMIAROWYCH MIESZANYCH TLENKÓW GLINU, CYNKU I KOBALTU

#### Wiktoria Staszak, Mirosław Zawadzki, Wiktor Walerczyk

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

Znanych jest wiele metod otrzymywania nanorozmiarowych mieszanych tlenków metali, w tym między innymi metody: zol-żel, straceniowa, Pechiniego, spaleniowa, mechanosynteza oraz synteza solwotermalna. Ostatnia z wymienionych metod posiada wiele zalet, między innymi: nanorozmiarowość produktów, duża mezoporowatość powierzchnia właściwa, i duża wytrzymałość termiczna otrzymywanych materiałów, krótki czas syntezy (ze względu na wytworzenie wysokiego ciśnienia autogenicznego), możliwość zastosowania różnych solwentów, prekursorów reakcji oraz różnych metod ogrzewania. Odpowiedni dobór warunków reakcji skutkuje otrzymaniem produktów o zróżnicowanych właściwościach np. rozmiarze krystalitów, powierzchni właściwej czy porowatości.

Celem badań było zoptymalizowanie parametrów reakcji oraz otrzymanie ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> metodą solwotermalną. Prekursorami reakcji był: octan cynku, octan kobaltu i izopropanolan glinu. Jako medium reakcji został użyty roztwór 70% obj. 1,4-butanediolu w H<sub>2</sub>O. Otrzymane materiały charakteryzowano używając technik: XRD (X'PERT PRO, CuK<sub> $\alpha$ </sub> =1.5406 Å), HRTEM (Philips CM20 SuperTwin, rozdzielczość 0.25 nm), wykonano również pomiary adsorpcji azotu w 77 K (Autosorb-1 Quantachrome Instruments). Zbadano także wpływ temperatury wygrzewania na rozmiar krystalitów i wielkość powierzchni właściwej, w tym celu badane materiały poddano obróbce cieplnej w temperaturze 1100 °C przez 3h.

Badania XRD potwierdziły, iż uzyskane materiały posiadają strukturę spinelu. Parametry komórki elementarnej i średni rozmiar ziaren, obliczony przy użyciu wzoru Scherrera, zestawiono w tabeli 1. Największą stabilność termiczną wykazuje ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cechuje go także najmniejszy średni rozmiar krystalitów, najbardziej podatny na spiekanie jest natomiast CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Na rysunku 1 przedstawiono zdjęcia HRTEM badanych próbek potwierdzające, iż materiały otrzymane metodą solwotermalną mają charakter nanorozmiarowy. Widoczne krystality mają rozmiar w zakresie 3.6-6.2, 4.9-8.5, 6.0-11.8 nm, odpowiednio dla ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> i CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Odległości między prążkami sieciowymi wynoszące 0.28 nm są charakterystyczne dla płaszczyzny sieciowej (220) w strukturze spinelu. Strukturę tą potwierdza również dyfrakcja elektronowa (SAED) pokazana jako *inset* na rys. 1.

Pomiary adsorpcji azotu wykazały, iż badane materiały charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i mezoporowatością, np. dla  $ZnAl_2O_4$  wygrzanego w 550°C  $S_{BET}=133 \text{ m}^2/\text{g}$ . Wielkość powierzchni właściwej zgodnie z przewidywaniami zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania, co jest wynikiem spiekania próbki.

Przeprowadzone badania pozwalają stwierdzić, iż materiały otrzymane metodą solwotermalną charakteryzują się nanorozmiarowością, dużą powierzchnią właściwą

i mezoporowatością, co czyni je potencjalnie użytecznymi materiałami dla wielu zastosowań.

Autorzy pracy pragną podziękować Pani Ludwinie Krajczyk za badania HRTEM.



Rys. 1. Wyniki analiz HRTEM i SAED (A-C) oraz dyfraktogramy (D) próbek:  $ZnAl_2O_4(A)$ ,  $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4(B)$ ,  $CoAl_2O_4(C)$  wygrzanych w 550 °C.

Próbka	Temperatura	Średni	Parametry komórki		
	wygrzewania	rozmiar	a=b=c	$\alpha = \beta = \gamma$	V
	[°C]	ziarna	[Å]	۲°٦	[Å <sup>3</sup> ]
		[nm]			
ZnAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	550	6	8.0922(8)	90	529.91
	1100	21	8.0795(6)	90	527.77
Zn <sub>0,5</sub> Co <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	550	6	8.086(2)	90	528.78
	1100	37	8.0957(2)	90	530.60
CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	550	16	8.0821(6)	90	527.93
	1100	44	8.1012(2)	90	531.67

Tab. 1. Zestawienie średnich rozmiarów krystalitów i parametrów komórek dla próbek ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Zn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wygrzanych w temperaturach 550 °C i 1100 °C.

# SYNTEZA I WŁAŚCIWOŚCI NANOWYMIAROWEGO ŻELAZIANU BIZMUTU OTRZYMANEGO METODĄ MECHANOSYNTEZY

### <u>Wiktor Walerczyk</u><sup>1</sup>, Adam Pietraszko<sup>1</sup>, Zorica Marinković Stanojević<sup>2</sup>

 Instytut Niskich Temperatur i Badań strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław
 Institute for Multidisciplinary Research, Kneza Viśeslava 1a, 11030 Belgrade

Żelazian bizmutu (BiFeO<sub>3</sub>) należy do bardzo interesującej grupy związków zwanych multiferroikami. Wykazują one sprzężenie pomiędzy właściwościami magnetycznymi i elektrycznymi, co czyni je potencjalnie użytecznymi w różnych aplikacjach. BiFeO<sub>3</sub> jest najlepiej poznanym jednofazowym multiferroikiem. Jest on otrzymywany wieloma różnymi metodami takimi jak: Metoda Pechini'ego, spaleniowa, hydrotermalna oraz przy użyciu mechanosyntezy. Ostatnią z wymienionych metod różnią od innych takie właściwości jak: możliwość precyzyjnego kontrolowania wielkości otrzymanych krystalitów, mały rozrzut wielkości ziaren, stosunkowo niskie koszty otrzymywania i brak odpadów poprodukcyjnych.

Celem pracy była scharakteryzowanie próbek proszkowych otrzymanych metodą mechanosyntezy oraz uzyskanych z nich ceramiki. Do syntezy wykorzystano młynek kulowy o energii 29G. Substratami były tlenki: bizmutu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz żelaza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Otrzymano serię czterech próbek różniących się czasem obróbki: 120, 240, 360 i 720 minut. Ceramiki wykonane zostały z wcześniej uzyskanych próbek proszkowych w wyniku procesu "hot-pressingu". Proces ten polegał na formowaniu ceramicznych pastylek w prasie hydraulicznej, prasownie trwało jedną godzinę w temperaturze 810 °C przy ciśnieniu 8 GPa.

Dla próbek proszkowych i ceramicznych wykonano pomiary dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Pomiary proszkowe zostały wykonane, w temperaturze pokojowej, na dyfraktometrze Stoe ze 120 stopniowym detektorem liniowym, przy parametrach 40kV, 20mA. Ceramiki zostały zmierzone na dyfraktometrze X'Pert-pro firmy Panalytical przy ustawieniach 40 kV, 30mA. Pomiary wykonano przy użyciu detektora dwuwymiarowego PIXcel w modzie liniowym. W oparciu o analizę szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych oznaczono wielkości krystalitów [Tab.1]. W obliczeniach korzystano ze wzoru Scherera z równaniem de Gaussa. Przyjęto poprawkę zakładając kształt krystalitów zbliżony do sferycznego. Dla próbek proszkowych wykonane zostały zdjęcia na wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym (HRTEM). Wykorzystano urządzenie Philips CM-20TEM, które pracowało przy napięciu przyspieszającym 200kV. Poszczególne próbki zostały naniesione na siatkę dyfrakcyjną i poddane analizie mikroskopowej.

Na podstawie analizy zdjęć HRTEM stwierdzono występowanie warstwy amorficznej otaczającej krystality [Rys. 1]. Rentgenowskie pomiary dyfrakcyjne potwierdzają że już po 120 minutach syntezy otrzymuje się żelazian bizmutu. Dla krótkich czasów mechanosyntezy stwierdzono obecność fazy obcej [Rys. 2]. Na podstawie analizy dodatkowych linii dyfrakcyjnych określono, iż jest to Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zawartość Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spada wraz ze zwiększeniem czasu mechanosyntezy. W próbce ceramicznej o najdłuższym czasie mechanosyntezy, zaobserwowano powstanie fazy pasożytniczej [Rys. 3]. Na podstawie analizy dodatkowych pików stwierdzono, iż jest to  $Bi_2Fe_4O_{9.}$ 

Symbol próbki	Rozmiar ziarna
Proszek 120 minut	38(5) nm
Proszek 240 minut	48(4) nm
Proszek 360 minut	65(4) nm
Proszek 720 minut	72(3) nm
Ceramika 120 minut	42(5) nm
Ceramika 240 minut	50(5) nm
Ceramika 360 minut	72(6) nm
Ceramika 720 minut	80(3) nm

Tabela 1. Średnia wielkość ziarna dla poszczególnych próbek obliczona ze wzoru Scherrera z równaniem de Gaussa.



Rysunek 2. Dyfraktogramy dla próbek proszkowych. Zaznaczono linie pochodzące od nieprzereagowanego tlenku bizmutu Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Rysunek 1. Warstewka graniczna na powierzchni ziarna w próbce proszkowej.



Rysunek 3. Fragment dyfraktogramu dla próbki ceramicznej o najdłuższym czasie mechanosyntezy.

W wyniku procesu mechanosyntezy uzyskaliśmy nanowymiarowy BiFeO<sub>3.</sub> Potwierdziliśmy istnienie warstewki amorficznej na powierzchni krystalitów. Stwierdziliśmy, że średnia wielkość otrzymywanych krystalitów zwiększa się wraz z czasem obróbki. Jest to zgodne z naszymi wcześniejszymi wynikami. Przy krótkich czasach mechanosyntezy w próbkach proszkowych zaobserwowaliśmy nieprzereagowany tlenek bizmutu. W próbce ceramicznej o najdłuższym czasie mechanosyntezy, zaobserwowaliśmy powstanie fazy pasożytniczej Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

# **BADANIA DYFRAKCYJNE HISTORYCZNYCH PIGMENTÓW**

# Alicja Rafalska-Łasocha<sup>1</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>, Karolina Pająk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup>Instytut Katalizy Polskiej Akademii Nauk, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Pigmenty to substancje barwiące stosowane w farbach w postaci barwnego proszku. Pigmenty mineralne używano już w czasach prehistorycznych. Od XVIII wieku zaczęto produkować pigmenty syntetyczne. Identyfikacja poszczególnych pigmentów lub ich składników jest wykorzystywana w datowaniu, sygnowaniu i autentyfikacji dzieł sztuki.

Już na początku XIX wieku chemicy i fizycy próbowali stosować znane im metody analityczne do identyfikacji używanych przez artystów pigmentów. Pierwszej opublikowanej analizy pigmentów dokonał w 1800r John Hasam. Były to badania średniowiecznych malowideł ściennych. Niedługo potem Jean Chaptal i Humphry Davy analizowali próbki pigmentów z obiektów powstałych w starożytnym Rzymie. W 1806 roku dwóch innych uczonych Desormes i Clement opublikowało pracę o badaniach składu ultramaryny. Badania Desormesa i Clementa przyczyniły się do opracowania sposobu otrzymywania syntetycznej ultramaryny, która zastąpiła ten cenny, droższy od złota pigment sprowadzany z kopalń w Afganistanie [1].

Obecnie analiza pigmentów jest przedmiotem wielu badań naukowych. Dzięki możliwościom jakie stwarzają współczesne techniki instrumentalne, identyfikacja popularnych pigmentów miedziowych nie ogranicza się tylko do malachitu, ponsjakitu i verdigrisu, ale pigmenty zielone to wiele chlorkowych, siarczanowych lub innych połączeń miedzi. Pigmenty zielone to też cała gama pigmentów ziemnych określanych ogólną nazwą ziemie zielone. Stosowano je już w starożytności.

Od kilku lat na Wydziale Chemii UJ prowadzone są badania dyfrakcyjne materiałów pochodzących z obiektów dziedzictwa kulturowego. Są to pigmenty z zabytkowych fresków, obrazów, lub produkty ich korozji. Badania te prowadzone są we współpracy z Akademią Sztuk Pięknych w Krakowie, z Muzeum Narodowym w Krakowie oraz z innymi jednostkami w kraju i za granicą.

Do identyfikacji badanych preparatów wykorzystuje się bazy danych dyfrakcyjnych PDF, które zawierają ponad 300 tys. obrazów dyfrakcyjnych różnych związków chemicznych. Bazy te istnieją od wielu lat i są ciągle aktualizowane przez Międzynarodowe Centrum Danych Dyfrakcyjnych w Pensylwanii (USA). Możliwość wykorzystania baz PDF jest ogromną zaletą technik dyfrakcyjnych. W innych metodach instrumentalnych, do wykonania analiz historycznych preparatów, niezbędne jest często wcześniejsze przygotowanie serii materiałów i pomiarów wzorcowych.

Celem prezentowanych badań było stworzenie charakterystyki rentgenostrukturalnej wybranych zielonych pigmentów historycznych. Badania dyfrakcyjne przeprowadzono dla próbek następujących ziem zielonych (zz): zz niemieckiej, zz francuskiej, zz z Turyngii, zz z Verony, zz bawarskiej zz czeskiej i zz Terre Verte.

W literaturze przedmiotu ziemie zielone to głównie glaukonit  $K(AlCrMg)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$  i seladonit  $K(MgFeAl)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$ . Pierwiastkowy skład tych minerałów różni się jednak w zależności od złoża; kationy potasowe

zastępowane są przez sód lub wapń, żelazo może zastępować chrom, zmienne są też proporcje krzemu i glinu.

Badania dyfrakcyjne ziem zielonych przeprowadzono w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej na Wydziale Chemii UJ. Pomiary wykonano na rentgenowskim dyfraktometrze X'PERT PRO MPD. Uzyskane wyniki opracowano z wykorzystaniem oprogramowania dyfraktometru X'menu. Do interpretacji obrazów dyfrakcyjnych wykorzystano bazy danych PDF-2 i PDF-4 [2]. Wśród składników badanych ziem zielonych zidentyfikowano:

- kwarc, illit, muskowit, volbortyt, rutyl (zz niemiecka)
- gips, kalcyt, fluoroapatyt, anataz, dolomit, hematyt (zz francuska)
- albit, kalcyt, kwarc, klinochlor, glaukonit (zz z Turyngii)
- kwarc, glaukonit, kaolinit, getyt (zz czeska)
- kwarc, muskowit, planszeit, kalcyt, seladonit (zz bawarska)
- gips, kalcyt, welsyt, ankeryt, dolomit (zz Terre Verte)
- kalcyt, kaolinit, dolomit, anataz, hematyt (zz z Verony)

Jak wynika z przeprowadzonych badań, ziemie zielone to pigmenty o bogatym, różnorodnym składzie mineralogicznym, w których brak jest czasem wymienionych wyżej minerałów barwiących glaukonitu i seladonitu. Kolor pigmentu pochodzi wtedy od dodanego, syntetycznego barwnika [3].

Uzyskane informacje o składzie badanych pigmentów mogą być wykorzystywane przez konserwatorów dzieł sztuki w ustalaniu technologicznych aspektów powstawania obiektów dziedzictwa kulturowego, jak również przez historyków sztuki w dociekaniach na temat historii i pochodzenia dzieł sztuki. Pigmenty bowiem, to jedno z narzędzi artysty za pomocą którego wyraża on swoje uczucia, nastroje i spostrzeżenia na temat otaczającego świata. Dla chemika jednak pigmenty to przede wszystkim związki chemiczne o różnorodnej budowie krystalograficznej. Ich dyfrakcyjna identyfikacja jest jednym z zadań utworzonej w 2008 roku przy Międzynarodowej Unii Krystalograficznej komisji Crystallography in Art and Cultural Heritage [4].

#### Literatura

- [1] Stephen G. Rees-Jones., Early experiments in pigment analysis, Studies in Conservation (1990) **35**, 93-101.
- [2] JCPDS- International Centre for Diffraction Data, PDF2, PDF4 files.
- [3] F. Ospitali, D.Bersani, G. Di Leonardo, P.Paolo Lottici, J. Raman Spectrosc. (2008) 39, 1066
- [4] http://www.iucr.org/iucr/commissions/ccach; http://www.crystallography.fr/crysac/

# MONOCLINIC HfO<sub>2</sub>:Eu POWDERS – STRUCTURAL, MORPHOLOGY AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATION

Aneta Marcinkowska<sup>1)</sup>, Eugeniusz Zych<sup>1)</sup> and Leszek Kępiński<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>University of Wroclaw, Faculty of Chemistry 14 F. Joliot-Curie Street, 50-383 Wroclaw <sup>2)</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences 2 Okolna Street, 50-422 Wroclaw

 $HfO_2$  possesses a high density (~9.7 g/cm<sup>3</sup>) and high effective atomic number ( $Z_{eff} = 67.2$ ) which makes it an attractive host for scintillators and X-ray phosphors. Hafnium oxides can exist in variety of crystallographic structures: cubic, monoclinic, tetragonal and orthorhombic. The monoclinic phase appears stable up to about 2000 K. Some papers reported that Eu-activated  $HfO_2$  is promising material for novel X-ray phosphors [1,2]. However, structural and spectroscopic consequences of intruding triply charged Eu<sup>3+</sup> ions into the  $HfO_2$  host received only scant attention in the past.

Undoped and  $\text{Eu}^{3+}$ -doped HfO<sub>2</sub> powders were prepared by the Pechini method using HfCl<sub>4</sub>, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, citric acid and glycol as starting materials. Raw powder was prepared at 600 °C and was heat-treated at different temperatures up to 1700 °C for 5h in air.

Figure 1a shows X-ray diffraction patterns of  $HfO_2$  powders heat-treated at 600 °C and 1300 °C and doped with 0,5, 3 and 5% Eu<sup>3+</sup> together with XRD spectra expected for monoclinic and cubic hafnia. Most lines of the measured diffractograms correspond to the monoclinic phase but for higher concentrations diffraction lines characteristic for cubic HfO<sub>2</sub> also appear.

TEM images of  $HfO_2$  powders synthesized at 1300 °C and doped with 3%Eu<sup>3+</sup> reveals that particles are only slightly agglomerated (Fig.1b) and mostly monocrystalline as the SAED image shows (Fig.1c). The sizes of particles are in the range of 100 nm.



Fig. 1. X-ray powder diffraction of  $Eu^{3+}$  doped hafnia synthesized by Pechini method (a), TEM images of HfO<sub>2</sub>:3%Eu<sup>3+</sup> prepared at 1300 °C in air (b), and SAED of single a grain (c).

#### References

[2] T. Taniguchi, N. Sakamoto, T. Watanabe, N. Matsushita, M. Yoshimura, J. Phys. Chem. (2009) 112, 4884-4891.

<sup>[1]</sup> M. Kirm, J. Aarik, M. Jurgens, I. Sildos, Nucl. Instrum. Meth. A (2005) 537, 251-255.

# EUROPIUM ORTHOVANADATE UNDER HIGH PRESSURE: COMPRESSIBILITY AND ZIRCON-SCHEELITE PHASE TRANSITION

### <u>W. Paszkowicz</u><sup>1</sup>, P. Piszora<sup>2</sup>, B. Bojanowski<sup>3</sup>, H. Dąbkowska<sup>4</sup>, Y. Cerenius<sup>5</sup>, and S. Carlson<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, PAS, Warsaw, Poland <sup>2</sup>Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland <sup>3</sup>Institute of Physics, Szczecin University of Technology, Szczecin, Poland <sup>4</sup>Department of Physics, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada, <sup>5</sup>MAXlab, Lund University, Lund, Sweden

 $RVO_4$ , (R = Y, Sc, Pr – Lu) orthovanadates, of wakefieldite mineral name, crystallizing in  $I4_1/amd$  space group exhibit physical properties that may lead to various applications. One of well know examples is Nd doped YVO<sub>4</sub>, a laser material. Some of compounds of this family are considered as being suitable for optical waveguides and polarizers, they can be used for remote thermometry, as catalysts for oxidative dehydrogenation and are candidates for advanced bio-imaging phosphors and as components of toughened ceramic composites. The title compound, EuVO<sub>4</sub> is considered as both, a potential phosphor and a potential ionic conductor. In this work the elastic properties and structural changes under pressure of EuVO<sub>4</sub> are determined experimentally.

The EuVO<sub>4</sub> single crystal was grown from PbO/PbF<sub>2</sub> flux by the slow cooling method. The *in-situ* high-pressure measurements were conducted at I711 beamline (MAXlab, Lund, Sweden) using a diamond-anvil cell. A methanol-ethanol-water mixture was applied as pressure transmitting medium.

The experiments performed at room temperature at hydrostatic pressures show that EuVO<sub>4</sub> undergoes a zircon–scheelite phase transition which starts at 7 GPa and ends at 10 GPa. Fitting the Birch-Murnaghan equation of state gave the bulk modulus of the zircon-type phase of 121(4) GPa. Both these values are significantly lower than those found in a recent study [1] for a sample compressed using a different pressure transmitting medium. The observed behavior of EuVO<sub>4</sub> under pressure is similar to that of other members of the family. Among compounds of  $RVO_4$  family, a tendency is observed for bulk modulus to decrease with increasing rare-earth radius.

#### Literatura

[1] D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, S.N. Achary, A.K. Tyagi, Phys. Rev. B **79** (2009) 184104.

# ANALIZA DYFRAKCYJNA DWUWYMIAROWEGO, APERIODYCZNEGO CIĄGU THUE-MORSE'A

#### Anna Wnęk, Janusz Wolny

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, Al. Mickiewicza 30, Kraków

Struktury metakrystaliczne, których budowa oparta jest o rekurencyjne reguły podstawienia zgodne z aperiodycznym ciągiem Thue-Morse'a, wzbudzają zainteresowanie z uwagi na ich ciekawe właściwości fotooptyczne i akustyczne [1]. Dotyczy to zwłaszcza struktur będących supersieciami zbudowanymi z warstw kryształów półprzewodnikowych, nanoszonych np. epitaksjalnie, zgodnie z wymaganiami sformułowanymi dla ciągu Thue-Morse'a.

Badana dwuwymiarowa struktura Thue-Morse'a utworzona została z dwóch typów kwadratów A i B, do których zastosowano następujące reguły:

$$S_0 = A$$
  $S_1 = \begin{bmatrix} AB \\ BA \end{bmatrix}$   $S_2 = \begin{bmatrix} S_1 \ \overline{S}_1 \\ \overline{S}_1 \ S_1 \end{bmatrix}$ , gdzie  $\overline{S}_1 = \begin{bmatrix} BA \\ AB \end{bmatrix}$ 

Można również utworzyć jednowymiarowy ciąg Thue-Morse'a, a następnie "rozwinąć" go w dwuwymiarowy, traktując każdy wyraz pierwotnego ciągu jako początek jednowymiarowego ciągu, budowanego zgodnie z regułą podstawień  $A \rightarrow AB$ ;  $AB \rightarrow ABBA$  i odpowiednio  $B \rightarrow BA$ ;  $BA \rightarrow BAAB$ . Ten ostatni sposób był używany w obliczeniach komputerowych [2].

Analizowano widma dyfrakcyjne struktur dwuwymiarowych skończonych o  $2^{32}$  elementach. Do analizy stosowana była sieć referencyjna o periodzie  $n \cdot (A+B)$  i  $m \cdot (A+B)$  odpowiednio. Badany był rozkład prawdopodobieństwa wewnątrz średniej komórki sieci referencyjnej i ułamkowe współczynniki skalujące piki w widmie dyfrakcyjnym wraz z rozmiarami systemu. Osobliwa część widma jest szczególnie interesująca z uwagi na związane z nią rozszczepienie pasm w przypadku badań dotyczących transmisji w metakryształach fotooptycznych.

#### Literatura

[1] W. Steurer, D.Sutter-Widmer, J.Phys.D: Appl.Phys. 40 (2007) R229-R247

[2] J. Wolny, A. Wnek, J-L. Verger-Gaugry, J. of Computational Phys. 163 (2000) 313-327

# PHYSICAL SPACE STRUCTURE REFINEMENT OF THE BASIC Ni-RICH DECAGONAL Al-Ni-Co QUASICRYSTAL

#### P. Kuczera, B. Kozakowski, R. Strzałka and J. Wolny

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

For the last several years, the structure of the basic Ni-rich decagonal *Al-Ni-Co* quasicrystal has been thoroughly examined by many scientists [1-2]. Their work resulted in some outstanding structural descriptions of this quasicrystal. The majority of published papers focused however on a higher-dimensional approach i.e. the atomic surface modelling method. We present the results of a real space structure refinement of the basic Ni-rich decagonal phase based on a diffraction data set, without referring to the higher-dimensional properties of decagonal quasicrystals.

The structure factor, which was used for the modelling process, was calculated on the basis of a statistical method described briefly in [3]. Statistical approach allows a purely 3-dimensional, real space optimization of a quasicrystaline structure. The decagonal basic Ni-rich phase is known to consist of aperiodic planes stacked periodically along the quasi-tenfold axis (z-axis). There are two planes within one period of the z axis. We assumed, that the projection of these two planes along the z-axis results in Penrose tiling. The rhombuses of Penrose tiling are divided three times with obedience to the inflation rules. The idealized positions of atoms are the points of subsequent divisions. We also put several atoms in the positions of the fourth division to fulfil the density restriction. There are 71 atoms decorating our structure units. They are divided into 24 groups according to the overlapping rules for kite-clusters [4]. A shift from ideal Penrose tiling position, anisotropic Debye-Waller factor, occupation probability and concentration of TM atom are refined. For some groups however some parameters are fixed. Together we optimized 106 parameters. We obtained *R*-factor at the level of 6% and  $R_w$ -factor of 4%. The resulting structure has the exact chemical composition Al<sub>72</sub>TM<sub>28</sub>. The point density of our structure is 0.0662 Å<sup>-3</sup> and overall density  $3.92 \text{ g/cm}^3$ . Experimental values values are 0.0661 Å<sup>-3</sup> and 3.94 g/cm<sup>3</sup> respectively. The optimization was performed on a set of averaged and corrected 449 diffraction peaks taken by Enraf-Nonious CAD-4 four-circle diffractometer [2].

Figure 1 shows the final results of the structure refinement. Dark grey circles denote TM atoms, light grey Al/TM atoms and white Al atoms. Black dots indicate ideal Penrose tiling positions. Figure 1a shows a projection of the structure along the z axis. Figures 1b and 1c show the layers at z = 0.25 and z = -0.25 respectively. A sum of occupancy probabilities for pairs of atoms indicated by pairs of light grey circles which touch each other or overlap is lower then one. These are flip positions. In each tile atoms occupy either first or second position.

Figure 2 shows a  $F_{obs}/F_{calc}$  plot in the logarithmic scale. For an ideal refinement dots would lay along the  $F_{calc} = F_{obs}$  line.



Fig. 2. F<sub>obs</sub>/F<sub>calc</sub> plot in logarithmic scale

#### Literatura

- [1] A. Cervellino, T. Haibach, W. Steurer Acta Cryst. B58 (2002) 8-33.
- [2] H. Takakura, A.Yamamoto, A.P. Tsai Acta Cryst. A57 (2001) 576-585.
- [3] B. Kozakowski, J. Wolny Phil. Mag. 86 (2006) 549-555.
- [4] M. Duda, B. Kozakowski, J. Wolny J. of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2500-2505.

# BADANIA POWIERZCHNI MONOKRYSZTAŁÓW SIARCZANU DWUGLICYNY

### Władysław Proszak

Politechnika Rzeszowska, Katedra Fizyki, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

W pracy przedstawiono wyniki badań powierzchni kryształu siarczanu dwuglicyny, który wzrastał w temperaturze 310 K.

Badanie topologii powierzchni wykonano na skanerze firmy HOMMEL WAVE (rys. 1).



Rys. 1. Skaner topologii powierzchni firmy HOMMEL WAVE

### Powierzchnia 1:

Profil w kierunku prostopadłym do kierunku skanowania:



Profil w kierunku równoległym do kierunku skanowania:





Rys. 2. Topologia przykładowych powierzchni badanego monokryształu

#### Powierzchnia 2:

Profil w kierunku prostopadłym do kierunku skanowania:



Profil w kierunku równoległym do kierunku skanowania:



Badania mikroskopowe powierzchni z jej defektami wykonano na elektronowym mikroskopie skaningowym S3400N firmy Hitachi (rys. 3). Badanie powierzchni zostało wykonane przy napięciu przyśpieszającym 5kV oraz dopasowanym WD (odległości próbki od katody). Mikroskop pracował w trybie SE (obraz powstawał w wyniku odbicia elektronów od badanej powierzchni.



Rys. 3. Elektronowy mikroskop skaningowy S3400N.

Przykładowe zdjęcia mikroskopowe badanych powierzchni przedstawiają rys 4 i 5.



Rys. 4. Zdjęcie mikroskopowe powierzchni 1.

Rys. 5. Zdjęcie mikroskopowe powierzchni 2.
# WYBRANE WŁASNOŚCI MONOKRYSZTAŁU SIARCZANU DWUGLICYNY DOMIESZKOWANEGO CEREM WZRASTAJĄCEGO W ZEWNĘTRZNYM POLU ELEKTRYCZNYM

### Władysław Proszak

### Politechnika Rzeszowska, Katedra Fizyki, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

W pracy przedstawiono niektóre wyniki badań dielektrycznych wzrastającego w zewnętrznym polu elektrycznym monokryształu siarczanu dwuglicyny  $(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot H_2SO_4$  domieszkowanego siarczanem ceru Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Wzrost kryształu przeprowadzono metodą statyczną przy T=310K, E=2×10<sup>5</sup>V/m w układzie przedstawionym na rys 1 i 2.



Rys. 1. Układ do hodowli monokryształów z roztworów wodnych w obecności zewnętrznego pola elektrycznego. A- termostat z komorą krystalizatora; B – zasilacz wysokiego napięcia; C – mikroprocesorowy regulator temperatury; D – zasilacz do regulacji obrotów mieszadła wewnętrznego



Rys. 2. Zbliżenie komory krystalizatora ze wzrastającym badanym monokryształem.

Dla próbek otrzymanego monokryształu wyciętych wzdłuż różnych osi krystalograficznych przeprowadzono badania wybranych własności dielektrycznych. Nie wykazały one istnienia anizotropii własności dielektrycznych. Użyte układy pomiarowe przedstawiono na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Układ do wyznaczania temeraturowych i częstotliwościowych zależności przenikalności dielektrycznej. Mostek pomiarowy: LCR-819 (GOODWILL-INSTEK). Miernik temperatury: TM-917 (LUTRON)



Rys. 4. Układ do wyznaczania temperaturowych zależności przewodności stałoprądowej. Zasilacz WN: GPR-100H05D (GOODWILL-INSTEK), nanoamperomierz: K195 (KEITHLEY), woltomierz: V544 (MERATRONIK).

Rys. 5. Zależność przenikalności dielektrycznej od temperatury wyznaczona w układzie z rys. 3  $(f_{pom.} = 1 \text{ kHz})$ 



Rys. 7. Zależność I = f(T) wyznaczona w układzie z rys 4. U = 100V



Rys. 6. Zależność przenikalności dielektrycznej od częstotliwości wyznaczona w układzie z rys. 3 ( $T_{pom.} = 310 \text{ K}$ )



Rys. 8. Zależność  $ln(\sigma) = f(1/T)$ , gdzie  $\sigma$  - stałoprądowa przewodność elektryczna

## Literatura

[1] W. Proszak, Bogdan Woś - Badanie wpływu pola elektrycznego na wzrost monokryształu., *Mat. konf.* 49. Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław czerwiec 2007.

Przykładowe zależności otrzymane w wyniku pomiarów przedstawiono na rys 5-8.

# WYTRĄCENIA KRYSTALICZNE W PRZEWODNIKACH SUPERJONOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ SZYBKIEGO CHŁODZENIA Z FAZY CIEKŁEJ

## Zbigniew Wiśniewski, Ludwik Górski, Dariusz Zasada, Piotr Radzio, Janusz Bojarczuk

Instytut Energii Atomowej, 05 -400 Otwock –Świerk; Wojskowa Akademia Techniczna Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. Generała Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa 49

Stałe przewodniki superjonowe stanowią interesującą grupę materiałów. Są to ciała stałe wykazujące przewodność jonową porównywalną do przewodności jonowej elektrolitów ciekłych i jednocześnie do przewodności elektronowej półprzewodników. Znajdują one zastosowanie w chemii, jako czujniki gazów i w elektrochemii, jako materiały konstrukcyjne otrzymywane do produkcji wszelkiego rodzaju baterii począwszy od baterii używanych do zasilania laptopów lub telefonów do baterii do zasilania rozruszników serca. Jednym ze sposobów otrzymywania tych materiałów jest gwałtowne chłodzenie z fazy ciekłej [1-2] ( technologia zbliżona do technologii otrzymywania tzw. szkieł metalicznych). Do najważniejszych układów otrzymywanych tą metodą zalicza się materiały opisywane ogólnymi wzorami AgJ-Ag<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> i AgJ-Ag<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2]. Stosując wspomnianą technologię można otrzymać materiały zarówno bezpostaciowe jak i materiały wielofazowe [2].

W prezentowanej tu pracy przedstawiono badania struktury układów pseudobinarnych opisywanych wzorami AgJ-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> i AgJ-Ag<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Układy te jak wynika z powyższych wzorów stanowią podgrupy odpowiednich rodzin wymienionych powyżej. Badania te przeprowadzono zarówno na poziomie uporządkowania atomowego jak i przeanalizowano uporzadkowanie w skali mikroskopowej. Badania uporządkowania atomowego przeprowadzone zostały przy pomocy klasycznego rentgenowskiego przy użyciu lampy miedzianej. dyfraktometru Badania uporządkowania mikroskopowego wykonano poprzez analizę przełomów odpowiednich próbek za pomoca skaningowej mikroskopii elektronowej. Badania wykazały, że typ uporządkowania zależy od zawartości jodku srebra jednakże wpływ ilości jodku srebra na jest inny w obu podgrupach. Najbardziej zróżnicowaną strukturę można obserwować w przypadku układu AgJ-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>. W tym przypadku można wyróżnić trzy typy uporządkowania. W układach o niskiej zawartości jodku srebra (rys. 1A) zaobserwowano występowanie wytrąceń krystalicznego Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> otoczonego fazą bezpostaciowa. Charakterystyczna cecha tej struktury była obecność porów wokół wspomnianych wytrąceń. Same wytracenia formowały charakterystyczne kolumnowe struktury. W przypadku średniej ilości jodku srebra próbki miały strukture amorficzna. Dalsze zwiększanie ilości jodku srebra prowadziło do pojawienia się struktury zawierającej wytracenia tego związku (rys. 1B) Nie obserwowano jednak pojawiania się porów. W przypadku układów zawierających bor zależność struktury od ilości jodku srebra była odmienna. W tym przypadku można było wyróżnić jedynie dwa typy struktur. Dla układów z niską zawartością jodku srebra obserwowano jednorodną amorficzną strukturę. W przypadku układów zawierających dużą ilość srebra zaobserwowano wyraźna dwufazowa strukture (rys 1C). Struktura ta składała się z fazy

amorficznej i wytraceń krystalicznych. Obserwowane wytracenia krystaliczne miały dwojaki charakter. Składały się z jodku z heksagonalnej fazy jodku srebra i wytrąceń metalicznego srebra.

Jak widać pomimo zbliżonego charakteru opisywanych materiałów różnią się one znacznie budową wewnętrzną.



Rys. 1 Zdjęcia SEM układów przewodników zawierających AgJ. A) -związek z grupy AgJ-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> z małą ilością jodku srebra. B) -związek z grupy AgJ-Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> z dużą ilością jodku srebra C) związek z grupy AgJ-Ag<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub> z dużą ilością jodku srebra

- [1] T. Minami, K. Imazawa, M. Tanaka, Journal of Non Crystalline Solids, 42 (1980) 469.
- [2] H.L. Tuller, B.P. Button, D.R. Uhlman, Journal of Non Crystalline Solids, 40 (1980) 93.

## NANOCRYSTALLINE Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu X-RAY PHOSPHOR

Marcin Wójtowicz<sup>1)</sup>, Eugeniusz Zych<sup>1)</sup>, Leszek Kępiński<sup>2)</sup>

 <sup>1)</sup> Faculty of Chemistry, Wrocław University 14 F. Joliot-Curie Street, 50383 Wrocław, Poland
 <sup>2)</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna Street, 50950 Wrocław, Poland

Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu was found especially attractive for planar and mammographic medical imaging with X-rays. High density 9.42 g/cm<sup>3</sup> and high effective atomic number  $Z_{eff.} = 63.7$  results in very efficient absorption of X-rays and high photofraction [1]. Eu<sup>3+</sup> introduced into the lattice of lutetia turned out to be very effective in intercepting the energy deposited in the host by high energy particles and radioluminescence efficiency of 30 000 - 35 000 ph/MeV can be achieved from high quality Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu [2]. These properties make Eu-doped lutetia a potential future phosphor for digital X-ray imaging. [3].

Powders on which we report here were homogenously precipitated with urea at 80°C in the presence of PVA and  $Li_2SO_4$  as surfactants. The raw precipitate, after filtering and washing, was annealed at various temperatures up to 1300°C.

XRDs patterns proves that at 1100°C or higher temperatures the powders are cubic and crystallographically pure. Transmission Electron Microscopy (TEM) images reveal that in average the crystallites are in the size range of ~130 nm, show only very



Fig. 1 TEM pictures and size distribution diagrams for  $Lu_2O_3$ :Eu heat treated at 1300°C for 1h (on left) and 10h (on right).

insignificant agglomeration and have near-spherical shape. The applied method of synthesis produces particles of the Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu relatively resistant for growing and agglomeration. Fig. 1 presents also analysis of the crystallites sizes after heat treatment for 1 hour and 10 hours. Only a small enlargement of particles the was found and agglomeration remained very This proves that the insignificant. developed method of synthesis of nanosized Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu is very promising, especially that the product produces efficient ratioluminescence of about 30 000-35 000 ph/MeV, a result very similar to commercial micron sized Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu.

#### References

- [1] E. Zych, J. Trojan-Piegza, Chem. Mater. 106 (2006) 159
- [2] T.T. Farman, D.C. Gakenheimer, A. Lempicki, S.R. Miller, J.P. Scheetz, A. Schafie, A.G. Farman, Int. Congr. Ser. 1256 (2003) 1212
- [3] A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski, H. Lingertat, V.V. Nagarkar, S.V. Tipnis, S.R. Miller, *Nucl. Instr. and Meth. A*, **488** (2002) 579

# OBSERVATION OF PHASE TRANSFORMATIONS IN LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> AT HIGH PRESSURE AND HIGH TEMPERATURE BY IN SITU X-RAY DIFFRACTION MEASUREMENTS

# P. Piszora<sup>1</sup>, J. Darul<sup>1</sup>, W. Nowicki<sup>1</sup>, and C. Lathe<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland <sup>2</sup> GeoForschungsZentrum Potsdam, Telegrafenberg A17, D-14473 Potsdam, Germany

Lithium manganese oxide spinel has been investigated intensively as the cathode of a lithium secondary battery [1]. Knowledge of the properties of the lithiummanganese oxides under the conditions of high temperatures and pressures is of fundamental concern to solid-state chemistry and is important for the battery materials manufacturing. The high-pressure experiment, performed on LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with the energydispersive multi-anvil setup, have revealed cubic to tetragonal phase transition of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [2]. The effect of a hydrostatic pressure on the crystal structure of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> has been studied also by measuring the X-ray diffraction pattern along three isotherms at 350, 385 and 415 K, in the pressure range between 0 and 20 GPa [3]. Rietveld refinement of the X-ray diffraction pattern in a diamond-anvil cell experiment revealed that the high-pressure polymorphs have tetragonal structures ( $F4_1/ddm$ ) [4]. However, it has been also observed that at ~10 GPa and at 415 K, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> transformed into a new phase, which persisted also when the external pressure was released [3].

The phase transitions in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were investigated at high pressure and high temperature up to 4 GPa and 1500 K with in situ X-ray diffraction measurements. The cubic (*Fd*3*m*) lithium-manganese spinel transforms to the tetragonal phase (*F*4<sub>1</sub>/*dm*) at 3 GPa and 27°C, and this phase is stable with the temperature increasing up to 375°C at 4 GPa. The tetragonal phase transforms again to a cubic HP/HT structure at about 4 GPa and at 375°C. Some new additional diffraction peaks were observed at about 4 GPa and in the temperature region of 475 – 500°C. Subsequently, at 600°C diffraction lines from the spinel-like phase vanished and some new intense diffraction lines of the HP/HT phase can be observed.

**Acknowledgements:** The authors are grateful for the support from the European Community - Research Infrastructure Action under the FP6 "Structuring the European Research Area" Programme (through the Integrated Infrastructure Initiative "Integrating Activity on Synchrotron and Free Electron Laser Science".) by DESY/HASYLAB (Contract RII3-CT-2004-506008).

#### References

- [1] J. M. Tarascon, and M. Armand, Nature 414 (2001) 359.
- [2] P. Piszora, Z. Kistallogr. Suppl., 26 (2007) 387.
- [3] Paolone, A. Sacchetti, P. Postorino, R. Cantelli, A. Congeduti, G. Rousse, and C. Masquelier, *Solid State Ionics* **176** (2005) 635.
- [4] P. Piszora, W. Nowicki, J. Darul, J. Mater. Chem. 18 (2008) 2447.

## PLAYING WITH DEFECTS FOR ENERGY STORING IN Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb

### Dagmara Kulesza, Eugeniusz Zych

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

The phenomenon of energy storing was found and reported in  $Lu_2O_3$  doped  $Tb^{3+}$  ceramics [1]. Later, it was also proved that Tb, Ca co-doping of lutetia combined with preparation in reducing atmosphere produced efficient persistent phosphors. In the  $Lu_2O_3$ :Tb,Ca sintered ceramics basically one thermoluminescence band peaking around 100-120°C was seen. It is known that for storage or persistent luminescence phosphors the generation of the electron and hole trap centres is of prime importance [2, 3]. The traps - localized energy states in the band gap - can be associated with impurities or defects in a crystal lattice. Basing on the previous results we considered interesting how co-doping with ions of higher charged, like  $Hf^{4+}$ , could influence the trap structure and consequently the possibility of energy storing in  $Lu_2O_3$ :Tb,Hf ceramics.

Tb, Hf co-doped ceramics, with different content of the Hf<sup>4+</sup> ions, were prepared at 1700°C in reducing atmosphere. The XRD analysis confirmed crystal purity of the



materials. Fig. 1 shows the glow curves of  $Lu_2O_3$ :Tb,Hf ceramics containing two different Hf concentrations. In the presentation the influence of Hf concentration on the thermoluminescence glow curves of  $Lu_2O_3$ :Tb,Hf ceramics will be presented and discussed.

Regular photoluminescence, photostimulated luminescence as well as thermoluminescence glow curves and spectra will also be analyzed.

Fig. 1. Thermoluminescence glow curves of the  $Lu_2O_3$ :Tb<sup>3+</sup> doped with different concentration of Hf<sup>4+</sup>, irradiated with 254nm light.

#### Literature

- [1] E. Zych, J. Trojan-Piegza, D. Hreniak and W. Stręk, *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, Number 3, 1318 1324.
- [2] S. Schweizer, J-M Spaeth and T.J. Bastow, J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 9111-9122.
- [3] W. Chen, Handbook of Luminescence, Display Materials and Devices, Vol. 2: Inorganic Display Materials, Edited by H.S. Nalwa and L.S. Rohwer, American Scientific Publishers: Stevenson Ranch, CA, 2003, pp 1-44.

# TEMPERATUROWE BADANIA XRD PRZEMIANY STRUKTURALNEJ DWUWYMIAROWYCH POLIMERYCZNYCH UKŁADÓW SPIN-CROSSOVER [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> DOTOWANYCH JONAMI Zn(II)

## Maciej Zubko<sup>a</sup>, Robert Bronisz<sup>b</sup>, Gabriela Bednarek<sup>a</sup>, Joachim Kusz<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice <sup>b</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Jony metali przejściowych trzeciego okresu o konfiguracji elektronowej 3d<sup>4</sup>-3d<sup>7</sup> mogą występować w polu ligandów o symetrii oktaedrycznej w formie wysoko – (HS) lub niskospinowej (LS). Znane są także układy, które pod wpływem zaburzenia zewnętrznego (np.: zmiana temperatury, przyłożenie ciśnienia bądź promieniowanie elektromagnetyczne) zmieniają swój stan spinowy. Przemiany takie (SCO) mogą zachodzić w wąskim zakresie temperatur i może im towarzyszyć efekt histerezy.

Szczególne zainteresowanie budzą kompleksy żelaza(II), w których zmianie właściwości magnetycznych towarzyszy wyraźny termochromizm. Kompleks  $[Fe(bbtr)_3](ClO_4)_2$  (gdzie bbtr=1,4-di(1,2,3-triazol-1-yl)butan) jest polimerem koordynacyjnym wykazującym bardzo ostre przejście spinowe z histerezą o szerokości ok. 8K ( $T_c \downarrow = 101, T_c \uparrow = 110$ ) [1].



Rys.1 Zależność xMT od temperatury (a) oraz sieć koordynacyjna dla związku [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (b)

Związek [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> krystalizuje w grupie przestrzennej P $\overline{3}$  i powyżej temperatury 120K jest w stanie wysokospinowym. W układzie tym każdy jon Fe(II) mostkowany jest za pomocą sześciu cząsteczek bbtr z sześcioma sąsiednimi jonami Fe(II), tworząc strukturę warstwową złożoną z dwuwymiarowej (2D) sieci koordynacyjnej (rys. 1b).

Do chwili obecnej nie została wyznaczona struktura niskospinowej formy kompleksu. Badania kinetyki procesu relaksacji HS $\rightarrow$ LS przeprowadzone na monokryształach za pomocą spektroskopii UV/VIS wykazały, że przejściu spinowemu towarzyszy strukturalna przemiana fazowa prowadząca do powstania struktury domenowej [2]. W temperaturach poniżej 70K szybkość procesu relaksacji fazy HS (wygenerowanej w wyniku eksperymentu LIESST) do fazy LS rośnie ze wzrostem temperatury. Powyżej 70K zależność ta ulega odwróceniu. Wyjaśnienie tego fenomenu wymagało uwzględnienia występowania obok oddziaływań dalekiego zasięgu także silnych oddziaływań bliskiego zasięgu prowadzących do procesów zarodkowania i wzrostu domen o takim samym stanie spinowym [3].

W celu wyjaśnienia powyższych zagadnień na poziomie strukturalnym rozszerzono badania na kompleks Zn(II). Wybór analogu cynkowego podyktowany był podobieństwem wartości promieni jonowych Zn(II) i wysokospinowego Fe(II). Kompleks [Zn(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> otrzymano w wyniku reakcji przeprowadzonej pomiędzy nadchloranem cynku(II) a bbtr. Związek ten w temperaturze pokojowej również krystalizuje w grupie  $P\overline{3}$  i jest izostrukturalny z wysokospinową formą [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Rentgenowskie pomiary temperaturowe przeprowadzone na monokryształach [Zn(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ujawniły występowanie w temperaturze 151K strukturalnej przemiany fazowej prowadzącej do trójskośnej grupy  $P\overline{1}$ .

Odkrycie niemagnetycznej przemiany strukturalnej w kompleksie Zn(II) stało się impulsem do przeprowadzenia dodatkowych badań, których celem było wyjaśnienie czy w kompleksie Fe(II) występuje niemagnetyczna przemiana strukturalna oraz uzyskanie informacji o zmianach strukturalnych zachodzących w obszarze przejścia spinowego. W szczególności interesująca jest odpowiedz na pytanie: czy przemiana ta poprzedza przejście spinowe.

Bardzo duże podobieństwo strukturalne kompleksów Fe(II) i Zn(II) pozwoliło na przeprowadzenia badań mających na celu ustalenie związku pomiędzy niemagnetycznymi przemianami strukturalnymi obserwowanymi w tych związkach. Dla potwierdzenia bądź wyeliminowania tej zależności przeprowadzono badania układów otrzymanych poprzez wdotowanie do sieci kompleksu Fe(II) jonów Zn(II). Pomiary stałych sieciowych oraz analiza refleksów dyfrakcyjnych dla serii dotowanych kompleksów [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wykazały, że temperatura przemiany strukturalnej (po raz pierwszy zaobserwowana w kompleksie Zn(II)) monotonicznie maleje wraz ze wzrostem zawartości Fe(II). Przemiana ta w czystym kompleksie [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> występuje w temperaturze 125K, czyli powyżej temperatury przejścia spinowego więc siłą sprawczą przejścia spinowego są zmiany strukturalne.

W pracy zostaną przedstawione wyniki temperaturowych pomiarów rentgenowskich monokryształów [Fe(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, [Zn(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> oraz układów dotowanych [Fe<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>(bbtr)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr 2493/B/H03/2008/34

- [1] R. Bronisz, Inorg. Chem. 44 (**2005**) 4463
- [2] I. Krivokapic, C. Enachescu, R. Bronisz, A. Hauser, Inorg. Chim. Acta, (2008), 3616
- [3] I. Krivokapic, C. Enachescu, R. Bronisz, A. Hauser, Chem. Phys. Letters, 455 (2008) 192.

## METASTABILNA STRUKTURA FAZOWA W POWŁOKACH Zn-X (X= Co, Mn, Ni) OTRZYMANYCH ELEKTROLITYCZNIE

<u>Marek Michalec<sup>1</sup></u>, Zbigniew Świątek<sup>2</sup>, Piotr Ozga<sup>2</sup>, Elżbieta Bielańska<sup>2</sup>, Jolanta Deda<sup>2</sup> i Magdalena Śliwa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup> Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Rentgenowskie badania strukturalne przeprowadzone w temperaturze pokojowej dla warstw Zn-Co i Zn-Ni zaraz po ich osadzeniu, wykazały obecność dwóch faz krystalizujących w układzie heksagonalnym: fazy  $\eta$ , będącej roztworem stałym Co lub Ni w Zn oraz przesyconej odpowiednio Co lub Ni fazy  $\eta_d$  o zdeformowanej strukturze krystalicznej. W strukturze obu faz atomy Co lub Ni są "podstawiane" w miejsce atomów Zn sieci krystalicznej cynku. Podstawienie tych atomów w miejsce atomów Zn powoduje zmianę parametrów komórki elementarnej sieci krystalicznej: gwałtowne zmniejszenie się wartości parametru *c* i stopniowy wzrost wartości parametru *a*.

Występowanie zdeformowanej, przesyconej X (X=Co, Mn, Ni) heksagonalnej fazy  $\eta_d$ -Zn-X jest wspólną cechą stopów Zn-X otrzymanych elektrolitycznie. Ponadto, w przypadku powłok Zn-Mn odpowiednie zwiększenie zawartości Mn w heksagonalnej fazie Zn-Mn prowadzi do powstania metastabilnej fazy  $\varepsilon$ -ZnMn (występującej w układzie Zn-Mn w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturze powyżej 150°C). Powłoki o dużej zawartości Mn zawierają dodatkowo fazę  $\zeta$  krystalizującą w układzie jednoskośnym o strukturze typu Zn<sub>13</sub>Mn.

Otrzymany układ faz w badanych powłokach nie jest w stanie stabilnym. W wyniku starzenia w warunkach naturalnych, zmienia się względny skład fazowy powłok. W powłokach Zn-Ni następuje krystalizacja regularnej fazy  $\gamma$  oraz wzrost zawartości fazy  $\eta$ . W przypadku powłok Zn-Mn obserwowany jest zanik metastabilnej fazy  $\epsilon$ -ZnMn przy jednoczesnym wzroście zawartości faz:  $\eta$ , Zn(Mn) i Zn<sub>13</sub>Mn.

Praca finansowana jest ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy zamawiany PBZ-MNiSW-3/3/2006.

## PROCES KRYSTALIZACJI FAZ W STABILNYCH CIEPLNIE SZKŁACH METALICZNYCH NiNbZrTiAl

# Tomasz Czeppe<sup>2</sup>, Zbigniew Świątek<sup>2</sup>, <u>Marek Michalec<sup>1</sup></u> i Jolanta Deda<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup> Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

Szkła metaliczne na osnowie Ni, zawierające znaczna zawartość Nb charakteryzują się dużą zdolnością do tworzenia szkła (GFA) o wysokiej wytrzymałości mechanicznej i odporności korozyjnej [1]. Ostatnie badania szkieł, zwłaszcza z dodatkami Al i Hf wykazały bardzo wysoką stabilność cieplną fazy amorficznej, przejawiającą się podwyższoną odpornością na procesy krystalizacji. W pracy przedstawiono wyniki badań szkieł o składzie  $Ni_{58}Nb_x(ZrTi)_{1-x}Al_3$ , (x = 5, 10, 20 i 25% at.). Przy zawartości około 15 % at. Al obserwuje się zmianę mechanizmu krystalizacji [2]. Stopy z niższą zawartością Nb krystalizują w sposób typowy dla jednego efektu termicznego, przy czym krystalizacja po jego zakończeniu jest kompletna. Stopy z wyższymi zawartościami Nb wykazują zachodzące procesy krystalizacji w trzech kolejnych efektach cieplnych, przy czym po zakończeniu ostatniego obserwuje się pojawienie się nanokryształów i bardzo znaczący wzrost zawartości fazy amorficznej. O ile sama "odporność" na krystalizację wzbudza duże zainteresowanie, brak jest prób wyjaśnienia procesu krystalizacji zarówno od strony krystalograficznej, jak również poprzez zbadanie mechanizmu krystalizacji aktywowanej termicznie przemiany fazowej. Powyższej problematyce poświęcona jest poniższa praca.

- [1] D.V. Louzgine-Luzgin, T. Shimada, A. Inoue, Intermetallics. 13 (2005) 1166.
- [2] T. Czeppe, P. Ochin, A. Sypień and Ł. Major, J of Physics: Conf. Series 144 (2009) 012038.

# STABILNOŚĆ TERMICZNA STOPÓW Zn-X (X = Co, Mn) OTRZYMANYCH ELEKTROLITYCZNIE NA PODŁOŻU Fe

## <u>Marek Michalec<sup>1</sup></u>, Zbigniew Świątek<sup>2</sup>, Piotr Ozga<sup>2</sup>, Elżbieta Bielańska<sup>2</sup> i Magdalena Śliwa<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup> Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

W pracy badano stabilność termiczną stopów Zn-Co i Zn-Mn otrzymanych elektrolitycznie z kompleksowych roztworów cytrynianowych. Materiał wyjściowy stanowiły świeżo osadzone na stali warstwy Zn-X (X = Co, Mn), posiadające strukturę wielofazową w stanie stabilnym ( $\eta$  - roztwór stały X w Zn) i metastabilnym ( $\eta_d$ -ZnX – przesycona X o zdeformowanej strukturze krystalicznej oraz  $\varepsilon$ -ZnMn – występująca w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturach powyżej 150°C, obie krystalizujące w układzie heksagonalnym). Rentgenowskie badania strukturalne przeprowadzono w zakresie temperatur od 25°C do 250°C.

Wraz ze wzrostem temperatury, wyjściowa struktura fazowa stopów Zn-X (X = Mn, Co) ulega zmianie. Obserwowany jest stopniowy zanik przesyconej X, zdeformowanej fazy  $\eta_d$ -ZnX krystalizującej w układzie heksagonalnym z jednoczesnym pojawieniem się fazy Zn<sub>13</sub>X krystalizującej w układzie jednoskośnym. W temperaturze 250°C w powłokach stopów ZnX występują już stabilne fazy  $\eta$  i Zn<sub>13</sub>X. W przypadku stopu Zn-Mn oprócz fazy cynkowej ( $\eta$ ) i fazy Zn<sub>13</sub>Mn występuje dodatkowo stabilna już faza  $\epsilon$ -ZnMn krystalizująca w układzie heksagonalnym.

Praca finansowana jest ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt badawczy zamawiany PBZ-MNiSW-3/3/2006.

# STRUKTURA FAZOWA BEZOŁOWIOWYCH STOPÓW LUTOWNICZYCH InSn OTRZYMANYCH ELEKTROLITYCZNIE NA PODŁOŻU MIEDZIANYM

# Marek Michalec<sup>1</sup>, Zbigniew Świątek<sup>2</sup> i Piotr Ozga<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup> Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków

W pracy przedstawiono wyniki badan strukturalnych stopów indowo-cynowych otrzymanych elektrolitycznie z kompleksowych roztworów cytrynianowych. Osadzanie prowadzono na podłożu miedzianym w różnych warunkach hydrodynamicznych przy zastosowaniu wirującej elektrody dyskowej. Zbadano wpływ składu roztworu oraz parametrów operacyjnych procesu (stosowany potencjał i warunki hydrodynamiczne) na skład chemiczny, strukturę fazową i teksturę osadzonych warstw. Badaniom poddano zarówno świeżo osadzone warstwy jak i warstwy starzone w warunkach naturalnych. W zakresie temperatur od 25°C do 200°C przeprowadzono badania termicznej stabilności osadów.

## CHARAKTERYZACJA MIKROSTRUKTURY KOMPOZYTU EUTEKTYCZNEGO COSi<sub>2</sub>-Si

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

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

Analiza równowag fazowych w układzie Co-Si pokazuje, iż możliwe jest otrzymanie kompozytu eutektycznego *in situ* CoSi<sub>2</sub>-Si przy składzie odpowiadającym  $C_E$  dla którego  $T_E = 1259$ °C. Celem prezentowanej pracy było przeprowadzenie analizy porównawczej mikrostruktury kompozytu eutektycznego CoSi<sub>2</sub>-Si otrzymanego technikami Bridgmana i Czochralskiego.

Procesy otrzymywania kompozytu w obu przypadkach prowadzone były w atmosferze ochronnej helu (99.999%). Substraty w postaci krzemu o wysokiej czystości (Si – 99.999%) i spektralnie czystego kobaltu (Co – *specpure*) były umieszczane w tyglach korundowych (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – o stożkowym zakończeniu w przypadku techniki Bridgmana i o płaskim dnie w przypadku techniki Czochralskiego. Po stopieniu wsadów otrzymane roztopy homogenizowano przy temperaturze 1500°C w czasie 2h. Krystalizacja kompozytów otrzymywanych techniką Bridgmana następowała podczas wyciągania tygla z roztopem z prędkością 1.0 mm/min do strefy niższych temperatur. W przypadku techniki Czochralskiego kompozyt wyciągany był z roztopu z prędkością 0.1-0.7 mm/min. Zastosowano również obroty zarodzi, które zawierały się w przedziale 4-24 obr/min.

Tak otrzymane kompozyty były przedmiotem wszechstronnych badań metalograficznych (mikroskopia świetlna i SEM), rentgenowskich (analiza fazowa) oraz mikroanalizy chemicznej (EDXS). Stwierdzono występowanie istotnych różnic w obrazach zgładów poprzecznych otrzymanych kompozytów.

# CHARAKTERYZACJA MONOKRYSZTAŁÓW CoSi<sub>2</sub> OTRZYMYWANYCH TECHNIKĄ CZOCHRALSKIEGO

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

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

W ostatnich latach przemysł urządzeń mikro i optoelektronicznych wykazuje duże zainteresowanie dikrzemkiem kobaltu (CoSi<sub>2</sub>) [1]. Zainteresowanie to związane jest z jego specyficznymi właściwościami fizyko-chemicznymi. CoSi<sub>2</sub> krystalizuje w strukturze typu C1 (typ fluorytu CaF<sub>2</sub>), grupa przestrzenna Fm3m. Charakteryzuje się względnie niską gęstością równą 4.95 gcm<sup>3</sup> oraz parametrem sieciowym równym  $a_o=5.3640$ Å. Wykazuje metaliczny charakter przewodności elektrycznej i cieplnej w tym niską oporność właściwą  $\rho$  w temperaturze pokojowej ( $\rho = 10 \div 18 \ \mu\Omega cm$ ), dużą termiczna stabilność i odporność na utlenianie oraz małe niedopasowanie sieciowe z podłożem (111) Si wynoszące 1.2% [2,3]. Dalsze badania pokazały, że dla polikrystalicznych próbek CoSi<sub>2</sub> moduł Younga jest równy E=160 GPa, mikrotwardość  $\mu HV = 5.52$ natomiast temperaturowy Vickersa wynosi GPa, współczynnik rozszerzalności liniowej α w przedziale 25-900°C zmienia się zgodnie z zależnością  $\alpha(T) = 9.47 + 7.4 \times 10^{-3} T$  [10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup>]. Z niskotemperaturowych pomiarów wynika, że CoSi<sub>2</sub> jest również nadprzewodnikiem, a temperatura krytyczna T<sub>c</sub> przejścia w stan nadprzewodzący jest równa  $T_c=1.26$ K [4].

W prezentowanej pracy dokonano analizy monokryształów CoSi<sub>2</sub>, otrzymanych metodą Czochralskiego [5]. Wsady bazowe topiono w tyglach wykonanych z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, które umieszczano w grafitowych elementach grzejnych. Czystość użytych materiałów wyjściowych była odpowiednio, dla kobaltu lepsza niż 99,5% a dla krzemu równa 99.9999%. Sumaryczne naważki zawierały się w przedziale 16-22 g. Wszystkie procesy wzrostowe prowadzono w atmosferze czystego helu (6N) i pod ciśnieniem w układzie wzrostowym równym 1 atm. Jako zarodzi używano prętów krzemowych o orientacji [111], długości 100 mm i przekroju poprzecznym ok. 25 mm<sup>2</sup>. Substraty umieszczano w tyglu, topiono i ujednorodniano w temperaturze 1450°C, następnie obniżano temperaturę roztopu do około 1340 °C i rozpoczynano opuszczanie zarodzi w kierunku powierzchni roztopu. W tym czasie uruchamiano układy obrotowe zarodzi i tygla. Po zetknięciu się zarodzi z powierzchnią roztopu zagłębiano ją na około 4 mm i po 10 minutach uruchomiono powolny proces wyciągania monokryształu. Stosowano następujące parametry wyciągania: prędkość obrotowa tygla (12 obr/min), prędkość obrotowa zarodzi (12 obr/min) i prędkość wyciągania monokryształu (0,2 mm/min). W dalszym etapie wyciągania monokryształu, zgodnie z warunkami panującymi na granicy roztop – monokryształ regulowano prędkość obrotową zarodzi w zakresie od 12 do 16 obr/min a szybkość wyciągania monokryształu od 0,2 do 0,4 mm/min, oraz dokonywano nieznacznych korekt temperatury roztopu w zakresie ±10 °C.

W wyniku przeprowadzonych hodowli otrzymano 5 monokryształów o średnicy od 8 do 13 mm i długości 70-100 mm. Tak otrzymane monokryształy cięto elektroiskrowo prostopadle do ich osi na płytki o grubości 2mm. Następnie przycięte płytki polerowano mechanicznie na papierach ściernych i polerce wibracyjnej w zawiesinie proszku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W dalszym etapie, próbki polerowano i trawiono chemicznie w roztworze o składzie 25 ml HF + 50 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Tak przygotowane próbki były przedmiotem badań metalograficznych, rentgenowskich oraz właściwości mechanicznych. Obserwacje metalograficzne pokazały, że w otrzymanych monokryształach występuje struktura komórkowa oraz charakterystyczne dla strukrury dyslokacyjnej jamki trawienia. Badania dyfraktometryczne ujawniły refleksy zgodne z danymi zawartymi w katalogach. Zaobserwowano również, że w początkowej części monokryształów występuje krzem w nadmiarowej ilości. Zjawisko to należy tłumaczyć wbudowaniem się w rosnący monokryształ atomów Si pochodzacych z zarodzi krzemowej. Znaczący wpływ na jednorodność otrzymanych monokryształów miała też czystość zastosowanych substratów. W oparciu o otrzymane dyfraktogramy rentgenowskie obliczono parametry sieciowe. Parametr sieciowy  $a_0$  dla przykładowego monokryształu wynosi 5,367 Å i nieznacznie się różni od literaturowego ( $a_0=5,364$  Å) [6]. Przeprowadzono także badania z wykorzystaniem metody Lauego. Technika Lauego pozwaliła stwierdzić, że zastosowane procedury umożliwiły otrzymanie monokrystałów CoSi<sub>2</sub> orientacji krystalograficznej [110] osi. W ramach wstępnych badań własności mechanicznych przeprowadzono pomiary mikrotwardości techniką Vickersa. Pomiary te pozwoliły stwierdzić, że mikrotwardość Vickersa badanych monokryształów wynosi 5,60 ±0,02 [GPa]. Otrzymana wartość jest nieznacznie wyższa od danych literaturowych.

- [1] Murarka S.P.: Intermetallics, **3**(1995) 173.
- [2] Poon M.C., Ho C.H., Deng F., Lau and H. Wong S.S., *Microelectronics Reliability*, 38 (1998) 1495.
- [3] Tsutsumi K., Takayanagi S., Ishikawa M. and Hirano T, J. Phys. Soc. Japan, 64 (1995) 2237.
- [4] Tsutsumi K., Takayanagi S. and Hirano T, *PhysicaB*, **310** (1997) 237.
- [6] Kartoteki ICDD, karta numer 38-1449, (2001).
- [5] Wokulski Z., Gurdziel W., Krawczyk J., Szostek K., Solid State Phenomena, 130 (2007) 233.

# WYSOKOCIŚNIENIOWA KRYSTALIZACJA JODOWODORKU DABCO Z WODY I Z ETANOLU

## Aneta Idczak, Anna Olejniczak i Andrzej Katrusiak

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

W wyniku analizy pomiarów dyfrakcji rentgenowskiej uzyskano dwie polimorficzne struktury niesolwatacyjne dabcoHI (grupa przestrzenna P2/c). Obie struktury stanowią tę samą fazę, tożsamą ze strukturą otrzymaną z metanolu [1], jednakże odmienną niż forma polimorficzna otrzymana w ciśnieniu atmosferycznym o grupie przestrzennej  $P\bar{6}$  m2 [2]. Poza tym, otrzymano dwie struktury solwatacyjne dabcoHI z wodą, których monokryształy powstały w ciśnieniu 0.50 GPa i 1.40 GPa (grupa przestrzenna, odpowiednio, Pbca i Pnma). Uzyskane kokryształy są nowymi strukturami. Każdy z nich charakteryzuje się inną stechiometrią oraz różną agregacją cząsteczek oddziałujących poprzez wiązania wodorowe. W każdej ze struktur występują wiązania wodorowe typu NH<sup>+</sup>…N, wyjątek stanowi jednak dabco·H<sub>2</sub>O (grupa przestrzenna Pnma), gdzie zaobserwowano brak tego typu oddziaływań. Jednakże w strukturze tej występują wiązania wodorowe NH<sup>+</sup>…I<sup>-</sup>, podobnie jak w dabcoHBr, które już w 0.40 GPa tworzy kryształy z wiązaniami wodorowymi NH<sup>+</sup>…Br<sup>-</sup> [3]. Oddziaływania tego typu nie występują w żadnej innej fazie zbadanej w ramach tej rozprawy.

Wszystkie otrzymane struktury mogą występować tylko w wysokim ciśnieniu i nie jest możliwa ich krystalizacja w warunkach normalnych. Otrzymane formy solwatacyjne występują tylko w zakresie ciśnienia 0.50 GPa – 1.40 GPa. Powyżej 1.50 GPa występują tylko formy solwatacyjne.

<sup>[1]</sup> Olejniczak A., Katrusiak A., Szafraski M., Publikacja w przygotowaniu.

<sup>[2]</sup> Szafraski M., Katrusiak A., J. Phys. Chem. B 2008, 112, 6779-6785

<sup>[3]</sup> Budzianowski A., Katrusiak A., J, Phys. Chem. B 2006, 110, 9755-9758

## PROBLEMY IDENTYFIKACJI NISKOSYMETRYCZNYCH MATERIAŁÓW KRYSTALICZNYCH

## Kazimierz Stróż

## Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice (kazimierz.stroz@us.edu.pl)

Autor przedstawia przyczyny niejednoznacznych opisów sieci niskosymetrycznych struktur i podejmuje próbę rozwiązania problemu podając nową procedurę testującą. Testy na zbiorze 300 międzymetalicznych struktur [1] o symetrii jednoskośnej pokazały, że publikowane zestawienia niskosymetrycznych struktur mogą być niespójne w znacznym stopniu.

Symetria sieci jest podstawą rozróżnienia 14 typów sieci i wyboru komórki konwencjonalnej [2]. Wybór zawodzi w układzie jednoskośnym (jeden kierunek symetrii) i trójskośnym (brak symetrii). Dodatkowymi przyczynami rozbieżności w opisach struktur układu jednoskośnego są: (i) Tylko 14% typów Bravais'go i aż 36% komórek Niggli'ego odpowiada sieci jednoskośnej. (ii) Ta sama jednoskośna centrowana sieć może być opisana 3 różnymi komórkami Buergera o identycznych krawędziach. (iii) W układzie jednoskośnym wyjątkowo krawędź b jest równoległa do osi o najwyższej krotności (b-setting). (iv) Niespójne algorytmy standaryzacji [3]: Schwarzenbach, 1963, Mighel, 1976, regula abc - Buerger, 1942, Balachow, 1956, regula *cab* – Donnay, Tunell i Barth 1934, Donnay, 1943, a < c,  $\beta \ge 90^\circ$  - Parthe i Gelato. 1984. (v)W Tablicach Krystalograficznych [4] usankcjonowano niejednoznaczności rozszerzając opisy do 6 "settingów". Symbole pozycji Wyckoffa w grupach 3,10,11,12,14 są zamienione w stosunku do wcześniejszych wersji Tablic.

Podczas wyznaczania symetrii sieci (*holoedrii*) metodą macierzową lub geometryczną metodą poszukiwań prostopadłości kierunków sieciowych i płaszczyzn sieciowych brane są pod uwagę tysiące całkowitoliczbowych macierzy lub tysiące par (*uvw*), [*hkl*]. Ostatnio Lebedev i in. [5] wprowadzili ideę kombinatorycznego generowania macierzy symetrii o elementach {-1,0,1} argumentując, że wynikowy zbiór pokrywa przestrzeń izometrii komórek zredukowanych (Buergera lub Niggli'ego). Należy jednak dokładnie określić kryteria jakie musi spełniać opis sieci, aby jej macierze symetrii zawierały się zbiorze macierzy o elementach 0,  $\pm 1$ . Wynikiem analizy zbioru 980 macierzy (nazwijmy go przestrzenią V) jest następujący lemat.

Zbiór operacji punktowych rzeczywistych struktur krystalicznych opisywanych względem komórki Buergera lub komórki, która w przestrzeni odwrotnej jest komórką Buergera jest równoważny kombinatorycznej przestrzeni V potencjalnych macierzy symetrii o elementach {-1, 0, 1}.

Daje on praktyczne kryterium opisów symetrii sieci macierzami o elementach {-1,0,1} oraz wskazuje na obecność w przestrzeni V także macierzy, które nie odpowiadają komórkom zredukowanym. Żmudne testowanie wielu całkowitoliczbowych macierzy można zastąpić efektywnym filtrowaniem łatwo generowanej przestrzeni V, bez obawy przeoczenia jakiejkolwiek operacji symetrii.

Obrót właściwy  $\mathbf{v}' = \det(\mathbf{v})\mathbf{v}$  każdej operacji symetrii  $\mathbf{v}$  (pomijając tożsamość i inwersję) rozwarstwia sieć [6] na jednowymiarową podsieć niezmienniczych węzłów [*uvw*] i rodzinę dwuwymiarowych płaszczyzn sieciowych (*hkl*), niezmienniczych jako

całość. Wynik można także interpretować jako opis jednego niezmienniczego kierunku w przestrzeni rzeczywistej  $\mathbf{v}' \rightarrow [uvw]$  i odwrotnej  $\mathbf{v'}^T \rightarrow (hkl)$ . Druga interpretacja pozwala wykorzystać klasyczne procedury wyprowadzenia symbolu operacji [7]. Wskaźniki [*uvw*] i (*hkl*) zapisane łącznie jeden obok drugiego to *wskaźniki rozwarstwienia sieci*, które po uzupełnieniu o standardowy symbol operacji (np. 3<sup>+</sup>) tworzą pełny geometryczny opis przekształcenia punktowego. Rozwarstwienia zawierają bogatą charakterystykę geometryczną macierzy symetrii, np. rozróżniają osie dwukrotne w komórkach Niggli'ego. Komórki układu jednoskośnego charakteryzują się tą samą symetrią punktową 2/*m* (czterema elementami symetrii 1,  $\overline{1}$ , 2 i *m*), lecz rozwarstwienia sieci odpowiadające osiom dwukrotnym są różne (Tabela 1). W dwóch przypadkach do pełnego rozróżnienia konieczna jest charakterystyka typu komórki.

<b>J</b>	σ							
Niggli	Typ komórki	Oś dwukrotna	Transformacja	Niggli	Typ komórki	Oś dwukrotna	Transformacja	
10	"+"	$2[1\overline{1}0](1\overline{1}0)$	$\overline{1}\overline{1}0/1\overline{1}0/001$	27	"+"	2[100](211)	$1\overline{2}0/\overline{1}00/01\overline{1}$	
14	,,-,,	$2[1\overline{1}0](1\overline{1}0)$	$\overline{1}\overline{1}0/\overline{1}10/00\overline{1}$	43	,,-,,	2[112](001)	$110/\overline{1}\overline{1}\overline{2}/\overline{1}00$	
17	,,-,,	2[110](111)	$1\overline{1}0/\overline{1}\overline{1}0/\overline{1}0\overline{1}$	28	"+"	2[102](001)	$100/\overline{1}02/0\overline{1}0$	
20	"+"	$2[01\overline{1}](01\overline{1})$	$0\overline{1}\overline{1}/01\overline{1}/100$	29	"+"	2[120](010)	$100/1\overline{2}0/00\overline{1}$	
25	,,-,,	$2[01\overline{1}](01\overline{1})$	$0\overline{1}\overline{1}/0\overline{1}1/\overline{1}00$	30	"+"	2[012](001)	$010/01\overline{2}/\overline{1}00$	
33	,,-,,	2[010](010)	100/010/001	37	,,-,,	$2[100](20\overline{1})$	$\overline{1}0\overline{2}/100/0\overline{1}0$	
34	,,-,,	2[001](001)	$100/00\overline{1}/010$	39	,,-,,	$2[100](2\overline{1}0)$	$\overline{1}\overline{2}0/\overline{1}00/00\overline{1}$	
35	,,-,,	2[100](100)	$010/\overline{1}00/001$	41	,,-,,	$2[010](02\overline{1})$	$0\overline{1}\overline{2}/0\overline{1}0/\overline{1}00$	

Tabela 1. Zależność pomiędzy symbolem dualnym osi dwukrotnej w komórce Niggli'ego układu jednoskośnego i typem tej komórki a transformacją do komórki konwencjonalnej.

Procedurę testującą zaimplementowano w arkuszu kalkulacyjnym Excela jako 2 makra. Pierwsze makro redukuje komórkę algorytmem Křivy'ego i Grubera [8]. Wyniki wykorzystywane są w drugim makrze do utworzenia filtru i wylistowania operacji symetrii zgodnych z parametrami zadanej komórki. Gdy rozpoznana jest komórka Niggli'ego układu jednoskośnego, komputer przelicza ją na komórkę konwencjonalną według transformacji zawartych w Tabeli 1.

Przykładowo, komórka prymitywna  $AgAsPbS_3$  opisana jest parametrami: a = 0,83199 nm, b = 1,26319 nm, c = 0,72705 nm i  $\beta = 140,05^{\circ}$ . Po zredukowaniu otrzymuje się komórkę o parametrach: a = 0,599 nm, b = 0,727 nm, c = 1,263 nm i  $\gamma = 91,204^{\circ}$ . Operacja symetrii odpowiadająca osi dwukrotnej wskazuje na komórkę Niggli'ego nr 34 i transformację  $100/00\overline{1}/010$  prowadzącą do skorygowanej komórki konwencjonalnej: a = 0,599 nm, b = 1,263 nm, c = 0,727 nm i  $\beta = 91,204^{\circ}$ .

Powyższe streszczenie wyjaśnia podstawy metody; tabele wyników zostaną przedstawione na sesji posterowej.

- [1] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*. Materials Park: ASM International (1996).
- [2] J. D. H. Donnay, H. M. Ondik, eds., *Crystal Data*, Vol.2, Introduction. Washington: Nat. Bureau of Standards (1973).
- [3] E. Parthé, L. M. Galeto, Acta Cryst., A40 (1984) 169-183
- [4] Th. Hahn, ed.: International Tables for Crystallography, Vol. A., Dordrecht: Kluwer (1983).
- [5] A. A. Lebedev, A. A. Vagin, G. N. Murshudov, Acta Cryst., D62 (2006) 83-95.
- [6] Fuksa J., Engel P., Acta Cryst., A**50** (1994) 778-792.
- [7] K. Stróż, Acta Cryst., A63 (2007) 747-754.
- [8] I. Křivý, B. Gruber, Acta Cryst., A32 (1976) 297-298

# MORFOLOGIA OBSZARU PĘKANIA KOMPOZYTÓW TYPU CQ STOPÓW Al-Cu-Fe

## Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz

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

Specyficzną grupą nowoczesnych kompozytów funkcjonalnych są kompozyty o krystalicznym zbrojeniu i kwazikrystalicznej osnowie (kompozyty typu CQ), których właściwości wynikają z połączenia plastycznej krystalicznej osnowy oraz stabilnego wysokotemperaturowo, posiadającego wysoką twardość i mały współczynnik tarcia powierzchniowego kwazikrystalicznego zbrojenia [1]. Kompozyty typu CQ mogą być wykorzystywane w przemyśle samochodowym czy lotniczym [2].

Materiał do badań otrzymano w procesie krzepnięcia kierunkowego metodą Bridgmana stopu o składzie  $Al_{60}Cu_{26}Fe_{14}$ . Do wytopu użyto pierwiastków o czystości 5N a proces wytopu prowadzono w piecu indukcyjnym z pionowym gradientem temperatury w helowej atmosferze ochronnej. Temperaturę procesu ustalono na poziomie 1450°C a prędkość wyciągania tygla ze strefy wysokiej temperatury wynosiła 0,07 mm/min. Otrzymane wlewki pocięto wstępnie na plastry równoległe oraz prostopadle do kierunku krzepnięcia. Część plastrów, które uległy destrukcji w procesie formowania próbek do dalszych badań, poddano analizie fraktograficznej. Przeprowadzono także proszkową rentgenowską analizę fazową (XRD) oraz mikroanalizę chemiczną (SEM/EDS) i badania metodą topografii rentgenowskiej.

Analizę fazową przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS PW1130/00. Wykazała ona występowanie trzech faz: regularnej fazy  $\beta$ (Al (Cu,Fe)), występującej jako osnowa, jednoskośnej krystalicznej fazy  $\lambda$  (Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>) oraz kwazikrystalicznej ikosaedrycznej fazy  $\Psi$  (Al<sub>62.5</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12.5</sub>), pełniącej rolę zbrojenia.

Główne badania obszaru przełomów powadzono przy pomocy elektronowego mikroskopu skaningowego JEOL JSM-6480. Analiza wykonanych mikrofotografii pokazała strukturę oraz rozkład i kształt włókien zbrojenia w kompozycie. Natomiast przełom uwidocznił obszary występowania równoległych włókien zbrojenia, wzdłuż których nastąpiło kruche pękanie. Obserwowano również większe obszary osnowy, której proces pękania nastąpił w płaszczyźnie, która jest najprawdopodobniej płaszczyzną łatwego poślizgu fazy  $\beta$ . Na mikrofotografiach można zauważyć także charakterystyczny schodkowy sposób pękania.

Reasumując, próbki ulegają pękaniu wzdłuż stopni równoległych do kierunku krzepnięcia. Są obserwowane uprzywilejowane płaszczyzny, wzdłuż których pękanie następuje łatwiej. Płaszczyzny te są ukierunkowane poprzecznie do kierunku krzepnięcia kompozytu.

<sup>[1]</sup> J.M. Dubois: Quasicrystals, an introduction to structure, physical properties and applications. Springer-Verlag, 2002

<sup>[2]</sup> F. Masa, I. Akihisa, K. Hisamichi: Japanese Patent; application nr. 2005092072; (2006) Honda Corp.

## WYSOKOCIŚNIENIOWA STRUKTURA MOCZNIKA

## Kinga Ostrowska, Anna Olejniczak i Andrzej Katrusiak\*

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, \*Corresponding author: katran@amu.edu.pl

W warunkach normalnych mocznik krystalizuje w układzie tetragonalnym, w grupie przestrzennej  $P\overline{4} 2_1m$  [1]. W krysztale mocznika bardzo duża rolę odgrywają oddziaływania międzycząsteczkowe, a w szczególności wiązania NH…O. Cząsteczki mocznika w krysztale łączą się za pomocą wiązań wodorowych tworząc wysokosymetryczne kanały.

Monokryształy mocznika fazy I, III i IV zostały wytworzone *in situ* w komorze wysokociśnieniowej [2] z kowadełkami diamentowymi [3], a ich struktury wyznaczono za pomocą dyfrakcji promieniowana rentgenowskiego. W ciśnieniu 0.48 GPa [4] przy przemianie z fazy pierwszej (tetreagonalna grupa przestrzenna  $P\bar{4}2_1m$ ) do drugiej (rombowa grupa przestrzenna  $P2_12_12_1$ ) kanały występujące w fazie I zapadają się, jedno z wiązań NH···O zostaje zerwane, a zdolność koordynacji atomów wodoru przez tlen spada z 4 do 3. Powyżej 2.80 GPa [5] w fazie IV (rombowa grupa przestrzenna  $P2_12_12_2$ ) system wiązań wodorowych z fazy I oraz atom tlenu zdolny do przyjęcia 4 protonów ponownie się pojawiają. Przemiany fazowe w moczniku zostały uzasadnione przez mikrostrukturalny mechanizm polegający na oddziaływaniach wywołanej ciśnieniowo reorientacji cząsteczek, oraz wiązań wodorowych konkurujących o dostęp do wolnych par elektronów grupy karbonylowej, a także wzrastającej roli oddziaływań van der Waalsa. Żadna z otrzymanych faz nie zawiera wiązań wodorowych najczęściej spotykanych w kokryształach mocznika.

- [1] Becker, K.; Jancke, W. Z. physik. Chem. **1921**, 99 242 Marc, H.; Weissenberg, K. Z. Phys. **1923**, 16,1
- [2] Katrusiak, A. Acta Cryst. 2008, 64, 135-148
- [3] Merrill, L.; Bassett, W. A. Rev. Sci. Instrum., 1974, 45, 290
   Lawson, A. W.; Tang, T. Y. Rev. Sci. Instrum. 1950, 21, 815
   Jameson, J. C.; Lawson, A. W.; Nachtreib, N. H. Rev. Sci. Instrum. 1959, 30, 1016-1019
   Jayaraman, A. Rev.Mod. Phys. 1983, 55, 65
- [4] Bridgman, P.W. Proc. Amer. Acad. Arts& Sci. 1916, 52, 91-187
- [5] Weber, H-P.; Marshall, W. G.; Dmitriev, V. Acta Cryst 2002, A58, suplement C174

# WYSOKOCIŚNIENIOWA STRUKTURA KRYSZTAŁÓW PIRYDYNY

### Katarzyna Jakóbek i Andrzej Katrusiak

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

Niskotemperaturowa faza I pirydyny należy do układu rombowego, grupa przestrzenna  $Pna2_1$ , a = 17.524(3) Å, b = 8.969(2) Å, c = 11.352(2) Å. Pirydyna wysokociśnieniowa, wykrystalizowana w 1.20 GPa/296 K, jest tej samej fazy, o wymiarach komórki elementarnej: a = 17.2800(4) Å, b = 8.7610(18) Å, c = 11.0030(2) Å. Stwierdzono, że faza ta jest stabilna w temperaturze 5 K [2] i 153 K [1]. Odpowiadające sobie odległości najkrótszych kontaktów międzycząsteczkowych, największe wartości osiągają w 153 K, najmniejsze w 5 K. Pośrednie wartości odpowiadających sobie krótkich kontaktów występują w ciśnieniu 1.20 GPa/296 K.

Zauważono, że ułożenie cząsteczek pirydyny i benzenu w strukturach tych kryształów jest podobne. Cząsteczki benzenu fazy I oddziałują między sobą ustawiając się wzajemnie niemal prostopadle do swoich pierścieni i tworząc wiązania wodorowe  $C - H \cdots \pi$  pierścienia aromatycznego  $C_6H_6$ . Na ułożenie cząsteczek pirydyny wpływ ma atom azotu, który posiada wolne pary elektronowe, mogące znacznie deformować prostopadłe ułożenie cząsteczek.

Wyznaczono i omówiono strukturę kokryształu pirydyny i metanolu otrzymanego z mieszaniny tych związków w stosunku molowym 1:1 w ciśnieniu 1.80 GPa/296 K. Na podstawie uzyskanych danych określono symetrię grupy przestrzennej kokryształu jako *Pc*. Komórka elementarna w części niezależnej zawiera trzy cząsteczki pirydyny i jedną cząsteczkę metanolu.

Dla pirydyny na podstawie przeprowadzonych badań oraz danych literaturowych [3,4] nakreślono diagram fazowy.

- [1] Mootz D.; Wussow H. G.; Crystal structures of pyridine and pyridine trihydrate. J. Chem. Phys. 1981, 75, 1517-1522
- [2] Crawford, L., Kirchner, M. T., Bläser, D., Boese, R., David, W., Dawson, A., Gehrke, A., Ibberson, R. M., Marshall, W.G., Parsons, S., Yamamuro, O.; Isotopic Polymorphism in Pyridine; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 755-757
- [3] McCullough, J. P., Douslin, D. R., Messerly, J. F., Hossenlopp, I. A., Kincheloe, T. C., Waddington, G.; Pyridine: Experimental and Calculated Chemical Thermodynamic Properties between 0 and 1500°K.; a Revised Vibrational Assignment. J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, 4289–4295
- [4] Helm R, V., Lanum W. J., Cook G. L., Ball J. S.; Purification and Properties of Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine and 2-Methylpyridine. *J. Phys. Chem.*, **1958**, *62* (7), 858–862

# CHARAKTERYSTYKA PRZEMIANY FAZOWEJ W MONOKRYSZTAŁACH NIOBIANU STRONTOWO – BAROWEGO Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0.39</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

K. Wokulska<sup>1</sup>, P. Pacek<sup>1</sup>, J. Dec<sup>2</sup>, T. Łukasiewicz<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>Institute of Materials Science, University of Silesia, 12, Bankowa Str., Pl - 40-007, Katowice, Poland.
 <sup>2</sup>Institute of Physics, University of Silesia, 4, Uniwersytecka Str., Pl - 40-007, Katowice, Poland.
 <sup>3</sup>Institute of Electronic Materials Technology, 133, Wólczyńska Str., Pl - 01-919, Warsaw, Poland.

Od wielu lat istnieje ciągłe zapotrzebowanie na nowe materiały, coraz sprawniejsze, coraz bardziej czułe na zmiany środowiska, takie jak temperatura, ciśnienie, pole elektryczne, pole magnetyczne i in. Takie materiały, które reagują subtelną zmianą własności fizycznych i chemicznych na niewielkie ilości atomów domieszki bądź odchylenia od stechiometrii mogą być przydatne jako tzw. materiały funkcjonalne. Szczególnie materiały ferroelektryczne są w tym celu szeroko stosowane, a przejścia fazowe najczęściej generują siłę napędową dla takiego zachowania materiałów (smart materials). Tlenkowe kryształy ferroelektryczne rokują nadzieje na możliwości takich zastosowań.

Przedmiotem naszego zainteresowania jest niobian strontowo – barowy Sr<sub>0.61</sub>Ba<sub>0..39</sub> Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (SBN61) ferroelektryk relaksorowy z rozmytą przemianą fazową. Krystalizuje on w strukturze tetragonalnego brązu wolframowego (TBW) o grupie przestrzennej *P4bm* w temperaturze pokojowej, a powyżej  $T_C \cdot P\overline{4}b2$ . Szkielet tej struktury zbudowany jest z oktaedrów tlenowych połączonych ze sobą narożami. W tak powstałym szkielecie tworzą się tunele o przekroju trójkątnym, czterokątnym i pięciokątnym wzdłuż krystalograficznej osi Z. Jony niobu zajmują miejsca wewnątrz oktaedrów tlenowych, a kationy Sr<sup>2+</sup> i Ba<sup>2+</sup>, w zależności od wielkości promieni jonowych, wchodzą w różne przestrzenie między oktaedrami.

Metodą Bonda wyznaczono precyzyjne zmiany parametrów sieciowych ( $\Delta d/d = 10^{-6}$ ) w funkcji temperatury, co pozwoliło wyznaczyć temperaturę przejścia fazowego – 346K ± 3K. Poddano analizie charakter zmian temperaturowych parametrów *a* i *c*. Podczas gdy parametr *a* monotonicznie rośnie wraz z temperaturą, natomiast parametr c maleje, a w pobliżu punktu przejścia fazowego doznaje zmiany i zaczyna rosnąć wraz z temperaturą. Rozkład anizotropowych zmian parametrów sieciowych w funkcji temperatury pozwolił wyznaczyć liniowe współczynniki rozszerzalności termicznej  $\alpha$  i określić charakter przejścia fazowego. Jest to typowa struktura defektowa i jak można przypuszczać, zmiany parametrów komórki elementarnej związane są z obsadzeniem pozycji atomowych, co istotnie wpływa na temperaturę przejścia fazowego T<sub>c</sub>.

# TEKSTURA I WŁASNOŚCI MECHANICZNE ELEKTROLITYCZNIE NANOSZONYCH WARSTW MIEDZI

## Stanisław Jan Skrzypek<sup>1</sup>, Joanna Kowalska<sup>1</sup>, Małgorzata Witkowska<sup>1</sup>, Naroa Molina<sup>3</sup>, Adam Bunsch<sup>1</sup>, Wiktoria Ratuszek<sup>1</sup>, Wiesław Rakowski<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, Kraków (skrzypek@agh.edu.pl)
 <sup>2</sup> Wydział Inzynierii Mechanicznej i Robotyki, Akademia Górniczo-Hutnicza
 <sup>3</sup> CIDETEC Centre for Electrochemical Technologies, San Sebastian Espania

Osadzanie elektrolityczne jest jedną z metod, w wyniku której można otrzymać metaliczne filmy o zadawalających własnościach fizycznych i mechanicznych oraz o dobrej przyczepności do podłoża. Metoda ta jest szeroko stosowana przy produkcji obwodów drukowanych jak również w elektronice i przemyśle samochodowym.

W prezentowanej pracy analizowano wpływ parametrów elektrolitycznego osadzania (warunków prądowych) na tworzącą się teksturę i własności mechaniczne w otrzymanych powłokach miedzi. Analizowano powłoki miedzi otrzymane przy użyciu kąpieli o różnym składzie chemicznym w warunkach prądu pulsacyjnego. Osadzanie elektrolityczne prowadzi do otrzymania powłok miedzi o różnej teksturze, co łączy się z anizotropią własności.

eksploatacyjnych obwodów Jednym ze skutków drukowanych iest elektromigracja atomów w polu elektrycznym przy podwyższonej temperaturze. Wiadomym jest, że elektromigracja zależy od tekstury filmu miedzi. Można się spodziewać, że tekstura bedzie również wpływać na mechaniczne i wizualne własności powłok miedzi oraz na przyczepność do podłoża. Dlatego też w pracy prowadzono badania nad relacją pomiędzy teksturą a tymi właśnie własnościami. Analizowano tekstury nanoszonych elektrolitycznie warstw dla różnych warunków osadzania tj. warunków prądowych i czasu impulsów prądowych. Wyniki pomiaru textury przedstawiono w postaci figur biegunowych, funkcji rozkładu orientacji (FRO), obliczonych odwrotnych figur biegunowych. Różne warunki prądowe prowadzą do otrzymania tekstur warstw miedzi różniących się jakościowo składowymi tekstury {hkl}<sub>i</sub><uvw><sub>i</sub>. Uproszczony indeks tekstury (stosunki intensywności i indeks M) otrzymano na podstawie dyfrakcji w geometrii Bragg-Brentano. Wskaźnik tekstury elektrolitycznie nanoszonych warstw miedzi i własności mechaniczne mogą być skorelowane z indeksem tekstury. Stwierdzono, iż mimo że indeksy te nie niosą kompleksowych informacji o teksturze, mogą być użyte do analizy korelacji procesu technologicznego i własności powłok. Stwierdzono, że tekstury warstw miedzi otrzymane w standardowej kąpieli są zróżnicowane i występują pewne relacje pomiędzy teksturą i własnościami.

## PURIFICATION OF NATURAL GAS WITH ZEOLITES

Andrzej Miecznikowski<sup>1</sup>, Jan Krason<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Department of Fuels Chemistry and Technology, Wroclaw University of Technology, ul. Gdanska 7/9, 50-344 Wroclaw, Poland; E-mail: miecznik@pwr.wroc.pl
 <sup>2</sup>Geoexplorers International, Inc, 5777 East Evans Ave. Suite 4, Denver, Colorado 80222, USA, E-mail: geo@expl.comcastbiz.net

Natural gas is a mixture of hydrocarbon gases, primarily of methane CH<sub>4</sub> 70-95%. But it also can contain ethane  $C_2H_6$  1-5%, propane  $C_3H_8$  0-20%, butane  $C_4H_{10}$  0.1-0.3%, pentane  $C_5H_{12}$  0-0.14%, heptane  $C_7H_{16}$  0-0.013% and other hexane, also non hydrocarbons "dust" including: trace of mercury, vapor water 16-32mg/m<sup>3</sup>, carbon dioxide CO<sub>2</sub> 0-8%, nitrogen N<sub>2</sub> 0.7-0.5% (but it can contain as much as 30-40% or more 60%), oxygen O<sub>2</sub> 0-5%, hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) 0-5%, helium 0-0.01% and others traces of rare gases such as argon. neon, and xenon. Depending of the location of gas deposits, oil or natural gas fields the above typical composition can vary. In Poland e.g. in 2008, 15.6 billion m<sup>3</sup>/year (including 5 billion m<sup>3</sup>/year from domestic production) of E (GZ50) methane-rich 90% gas is used. [1,2]

Natural gas for storage, transport in pipelines and ship tankers and as a fuel for vehicles with Compressed Natural Gas (CNG) at 20-22MPa/197.4 – 217.1atm or more, Liquefied Natural Gas (LNG) at -163°C, 25kPa and Liquefied Petroleum Gas (LPG; propane 60%-butane 40%) forms are used. Liquefaction at vapor pressure for pure: propane 220kPa//2.17atm at 20°C, butane 2.2MPa/21.7atm at 55°C, with different proportion can be of lower pressure. The molecular weight of LPG is heavier than air.

From raw natural gas, before transport and liquefaction, the vapor and liquid water, carbon dioxide, hydrogen sulfide, mercury and other components by purification and fractionation processing to obtain almost methane 100%, should be removed. The fractions from natural gas are applied for industrial purposes. LNG is odorless, colorless, non-corrosive and non-toxic.

Combustion of methane-oxygen is exothermic reaction as result is carbon dioxide, water and 891 kJ of energy

 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 891 \text{ kJ}$ 

Raw natural gas processing is according the scheme: Raw Gas from wells/condensate to oil refinery, wastewater removal/acid gas removal hydrogen sulfide, carbon dioxide by zeolites and other methods of processing/dehydration Pressure Swing Adsorption (PSA), zeolites/mercury removal zeolites, activated carbon/nitrogen rejection zeolites, cryogenic process /LNG recovery turbo expander and demethanizer, zeolite absorption //fractionation train//sweetening units/

Zeolite alumino-silitaces natural minerals and synthetic according to their porosity, molecular sieve and ion exchangeable properties are widely applied for: vapor water (against gas hydrates creating inside pipelines and blocking gas transmission at low temperatures) [3], carbon dioxide  $CO_2$ , hydrogen sulfide  $H_2S$ , nitrogen  $N_2$ , and mercury Hg from raw natural gas removal

**Experimental.** The simulation of the sorption of gases by the zeolite performed by means of the Molecular Modeling Cerius<sup>2</sup> sorption program version 4.10. Samples of

clinoptilolite zeolites from "Tadeo" Concession located in San Luis Potosi State, Central Mexico, were used for laboratory investigations. For comparison of adsorption capacity of gases on clinoptilolite and synthetic zeolites 5A (CaA) and 4A (NaA) were measured [4]. The gas adsorption isotherms were determined, by gravimetric method with a vacuum apparatus equipped with a McBain quartz spring balance, which was utilized for adsorption measurements at 298 K. Fig.1.

**Results and Discussion.** The simulation results in the following amounts of molecules loading n per unit cell of clinoptilolite at T=293K and P=101 kPa:  $n(CO_2)=5.44$ ,  $n(N_2)=1.73$ ,  $n(H_2S)=7.7$ , n(Hg)=2.12 Fig.2.

The adsorption capacity of  $CO_2$  is higher for synthetic zeolites 5A and 4A than for natural clinoptilolite. Samples of clinoptilolite washed have higher capacity adsorption from treatment with content of 2moles of HCl. The reason is dealumination of aluminosilicate framework structure of clinoptilolite and diminishes its porosity.





**Figure 1.** Adsorption isotherms of  $CO_2$  (experimental and theoretical simulation by Cerius<sup>2</sup> Sorption program) on clinoptilolite (CLP): zeolite 5A--+--, zeolite 4A ---, simulation Cerius<sup>2</sup> -•-, CLP-washed with H2O - $\diamond$ -, CLP-2M HCl treatment -- $\Box$ --.

**Figure 2.** The framework of the clinoptilolite unit cell with sorbed hydrogen sulfide, simulated by Cerius<sup>2</sup> Sorption program.

Natural and synthetic zeolites as indicated measurements of sorption and molecular sieve properties are applied on huge scale in natural gas processing: Dehydration, PSA, acid gas removal ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ), mercury, nitrogen rejection and others. Water vapours and mercury are corrosive in pipelines and devices for LNG regasification process to respectively pressure in pipeline transmission.

The natural zeolites are cheaper then synthetic A and X, Y faujasite type. The CNG, LNG, LPG have broad uses for vehicles, the cost of them as a fuel is 50% lower than petrol.

#### References

- [1] J. Molenda, ed. Natural gas as fossil fuel (in Polish: Gaz ziemny surowiec i paliwo); Śląsk; 1974 p.58, table 2.6.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: vol.22 Natural Gas pp.477-529, vol.39 Zeolites p.645 ed. Wiley-VCH 2003
- [3] G. D. Holder and P.R. Bishnoi; Editors: Gas Hydrates Challenges for the Future: Annals of the New York Academy of Sciences vol. 912, New York Academy of Sciences. New York 2000 pp. 1-16, 18.
- [4] US Patent 5164076/1992: Process for the adsorption of the hydrogen sulfide with clinoptilolite molecular sieves.

## ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BINARY SYSTEM BEHAVIOR UNDER STRESSING WITH ELECTRIC FIELD AND TEMPERATURE

## Witold Mielcarek, Krystyna Prociów and Joanna Warycha

#### Institute of Electrotechnics, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 50-369 Wrocław, Poland

The ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system constitutes basis for varistor ceramics. As varistors guard expensive and voltage sensitive equipment from physical damage the stability of varistors against electric stresses is of particular importance. It is believed [1,2] that a redistribution of ions at ZnO grain boundary in Bi2O3 layer may be responsible for degradation effect. Occurrence of ionic motion is deducible from thermally stimulated currents (TSC) measurements. The  $(ZnO)_{0.99}(Bi_2O_3)_{0.01}ZnO-Bi_2O_3$  samples were prepared using a conventional ceramic technique. The 0.99molZnO+0.01molBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures were ball-milled in deionized water for 18 hours. After drying, they were added with binder (7wt%) and sifted through a nylon mesh and palletized in discs 15 mm in diameter and 2 mm thick. The discs were placed into the furnace whose temperature was raised at the rate of 3°C per minute up to 1250°C and kept for 1 hour. To examine the defects influence on TSC characteristics the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples were heated in turn to 650°C, 800°C and 884°C. In case of heating to 884°C the sample was furnace cooled to 740°C, then quenched in an open air.



The crystal phases in samples were identified using X-ray diffraction (XRD) method by means of DRON-2 powder diffractometer with Fe filtered Co radiation. The XRD patterns were recorded in a scan mode so that  $\Delta 2\theta = 0.05^{\circ}$  and then compared with PDF data. The microstructure of samples was examined by scanning electron microscopy (SEM) method using Jeol JSM-5800 and EDS Oxford microanalyser

Fig. 1 SEM micrographs of  $(ZnO)_{0.99}(Bi_2O_3)_{0.01}$  sample. Scale bar 100µm. Chemical composition (in at. %) of bright phase in  $(ZnO)_{0.99}(Bi_2O_3)_{0.01}$  sample:  $Zn_{0.115}Bi_{0.285}O_{0.6.0}$ .



Fig. 2 X-ray powder diffraction patterns of the  $(ZnO)_{0.99}(Bi_2O_3)_{0.01}$ sample: as-processed (with  $\alpha$  $Bi_2O_3$ ) and after post-processing annealing in turn at 650°C, 800°C and 884°C.

Table 1. ZnO crystallite sizes in (ZnO)<sub>0.99</sub>(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.01</sub> sample after post-processing annealing

$(ZnO)_{0.99}(Bi_2O_3)_{0.01}$	Temperature of post-processing annealing [°C]			
sample	650	800	884	
Intensity I	489	1107	874	
Diffraction angle $2\Theta$	32.29	32.32	32.33	
Size of crystallites D [A]	256	285	216	

Table 2. Parameters of TSD currents of degraded ZnO- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples

Sample	E	T <sub>max</sub>	I <sub>max</sub>	
designation	[eV]	[°C]	[µA]	
ZnBiO650	2,09	263	2,33	
ZnBiO884	1,91	322	6,26	



Concluding, the occurrence of the TSD currents in degraded ZnO varistors depends on the polimorph form in which the bismuth oxide is exhibited in varistor. The other effect strongly related to the degradation phenomenon is the charge accumulation – proportional to the rate of degradation. When it comes to ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary system the TSD currents appears when Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is in  $\gamma$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> form with defected structure which is good oxygen ion conductors. When Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on grain boundaries is in low-conductive forms i.e. in  $\alpha$  or well crystalized  $\gamma$  form or in amorphic form, none of the high temperature TSD maxims occurs. The activation energies of TSD currents occurrence in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are about 2 eV.

The authors gratefully acknowledge the support of the Ministry of Science and Information Technologies under grant No N N 510 344 534

- Eda K., Iga A., Matsuoka M., Degradation mechanism in non-ohmic ZnO ceramics. J. Appl. Phys., 1980, 51 [5] pp 267-8
- [2] Chiang Y-M., Kingery W.D, Levinson L.M.: Compositional changes adjacent to grain boundaries during electrical degradation of a ZnO varistor. J. Appl. Phys. 53 [3] (1982) p.1765-69

## WYBRANE ASPEKTY FAZOWE NATRYSKIWANIA I PRZETAPIANIA POWŁOK TLENKOWYCH ZrO<sub>2</sub>+20%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### Józef Iwaszko

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, e-mail: iwaszko@mim.pcz.czest.pl

Badaniom składu fazowego poddano kompozycje tlenkowe  $ZrO_2+20\% Y_2O_3$ naniesione na próbki ze stali X5CrNi18-10 metodą natryskiwania plazmowego i przetopione następnie za pomocą lasera CO<sub>2</sub> o ciągłej charakterystyce pracy oraz (opcjonalnie) za pomocą zestawu spawalniczego TIG (Tungsten Inert Gas) ze swobodnym łukiem niezależnym. Głównym celem prowadzonych badań była analiza składu fazowego na poszczególnych etapach dokonywanych modyfikacji. W trakcie procesu natryskiwania, czy późniejszego przetapiania powłoki, mogą mieć bowiem miejsce złożone transformacje fazowe, stanowiące wypadkową składu użytej kompozycji powłokowej i wprowadzonych do powłoki stabilizatorów, a także zaistniałych warunków temperaturowych, wielkości ziarna, jak i samej metodyki wytwarzania warstwy. Transformacje te, z tytułu własności termofizycznych powyższych tlenków, wywierają istotny wpływ na własności powłoki.

Badania składu fazowego proszku użytego do natryskiwania ujawniły w nim obecność tylko dwóch faz, a mianowicie odmiany jednoskośnej  $ZrO_2$  oraz stabilizatora tlenkowego  $Y_2O_3$ . Nieobecność odmiany tetragonalnej  $ZrO_2$ , bądź regularnej dowodzi, że badany proszek nie został poddany stabilizacji. Przykładowy rentgenogram proszku  $ZrO_2+20\% Y_2O_3$  prezentuje rys. 1a.





Z kolei analiza zapisów dyfraktometrycznych powłok natryskiwanych (rys. 1b) wykazała w nich obecność obu odmian wysokotemperaturowych  $ZrO_2$ , przy czym odmianą dominującą była postać tetragonalna. Stwierdzono także występowanie stabilizatora tlenkowego  $Y_2O_3$  oraz w kilku przypadkach, niewielkiej ilości postaci jednoskośnej  $ZrO_2$  (rzędu 3-5%). Obecność i dominacja odmian wysokotemperaturowych  $ZrO_2$  dowodzą, że warunki termiczne towarzyszące operacji natryskiwania były wystarczające do wbudowania stabilizatora w sieć dwutlenku cyrkonu. Na uwagę zasługuje także fakt, że nie cały  $Y_2O_3$  został wykorzystany podczas

formowania powłoki, czego konsekwencją były z kolei późniejsze różnice w składach fazowych powłok przetopionych. W przypadku powłok przetopionych określono nie tylko wzajemne relacje ilościowe pomiędzy odmianami ZrO<sub>2</sub>, ale też zmienność tych relacji w funkcji przyjętych parametrów prądowo-napięciowych obróbki. Badania powłok przetopionych ujawniły w nich podobny skład fazowy jak w przypadku powłok natryskiwanych, z tą jednak różnicą, że postać jednoskośna, bądź była już całkowicie nieobecna, bądź znajdowała się na progu wykrywalności.

Przeprowadzone badania wykazały, że relacje ilościowe pomiędzy odmianami tetragonalną (t) i regularną (r) ZrO<sub>2</sub>, zmieniały się w zależności od przyjętych parametrów obróbki przetopieniowej i wynikającego z tego przebiegu procesu krystalizacji stopionego tworzywa. Raz dominującą postacią była bowiem odmiana regularna, w innym zaś przypadku postać tetragonalna. Istotną rolę w ustalaniu wzajemnej relacji ilościowej pomiędzy odmianami (t) i (r) należy przypisać stabilizatorowi tlenkowemu  $Y_2O_3$  i parametrom obróbki. Zastosowanie wyższej gestości mocy lasera CO<sub>2</sub>, bądź energii liniowej łuku elektrycznego w metodzie TIG powodowało skuteczniejsze wykorzystanie stabilizatora (pozostałego po procesie natryskiwania), wskutek czego obserwowano dominację odmiany tetragonalnej ZrO<sub>2</sub> i z reguły nieobecność Y2O3. W przypadku odwrotnym, tzn. gdy stwierdzano obecność stabilizatora tlenkowego w powłoce przetopionej, przeważała w niej najczęściej postać regularna ZrO<sub>2</sub>. Powiązanie tych spostrzeżeń z zastosowanymi parametrami przetapiania pozwoliło na zdefiniowanie wyraźnej prawidłowości, a mianowicie, że wraz ze wzrostem gęstości mocy wiązki lasera, bądź energii liniowej łuku elektrycznego w metodzie TIG ma miejsce wzrost udziału fazy tetragonalnej kosztem postaci regularnej, przy jednoczesnym zmniejszeniu zawartości stabilizatora tlenkowego (rys.2).



Rys. 2. Przykładowe rentgenogramy powłok ZrO<sub>2</sub>+20% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przetopionych laserem CO<sub>2</sub>

## [Ni(SSi{O'Bu}<sub>3</sub>)(S<sub>2</sub>CN<sup>n</sup>Bu<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] – PRZYKŁAD STRUKTURY KRYSTALICZNEJ MODULOWANEJ WSPÓŁMIERNIE

## Jarosław Chojnacki, Damian Paliwoda, Anna Mietlarek–Kropidłowska i Barbara Becker

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

Termin *struktura modulowana* odnosi się do struktur krystalicznych o zaburzeniach periodycznych lub częściowo periodycznych, w których okres występowania takiego zaburzenia jest wyraźnie większy niż rozmiary komórki elementarnej [1].

Wyróżniamy dwa typy modulacji kryształu: struktury modulowane współmiernie, w których zachowana jest symetria translacyjna oraz struktury modulowane niewspółmiernie o zaburzonej translacji [2]. Występowanie ich związane jest z pojawieniem się obok refleksów głównych, słabszych refleksów satelitarnych.

Prezentowany tri-*tert*-butoksysilanotiolano(di-*n*-butyloditiokarbaminiano-*S*,*S*')-(trifenylofosfina)nikiel(II) [Ni(SSi{O'Bu}<sub>3</sub>)(S<sub>2</sub>CN<sup>*n*</sup>Bu<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)] (1) jest przykładem związku o strukturze modulowanej współmiernie. Został otrzymany w reakcji tri-*tert*butoksysilanotiolu z chloro(di-*n*-butyloditiokarbaminiano-*S*,*S*')(trifenylofosfina)niklem(II) w obecności trietyloaminy jako akceptora chlorowodoru [3]. Warto zaznaczyć, że praktycznie zawsze reakcje tego typu z tiolami organicznymi przebiegają z eliminacją fosfiny i powstaniem związków kompleksowych typu [(dtc)Ni( $\mu$ -SR)<sub>2</sub>Ni(dtc)] [4].

Monometaliczny kompleks (1) charakteryzuje się płaską, kwadratową budową rdzenia NiS<sub>3</sub>P. Jego strukturę można wyznaczać trzema metodami.

- ✓ Wykorzystanie tylko refleksów głównych prowadzi do uzyskania rozwiązania zawierającego atomy nieuporządkowane w trzech pozycjach, w komórce elementarnej o objętości 4380 Å<sup>3</sup>.
- ✓ Użycie wszystkich refleksów głównych i satelitarnych – daje nadstrukturę w komórce elementarnej o trzykrotnie większej objętości (13154 Å<sup>3</sup>).
- ✓ Zastosowanie czterech indeksów *hklm* oraz określenie funkcji modulacji dla wszystkich atomów pozwala na rozważenie struktury (1) jako



Rys. 1. Rzut mapy refleksów na płaszczyznę *ac* sieci odwrotnej. Wektor modulacji q=[1/3;0;1/3]

- [2] T. Wagner, A. Schönleber, Acta Cryst. B65 (2009) 259-268.
- [3] D. Paliwoda *et al.* dane nieopublikowane
- [4] R Pastorek, Z. Trávníček, Z. Šindelář i F. Březina, Transition Met. Chem., 24 (1999) 304-305.

<sup>[1]</sup> J. Warczewski, "Krystaliczne struktury modulowane", PWN, Warszawa 1993

## RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA DRUTÓW I PRĘTÓW MgB<sub>2</sub>

## Natalia Orlińska<sup>1</sup>, Czesław Sułkowski<sup>2</sup> i 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, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Od czasu odkrycia nadprzewodnictwa w  $MgB_2$  w 2001 roku [1] oraz opanowania metod jego otrzymywania podjęto szereg prób wyjaśnienia jego podstawowych właściwości fizyko – chemicznych. Obecnie wiadomo, że  $MgB_2$  jest związkiem niekongruentnie topiącym się, który powstaje w wyniku reakcji perytektycznej [2]. Struktura krystaliczna  $MgB_2$  ma typowo warstwową budowę, tj. zbudowana jest z naprzemiennie ułożonych warstw atomów magnezu i boru.  $MgB_2$ krystalizuje w strukturze krystalicznej typu AlB<sub>2</sub>, grupa przestrzenna P6/mmm [3]. W komórce elementarnej znajdują się dwa atomy boru i jeden atom magnezu, które zajmują następujące pozycje, atom Mg: 0 0 0 oraz atom B:  $\frac{1}{3}$   $\frac{2}{3}$   $\frac{1}{2}$ .

W oparciu o dokonany przegląd literatury na temat właściwości i sposobów otrzymywania MgB<sub>2</sub>, w tym jego otrzymywania w postaci jedno- lub wielowłóknowych taśm i drutów można stwierdzić, że stosowany w technice *Powder-In-Tube (PIT)* sposób zagęszczania i konsolidacji proszku MgB<sub>2</sub> prowadzi do pojawienia się wielu obcych faz wewnątrz skonsolidowanego MgB<sub>2</sub>. Obecność tych faz ma zasadniczy wpływ na właściwości nadprzewodzące takich taśm i drutów.

W obecnej pracy autorzy przedstawiają, w celach porównawczych, wyniki badań rentgenowskich drutu i prętów nadprzewodzącego MgB<sub>2</sub>. Drut Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> otrzymano tradycyjną techniką PIT [4], z kolei pręty Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> i Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> otrzymano zmodyfikowaną techniką PIT z konsolidacją proszku MgB<sub>2</sub> metodą wybuchowa [5, 6]. Rentgenowską analizę fazową wykonano przy użyciu dyfraktometru firmy Philips model 1130/00 stosując promieniowanie CuK<sub>a</sub> o długości fali  $\lambda = 1.54178$  Å. Rejestracji dokonano metodą "step-scanningu" z krokiem 0,05° i czasem zliczania 4 sekund w zakresie kątowym  $2\theta$  od  $20^{\circ}$  do  $140^{\circ}$ . Stosując metodę Rietvelda wyznaczono wartości parametrów sieciowych poszczególnych faz oraz ich ilościowe udziały w badanych próbkach. Stwierdzono, że w drucie Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> występowały takie fazy jak: MgB<sub>2</sub>, MgO oraz SiO<sub>2</sub>. Natomiast w przypadku prętów, w pręcie Cu/Fe/MgB<sub>2</sub> obecne były fazy: MgB<sub>2</sub>, MgO i Mg a w pręcie Stal/Cu/MgB<sub>2</sub> występowały fazy MgB<sub>2</sub> i MgO. W odróżnieniu do drutu w badanych prętach nie występowała faza SiO<sub>2</sub>. Jednocześnie stwierdzono, że wszystkie próbki przechodziły w stan nadprzewodzący w zakresie  $T_c$  = 38,8-39,0 K. Dodatkowo przedstawiono wyniki pomiarów temperaturowych zmian termosiły S otrzymanych próbek. Pomiary prowadzono przy zerowym polu magnetycznym H w zakresie temperaturowym od 300-20 K. W ten sposób określono charakter zmian termosiły S w funkcji temperatury T, zakres jej liniowego przebiegu oraz wartości termosiły dla temperatury pokojowej, które zawierają się w przedziele  $S_{298} = 5,5-7,8 \ \mu V/K.$ 

**Podziękowania:** Autorzy serdecznie dziękują Panu dr G. Derczowi za pomoc w pomiarach rentgenowskich oraz dyskusje nad otrzymanymi wynikami.

- J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* (London) 410 (2001) 63.
- [2] Z-K. Liu, D.G. Schlom, Q. Li, X.X. Xi, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 3678.
- [3] P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd Edition (ASM International, Materials Park, Ohio, 1991), Vol. I, p. 656.
- [4] N. Orlińska, J.M. Paszula, F. Grosman, Z. Wokulski, XXXIV Szkoła Inżynierii Materiałowej SIM 2006, Kraków-Krynica 26-29.IX.2006, 327.
- [5] N. Orlińska, J.M. Paszula, Z. Wokulski, G. Dercz, Solid State Phenomena 130 (2007) 229.
- [6] N. Orlińska, A. Zaleski, J.M. Paszula, Z. Wokulski, Cryst. Res. Technol. 42 No. 12 (2007) 1266.

## SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF THE $Cu[Cr_{2-x}V_x]Se_4$ COMPOUNDS

## E. Malicka<sup>a</sup>, A. Gągor<sup>b</sup>, Ł. Lupa<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Chemistry Department, University of Silesia, Szkolna 9, 40-007 Katowice, Poland <sup>b</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

The compounds with the general formula  $\text{CuCr}_2X_4$  (X= S, Se, Te) have attracted much attention in recent years because of their interesting properties, viz. their strong ferromagnetism, p-type metallic conductivity and their Curie points lying fairly above room temperature.

CuCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> crystallizes in regular system, spinel type structure. The copper and chromium ions are tetrahedrally and octahedrally coordinated in the cubic close packing of selenium atoms, respectively. The four-element polycrystalline compounds of the formula Cu[Cr<sub>2-x</sub>V<sub>x</sub>]Se<sub>4</sub> (where x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.75) were prepared by the standard ceramic method.

The chemical composition of the crystals was determined using energy-dispersive X-ray spectrometry (EDXRF). The X-ray spectra from the samples were collected by thermoelectrically cooled Si-PIN detector (Amptek, USA) with resolution of 145 eV at 5.9 keV. The quantitative analysis was performed using fundamental parameters method with and without reference samples.

Powder diffraction data were collected on X'Pert PRO X-ray diffractometer with PIXcel ultra fast line detector, focusing mirror and Soller slits for Cu  $K\alpha$  radiation. The diffraction patterns were collected at room temperature in transmission mode and in Bragg-Brentano geometry in the range of  $5^{\circ} \le 2\theta \le 120^{\circ}$  using step scans of  $0.026^{\circ}$ . The peak profiles were fitted with the pseudo-Voigt function.

The X-ray structure analysis showed that the compounds crystallize in normal spinel type structure Fd3m. The vanadium ions have a preference to be located in the octahedral positions in the spinel structure. The observed small deviations of the anionic positional parameter from the ideal value of 0.250 point to some distortions of the selenium sublattice.

#### References

[1] J.C.Th. Hollander, G.Sawatzky, C.Haas, Solid State Commun. 15(1974)747.

[2] I. Okońska- Kozłowska, J.Kopyczok, H.D.Lutz, Th.Stingl, Acta Crystallogr. C49(1993)1448.

[3] A. Payer, R. Schöllhorn, C. Ritter, W. Paulus, J.Aloloys Compd. 191(1993)37.

PLAKATY – SESJA B POSTERS – SESSION B
## WPŁYW ŻELI NA PROCES KRYSTALIZACJI I KRYSZTAŁY BIAŁEK

#### Katarzyna Kurpiewska, Artur Biela, Krzysztof Lewiński

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

Krystalografia białek w warunkach wysokiego ciśnienia jest nowym i dynamicznie rozwijającym się kierunkiem badań. Liczne ograniczenia techniczne tej metody sprawiają, że liczba struktur białek wyznaczonych w warunkach wysokiego ciśnienia stanowi tylko ułamek procenta wszystkich poznanych dotąd struktur. Jednym z głównych problemów wykonywania wysokociśnieniowych pomiarów dyfraktometrycznych jest potrzeba unieruchomienia kryształu wewnątrz stalowej uszczelki. Ponieważ komora ciśnieniowa wypełniona jest medium hydrostatycznym, kryształy o rozmiarach mniejszych niż średnica komory mogą się w jej wnętrzu przemieszczać w trakcie obrotów goniometru. Pokonanie tej trudności wymaga innego podejścia w zależności od rodzaju badanych kryształów. Mechaniczna trwałość kryształów małych czasteczek pozwala na ich przyklejane smarem silikonowym do komory ciśnieniowej. Zastosowanie tej procedury dla białek jest niemożliwe ze względu na kruchość kryształów.

Rozwiązaniem tego problemu jest wykorzystanie niewielkich fragmentów diamentu, które otaczając kryształ białka unieruchamiają go w komorze [1]. W podobny sposób działają kryształy soli (obecnej w roztworze krystalizacyjnym), które wytrącają się po podwyższeniu ciśnienia. Jest to jednak zjawisko niezamierzone i niepowtarzalne. Dla kryształów o niskiej symetrii stosuje się specjalnie wycięte kliny z tworzywa, które mają ułatwić odpowiednie zorientowanie kryształu względem wiązki [2]. Równocześnie fragmenty tworzywa ograniczają możliwość przemieszczenia się kryształu w komorze.

Nowym pomysłem na zapewnienie stałego położenia kryształu w komorze jest wykorzystanie żeli. Pierwsze wysokociśnieniowe pomiary dyfraktometryczne insuliny i hemoglobiny z wykorzystaniem żelatyny do unieruchomienia kryształów zakończyły się sukcesem [3,4], dlatego też badania obecnie obejmują kolejne białka i substancje żelujące. Możliwe są dwa sposoby zastosowania własności żelujących substancji. Pierwsza polegajaca przeniesieniu gotowych kryształów medium na do hydrostatycznego zawierającego dodatek żelu oraz druga polegająca na otrzymaniu kryształów w żelu i przeniesieniu ich do komory wysokociśnieniowej wraz z jego fragmentem.

Jako substancji żelujących użyto: żelu silikonowego Si(OCH)<sub>3</sub> (TMSO) oraz żelatyny spożywczej. Badaniom poddano: taumatynę (THAU), lizozym białka jaja kurzego (HEWL), insulinę z trzustki wołowej (INS) oraz wołową trzustkową rybonukleazę A (RNazę A).

Po przeniesieniu kryształów taumatyny otrzymanych w standardowych warunkach do roztworu zawierającego żel TMSO w stężeniach 0.2-0.5% zaobserwowano pękanie kryształów, odłamywanie krawędzi lub rozpuszczanie. Eksperymenty na kryształach lizozymu wykazały ich większą odporność na dodatek 0.2-0.5% TMSO, kryształy ulegały popękaniu dopiero przy przekroczeniu stężenia

0.5%. Wstępne eksperymenty wskazują na indywidualny charakter zachowania się kryształów po przeniesieniu ich do roztworu z dodatkiem TMSO.



*Rysunek 1.* Tetragonalne kryształy taumatyny: (A) krystalizowane bez dodatku żelu, (B) krystalizowane w 0.3% żelu TMSO.

Równolegle przeprowadzono eksperymenty krystalizacyjne z wykorzystaniem dodatku substancji żelujących do roztworów krystalizacyjnych. Stosując obydwa rodzaje żelu udało się otrzymać kryształy taumatyny, które różniły się rozmiarem w zależności od stężenia substancji żelującej (*Rysunek 1*). Lizozym strącał się w postaci osadu w próbkach z dodatkiem żelu TMSO, natomiast krystalizował w formie drobnych półsfer w obecności żelatyny. W przypadku insuliny i RNazy A żadna z dotychczas przeprowadzonych licznych prób nie doprowadziła do otrzymania kryształów.

Dalszym etapem badań będzie sprawdzenie wpływu dodatku żelu na jakość kryształów i ich zdolności do rozpraszania promieniowania rentgenowskiego poprzez wykonanie pomiarów dyfraktometrycznych w warunkach ciśnienia atmosferycznego.

- [1] R. Fourme, E. Girard, R. Kahn, A.-C. Dhaussy, M. Mezouar, N. Colloc'h, I. Ascone, *Biochim. Biophys. Acta.* 1764, **3** (2006), 384-390
- [2] R. Fourme, R. Kahn, M. Mezouar, E. Girard, C. Hoerentrup, T. Prangé, I. Ascone, J. Synchrotron Radiat., 8 (2001), 1149–1156.
- [3] M. Myśliwy, praca magisterska, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii (2008), 43-44
- [4] M. Pietrasiak, praca magisterska, Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii (2008), 61-63

## KOMPLEKSY METALI PRZEJŚCIOWYCH Z JONEM CHINOLINO-2-KARBOKSYLANOWYM ORAZ 1-METYLOIMIDAZOLEM LUB 1-WINYLOIMIDAZOLEM

Danuta Dobrzyńska<sup>1</sup>, <u>Alicja Dycfeld<sup>1</sup></u>, Lucjan B. Jerzykiewicz<sup>2</sup>, Agnieszka Wojciechowska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław <sup>b</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

Celem pracy było opracowanie syntez nowych mieszanoligandowych kompleksów metali przejściowych z jonem chinolino-2-karboksylanowym oraz 1metyloimidazolem lub 1-winyloimidazolem. Uzyskano kryształy odpowiednie do badań rentgenostrukturalnych. Otrzymane kompleksy zostały zbadane metodami spektroskopowymi: IR, Raman oraz UV-Vis.



 $[Co(quin-2-c)_2(1-Vim)(MeOH)] (1)$ 



 $[Co(quin-2-c)_2(1-Meim)_2)]$  (2)

Kryształy badanych związków zbudowane są z dyskretnych jednostek 1 lub 2. W kryształach występują wyłącznie słabe oddziaływania międzycząsteczkowe typu  $\pi$ - $\pi$  oraz C-H··· $\pi$ . W cząsteczkach kompleksów zaobserwowano oddziaływania typu C-H···O.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA TRIHYDRATU μμ'-DIOKSYDO-TETRASZCZAWIANORENIANU(IV) TETRAPOTASU

#### Monika K. Krawczyk, Tadeusz Lis

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

Strukture krystaliczną tytułowego związku 0 wzorze  $K_4[Re_2(\mu O_2(C_2O_4)_4$ ]·3H<sub>2</sub>O tworzą dwa atomy renu połączone ze sobą mostkami tlenowymi, budujące planarne ugrupowanie Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ligandy szczawianowe, dopełniające sześciokoordynacyjną sferę centrum metalicznego, kationy potasu oraz cząsteczki wody hydratacyjnej. W asymetrycznej części komórki elementarnej znajdują się dwa aniony kompleksowe, będące tym samym izomerem geometrycznym. Długości wiązań Re - Re w ugrupowaniu Re<sub>2</sub>O<sub>2</sub> wynoszą 2.353(1) i 2.371(1) Å. Natomiast długości wiązań Re-O zawierają się w przedziale między 1.933(5) a 1.959(5) Å. Struktura kompleksu stabilizowana jest przez stosunkowo słabe, międzyczasteczkowe wiązania wodorowe, w które zaangażowane są cząsteczki wody. Badany kompleks krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej Pbca. Parametry komórki elementarnej: V=8224(4) Å<sup>3</sup>, T=100(2) K. a=16.157(4), b=14.634(4), c=34.781(9) Å, Z=8, Prezentowany związek jest jedną z form krystalicznych otrzymanych w reakcji tlenku renu(IV) z kwasem szczawiowym i szczawianem potasu [1,2]. Stanowi on ten sam izomer geometryczny, co związek opisany w publikacji [1], krystalizujący w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P-1.



- [1] Lis, T., Acta Cyst. B., **31** (1975), 1594-1597
- [2] Jeżowska-Trzebiatowska, B., Wajda, S., Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. Chim., 6 (1958), 217-221

## STRUKTURA KRYSTALICZNA TRIJODKU trans-DIOKSYDOTETRA(PIRYDYNA)RENU(V)

#### Marta S. Krawczyk, Miłosz Siczek, Tadeusz Lis

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

Nowy związek: trijodek *trans*-dioksydotetra(pirydyna)renu(V) otrzymano w reakcji Re<sub>3</sub>I<sub>9</sub> z pirydyną. Struktura krystaliczna badanej soli składa się z kationu [ReO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> i anionu I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Obydwa jony znajdują się w środku inwersji. Kation zawiera cztery ligandy pirydynowe oraz dwa ligandy *oksydo* w pozycji trans. Związek krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1, Z=1. Parametry komórki sieciowej: a=7.994(4), b=9.010(5), c=9.356(5) Å,  $\alpha$ =92.44(4),  $\beta$ =102.41(5),  $\gamma$ =104.10(5)°, V=641.42(6) Å<sup>3</sup>, T=100(2) K. Badany kation [ReO<sub>2</sub>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> został opisany w publikacjach [1-3]. Krystalizuje on w postaci soli [Re(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]Cl·2H<sub>2</sub>O oraz [Re(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]OH·1.75H<sub>2</sub>O. Pierwszą z wyżej wymienionych soli otrzymano w reakcji oksydotrichloridobis(trifenylofosfina)renu(V) z pirydyną [1]. Związek ten krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej Cc. Natomiast drugą sól otrzymano na drodze reakcji ReCl(H<sub>2</sub>)(PMePh<sub>2</sub>)<sub>4</sub> z pirydyną w mieszaninie o składzie: 30% benzen, 20% pirydyna, 20% woda, 30% heksan [3].

Związek [Re(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>4</sub>O<sub>2</sub>]OH·1.75H<sub>2</sub>O krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej C2/c.



- [1] Calvo, C., Krishnamachari, N., Lock, C.J.L., J. Cyst. Mol. Struct., 1, (1971), 161-172
- [2] Lock, C.J.L., Turner, G., Acta Cryst., B34, (1978), 923-927
- [3] Luck, R..L., O'Neill, R.S., Polyhedron, 28, (2001), 773-782

## ANALIZA STRUKTUR KRYSZTAŁÓW SOLI 1,6-DIAMINOHEKSANU – WPŁYW ILOŚCI ATOMÓW CHLORU NA UPAKOWANIE SIECI

#### Agnieszka Paul, Maciej Kubicki

#### Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Otrzymano serię soli 1,6-diaminoheksanu z anionami pochodzącymi od kwasów: octowego (1), monochlorooctowego : chlorowego (2), dichlorooctowego (3) oraz trichlorooctowego (4). Dotychczas zbadana i opublikowana została jedynie podobna struktura bis(monochlorooctanu)-1,6-diaminoheksanu [1], która uznać możemy za brakujące ogniwo w powyższej serii.

Wszystkie wymienione sole krystalizują w centrosymetrycznych grupach przestrzennych, a środkowe wiązania węgiel – węgiel w kationach usytuowane są na centrach symetrii. We wszystkich strukturach obserwujemy wiązania wodorowe typu N—H…O jako główną siłę pakującą, a dodatkowo dla związków (2) i (3) pojawiają się także wiązania typu N—H…Cl.

W strukturach (1), (2) i (4) kation występuje w całkowicie rozciągniętej konformacji, natomiast w strukturze (3) część łańcucha jest zgięta. Dodatkowo tylko w jednej z badanych soli, tej niezawierającej atomów chloru, obserwujemy całkowite uporządkowanie, dla pozostałych przypadków nieuporządkowanie występuje w kationie (2), anionie (4) lub w obu przeciwjonach jednocześnie (3).

Budowę warstwową soli i jej zależność od występowania atomów halogenu w układzie zaprezentowano na rysunkach 1 i 2.



Rysunek 1 Bis(octan) 1,6-diaminoheksanu, widok wzdłuż osi z



Rysunek 2 Bis(trichlorooctan)-1,6diaminoheksanu, widok wzdłuż osi z

#### Literatura

[1] A. Orttz, B. Insuasty, J. Cobo, J.N. Low, C. Glidewell, Acta Cryst. (2008), C64, o505-507

## BADANIA STRUKTURALNE I MIKROBIOLOGICZNE N-TLENKÓW POCHODNYCH 1*H*-IMIDAZOLO-4-KARBOKSYAMIDÓW

# <u>Wioleta Strzelczyk<sup>a</sup></u>, <u>Przemysław Sobieszczyk<sup>a</sup></u>, Sławomir J. Grabowski<sup>a</sup>, Marcin Jasiński<sup>b</sup>, Grzegorz Mlostoń<sup>b</sup>, Krzysztof Ejsmont<sup>d</sup>, Agata Palusiak<sup>c</sup>, Marcin Palusiak<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Uniwersytet Łódzki Katedra Krystalografii i Krystalochemii, ul. Pomorska 149/153, 90-236 Łódź <sup>b</sup>Uniwersytet Łódzki, Zakład Związków Heteroorganicznych, ul. Narutowicza 68, 90-136 Łódź <sup>c</sup>Uniwersytet Łódzki, Zakład Mikrobiologi Ogólnej, ul. Banacha 12/16, 90-237 Łódź <sup>d</sup>Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, ul. Oleska 48, 45-052 Opole e-mail: wioletastrzelczyk@gmail.com; p.sobieszczyk@gmail.com; marcinp@uni.lodz.pl

Niedawno wykazano, że niektóre azaaromatyczne *N*-tlenki, w tym pochodne imidazolu oraz benzimidazolu, wykazują aktywność biologiczną wobec pierwotniaków z rodzaju *Trypanosoma cruzi* oraz *Trichomonas vaginalis*.[1] Z drugiej strony, w ostatnich latach opisano dogodne metody bezpośredniej syntezy *N*-tlenków imidazolu oraz bis-imidazolu oparte na wykorzystaniu chiralnych i achiralnych substratów posiadających I-rzędową grupę aminową –NH<sub>2</sub>.[2] *N*-Tlenki pochodnych 1*H*-imidazolo-4-karboksyamidów o ogólnym wzorze (I) przygotowano w sekwencji reakcji, wychodząc z acetylooctanu etylu, formaldehydu oraz amin alifatycznych i *p*-podstawionych anilin.

Dla serii związków typu (I) wykonano obliczenia kwantowo-chemiczne, badania krystalograficzne oraz mikrobiologiczne.



R = Ph, *p*-H<sub>2</sub>NPh, *p*-HOPh, *p*-FPh, *p*-ClPh, *p*-MeOPh, *p*-ONPh, *p*-HCCPh, *p*-BrPh, *p*-OHCPh, *p*-O<sub>2</sub>NPh, *p*-HO<sub>2</sub>CPh, *p*-F<sub>3</sub>CPh, *p*-NCPh, Me, cHex, Allyl

Obliczenia kwantowo-chemiczne wykonano używając funkcjonału B3LYP w połączeniu z bazą 6-311++G\*\*. Wykonano pełną optymalizację geometrii badanych układów modelowych, w których wybrane grupy metylowe zastąpiono atomami wodoru. Uzyskane geometrie posłużyły do wyznaczenia odpowiednich funkcji rozkładu gęstości elektronowej. Własności funkcji gęstości elektronowej mierzone w punktach krytycznych wiązań oraz pierścieni mogą dostarczyć cennych informacji o analizowanych układch cząsteczkowych.[3] Dlatego dla uzyskanego rozkładu gęstości elektronowej wykonano analizę topologiczną zgodnie z założeniami teorii *Atoms in Molecules* [4] i dokonano interpretacji wyników uzyskując dodatkowe informacje o właściwościach badanych układów modelowych.

Uzyskano kryształy pochodnej (I) (R = p-F<sub>3</sub>CPh) i wykonano badania krystalograficzne w oparciu o dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego. Badana pochodna krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej P $\overline{1}$ .

Zarówno obliczenia kwantowo-chemiczne jak i analiza struktury krystalicznej potwierdzają wystąpienie w badanych związkach wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego typu N-H<sup>...</sup>O<sup>-</sup>. W przypadku obliczeń kwantowo-chemicznych stabilna jest tylko jedna z form tautomerycznych (N-H<sup>...</sup>O<sup>-</sup>), natomiast bliższa analiza geometrii mostka wodorowego w strukturze krystalicznej sugeruje wystąpienie obydwu tautomerów; N-H...O<sup>-</sup> oraz O-H...N<sup>-</sup>. Zatem w warunkach eksperymentalnych można spodziewać się występowania W badanych związkach procesu wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu. Wcześniej wykazano, że własnośći fizyko-chemiczne cząsteczek mogą być istotnie modyfikowane w procesie wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu. [5] Stąd bliższe poznanie tego zjawiska wydaje się być istotnym również w przypadku badanych pochodnych typu (I).

Z analizy efektu podstawnikowego wynika, że rodzaj podstawnika wpływa na parametry geometryczne i topologiczne mostka wodorowego. Silniejsze wiązania wodorowe powstają w strukturach z podstawnikami elektronoakceptorowymi.

Metodą makrorozcieńczeń w bulionie sprawdzono wrażliwość bakterii *Klebsiella pneumoniae* na *N*-tlenki pochodne 1*H*-imidazolo-4-karboksyamidu. Wstępne wyniki badań wskazują, że pochodne typu (I) funkcjonalizowane podstawnikami alifatycznymi na atomie azotu w grupie amidowej mogą wykazywać aktywność biologiczną.



**Rysunek 1.** Widok cząsteczki pochodnej (I) (R = p-F<sub>3</sub>CPh). Atomy są reprezentowane elipsoidami przesunięć atomowych (prawd. 30%). Widać wyraźne przesunięcie maksimum gęstości elektronowej odpowiadającego położeniu atomu H7 w kierunku atomu tlenu O1 pełniącego rolę akceptora protonu w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym typu N–H<sup>--</sup>O<sup>-</sup>. Wybrane parametry mostka wodorowego: d(N-H)= 1.22(3)Å, d(H<sup>--</sup>O)= 1.41(3)Å, d(N<sup>--</sup>O)= 2.603(2)Å,  $\angle$ (N-H<sup>--</sup>O)= 163.48°.

- [1] G. Aguirre, M. Boiani, H. Cerecetto, A. Gerpe, M. González, F. Sainz, A. Denicola, C. Ochoa de Ocáriz, J. Nogal, D. Montero, J. A. Escario, *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **2004**, *337*, 259.
- [2] a) M. Jasiński, G. Mlostoń, P. Mucha, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* 2007, 90, 1765; b) P. Mucha, G. Mlostoń, M. Jasiński, A. Linden, H. Heimgartner, *Tetrahedron: Asymmetry* 2008, 19, 1600; c) Jasiński, M.; Mlostoń, G.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* 2008, 91, 1916.
- [3] a) M. Palusiak, T. M. Krygowski, Chem. Eur. J. 2007, 13, 7996. b) M. Palusiak, S. Simon, M. Sola, J. Org. Chem. 2009, 74, 2059. c) M. Palusiak, J. Organomet. Chem. 2007, 692, 3866.
- [4] R.F.W. Bader Atoms in Molecules. A Quantum Theory. Clarendon Press, Oxford. 1994.
- [5] a) M. Palusiak, S. Simon, M. Sola, Chem. Phys. 2007, 342, 43. b) L. Sobczyk, S.J. Grabowski, T.M. Kyrgowski, Chem. Rev. 2005, 105, 3513.

## Pb(II) ION COORDINATION IN THE CRYSTAL STRUCTURES OF TWO COMPLEXES WITH ISOMERIC PYRIDAZINE CARBOXYLATE LIGANDS

#### Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Poland

In the structure of *catena*-bis( $\mu$ -pyridazine-3-carboxylate-N;O;O')lead(II), each Pb(II) ion is coordinated by two ligand molecules *via* their N,O bonding moieties. The second carboxylate O atom does not coordinate the metal atom. The O atom of each N,O bonding moiety acts as bidentate and bridges an adjacent Pb(II) ion. Catenated molecular ribbons propagating along the *a* direction of the unit cell are formed. The Pb(II) ion is coordinated by six atoms: four donated by the bonding moieties of two ligands and two bridging carboxylate O atoms. A distinc tempty hole in the coordination environment indicates a possible stereochemical activity of the 6s<sup>2</sup> lone electron pair. The ribbons are held together by weak hydrogen bonds and van der Waals interactions.



The triclinic structure of a bis[(µ-aqua)(µ-pyridazine-4-carboxylato-N,N')(pyridazine-4-carboxylato-O,O')trisaqua-lead(II)] dihydrate is composed of dimeric assemblies in which two symmetry related Pb(II) ions are bridged by a pair of two symmetry related pyridazine-4-carboxylate ligand molecules through their both hetero-ring N atoms and two symmetry related water O atoms. Each Pb(II) ion is also bonded to two carboxylate O atoms and three water molecules A highly irregular coordination geometry around the Pb(II) ion consists of a pentagonal equatorial plane formed by two carboxylate O atoms, one coordinated water O atom and bridging heteroring N and water O atoms. A coordinated water O atom is located on an apex on one side of the equatorial plane, coordinated water O atom, and bridging hetero-ring N and water O atoms form three apices on the other side. An extended network of weak hydrogen bonds is responsible for the stability of the structure.



## POLYMERIC MOLECULAR PATTERNS IN THE CRYSTAL STRUCTURES OF Pb(II) COMPLEXES WITH 5-METHYLPYRAZINE-2-CARBOXYLATE AND PYRAZINE-2-CARBOXYLATE LIGANDS

#### Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa, Poland

The structure of *catena-* ( $\mu$ -5-methylpyrazine-2-carboxylato- N,O;O')(5methylpyrazine-2-carboxylato-N,O) [diaqua-lead(II)]is built up from molecular ribbons. Each Pb(II) ion is coordinated by two symmetry independent ligand molecules *via* their N,O bonding moieties and two water O atoms. A structural unit formed in this way is bridged to an adjacent unit by the un-coordinating carboxylate O atom belonging to one of the ligands, so that each Pb(II) ion is seven coordinated. A pyramid with a tetragonal equatorial plane composed of two coordinated water O atoms and O and N atoms of one of the N,O bonding group is formed with N and O atoms of the other N,O bonding group at apical positions on one side of the equatorial plane, the bridging carboxylate O atom on the other side. A network of hydrogen bonds is responsible for the stability of the structure.



The structure of *poly*-{bis( $\mu$ -pyrazine-2-carboxylato-N,O:N',O')( $\mu$ -pyrazine-2-carboxylato-N,O;O'')[aqua-lead(II)]}consists of centrosymmetric dimers in which each of two Pb(II) ions is chelated by two symmetry independent ligand molecules *via* their N,O bonding moieties. The planes of the ligands at a metal ion make an angle of 85.1(1)° each to the other. In a dimer Pb(II) ions are bridged by acting as bidentate O atoms of the N,O bonding groups of one of the symmetry related ligands, while their second carboxylate O atoms do not coordinate the metal ions. Both Pb(II) ions and the ligands are coplanar. A water O atom is also coordinated to each metal ion. The Pb(II) ions are also coordinated by the N,O bonding groups of a second pair of symmetry related ligands. Their second carboxylate O atoms act as a bridge to Pb(II) ions in adjacent dimers forming molecular sheets parallel to the (010) plane of the unit cell. The sheets are held together by a network of hydrogen bonds.



## SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC INVESTIGATION, CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF [ReOBr<sub>2</sub>(iquinpk-OH)(PPh<sub>3</sub>)]

<u>B. Machura</u><sup>a</sup>, M. Wolff<sup>a</sup>, A. Świetlicka<sup>a</sup>, R. Kruszyński<sup>b</sup>, J. Kusz<sup>c</sup>

 <sup>a</sup> Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9<sup>th</sup> Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland, E-mail: basia@ich.us.edu.pl
 <sup>b</sup> Department of X-Ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź, Poland, E-mail: rafal.kruszynski@p.lodz.pl
 <sup>c</sup> Institute of Physics, University of Silesia, 4 Uniwersytecka St., 40-006 Katowice

The coordination chemistry of rhenium is a field of current growing interest from various viewpoints. The attention of scientists concentrates on synthetic aspects, structural, physicochemical properties and reactivity, as well as on topics with an applied character such as the development of radiotherapeutic cancer agents, nitrogen fixation and catalysis.

Here, we report the synthesis, spectroscopic investigation, crystal and molecular structure for the [ReOBr<sub>2</sub> (iquinpk-OH)(PPh<sub>3</sub>)] complex.

The oxocompound has been obtained in the reaction of  $[\text{ReOBr}_3(\text{PPh}_3)_2]$  with 1isoquinolinyl phenyl ketone in acetone. In this case the carbonylic carbon atom of the 1isoquinolinyl phenyl ketone is a subject to nucleophilic attack of water and the *gem*-diol form of *iquinpk* is formed.



The monoanionic *gem*-diol form of *iquinpk* coordinates to the metal center *via* the deprotonated hydroxyl group and pyridyl nitrogen. The medium intensity band at 3410 cm<sup>-1</sup> assignable to v(OH) vibrations and absence of the strong band in the region expected for v(C=O) vibrations confirms the monoanionic *gem*-diol form of *iquinpk-OH* in the coordination sphere of the prepared complex. The characteristic bands of the C=C and C=N stretching modes are observed in the range 1630-1550 cm<sup>-1</sup>. The strong v(Re=O) stretching band of [ReOBr<sub>2</sub>(iquinpk-OH)(PPh<sub>3</sub>)] is found at 936 cm<sup>-1</sup>.

The geometry of  $[ReOBr_2(iquinpk-OH)(PPh_3)]$  reveals typical features of the quasi-octahedral oxorhenium(V)complexes with oxygenated bidentate ligands. The rhenium atom is coordinated by the terminal oxygen atom (O<sub>t</sub>), two bromide ions in *cis* arrangement, the phosphorus atom from PPh<sub>3</sub> molecule, and the bidentate N,O donors of the monoanionic *gem*-diol form of 1-isoquinolinyl phenyl ketone.

The oxygen atom of *iquinpk-OH* ligand in *trans* position to the terminal oxo ion.



**Figure 1**. Molecular structure of [ReOBr<sub>2</sub>(iquinpk-OH)(PPh<sub>3</sub>)]. Hydrogen atoms were omitted for clarity.

Selected bond lengths [Å]: Re(1)-O(1) 1.731(3), Re(1)-O(2) 1.926(3), Re(1)-N(1) 2.164(3), Re(1)-P(1) 2.4590(12), Re(1)-Br(1) 2.4906(7); Re(1)-Br(2) 2.5976(7). Bond angles [°]: O(1)-Re(1)-O(2) 161.97(12), O(1)-Re(1)-N(1) 87.95(13), O(2)-Re(1)-N(1) 74.13(12), O(1)-Re(1)-P(1) 91.74(10), O(2)-Re(1)-P(1) 88.53(9), N(1)-Re(1)-P(1) 96.96(9); O(1)-Re(1)-Br(1) 102.72(10), O(2)-Re(1)-Br(1) 95.30(8), N(1)-Re(1)-Br(1) 168.10(9), P(1)-Re(1)-Br(1) 88.06(4), O(1)-Re(1)-Br(2) 94.19(10), O(2)-Re(1)-Br(2) 86.27(9), N(1)-Re(1)-Br(2) 84.69(9), P(1)-Re(1)-Br(2) 173.90(3), Br(1)-Re(1)-Br(2) 89.24(3).

## STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI SPIN-CROSSOVER 1D POLIMERU KOORDYNACYJNEGO [Fe(ebtz)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

#### Robert Bronisz, Agata Białońska

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

1,ω-di(tetrazol-2-ylo)alkany sa bidentnymi ligandami tworzącymi z jonami Zn(II), Cu(II) i Fe(II) kompleksy, w których pierścień tetrazolu koordynuje monodentnie poprzez atom azotu N4. W kompleksach tych, pierwsza sfere koordynacyjną tworzy zwykle sześć pierścieni tetrazolowych, których atomy donorowe rozmieszczone są w narożach oktaedru. Obecność dwóch pierścieni azolowych w cząsteczce liganda umożliwia mostkowanie sąsiednich jonów metalu. W efekcie powstają sieci koordynacyjne o różnej topologii i wymiarowości. 1,1-di(tetrazol-2ylo)metan w reakcji z solami Cu(II) tworzy 1D sieci. Polimery koordynacyjne o bardzo zbliżonej architekturze tworzy z jonami Cu(II) i Zn(II) także 1,2-di(tetrazol-2-ylo)etan. W przypadku 1,3-di(tetrazol-2-ylo)propanu reakcja z nadchloranem Fe(II) prowadzi do powstania układu 3D o architekturze typu  $\alpha$ -Po. Dalsze wydłużenie łącznika alkilowego doprowadziło do otrzymania w reakcji 1,4-di(tetrazol-2-ylo)butanu z jonami Cu(II) 2D i 3D sieci koordynacyjnych. Zaobserwowano, że 2-podstawione pierścienie tetrazolu moga również uczestniczyć w tworzeniu chromoforów o składzie M(tetrazol-2yl)<sub>4</sub>(solv)<sub>2</sub> (M=Fe(II), Cu(II), solv=H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN), w których pozycje aksjalne zajęte są przez cząsteczki rozpuszczalnika. Także w tym przypadku alkilobisazole ligandów mostkujących, co prowadzi do powstawania pełnia role sieci koordynacyjnych. Bis(tetrazol-2-ylo)alkany o łączniku alkilowym zawierającym 1, 4 lub 6 atomów węgla tworzą 2D sieci podczas gdy w przypadku ligandów z mostkami zawierającymi 2 lub 5 atomów wegla wyizolowano układy 1D.

Badania układu [Fe(pbtz)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2EtOH wykazały, że podobnie do kompleksów Fe(II) z 1-podstawionaymi tetrazolami, także połączenia Fe(II) z 2podstawionymi pochodnymi wykazują zdolność do termicznie indukowanej przemiany spinowej (SCO). Kontynuując te badania otrzymaliśmy w reakcji nadchloranu Fe(II) z 1,2-di(tetrazol-2-ylo)etanem (ebtz) nowy polimeryczny układ SCO - [Fe(ebtz)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. W temperaturze pokojowej nowy kompleks jest wysokospinowy. Jony żelaza(II) otoczone są oktaedrycznie pierścieniami 2-tetrazolowymi skoordynowanymi poprzez atomy azotu N4. Trzy cząsteczki ebtz spinają dwa sąsiadujące jony Fe(II). Ten sposób mostkowania jest powtarzany w jednym kierunku co prowadzi do powstania 1D łańcuchów. Kryształ związku zbudowany jest z takich 1D polimerycznych podjednostek ułożonych równolegle względem siebie. Badania podatności magnetycznej wykazały, że  $[Fe(ebtz)_3](ClO_4)_2$  ulega stosunkowo ostrej przemianie spinowej o T<sub>c</sub>=215K. W zakresie temperatur 207-224 K zachodzi 60% przejścia. Na posterze zostaną szczegóły dotyczące budowy i właściwości magnetycznych przedstawione  $[Fe(ebtz)_3](ClO_4)_2.$ 

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr 2493/B/H03/2008/34.

## POLIMERY KOORDYNACYJEN Fe(II) Z TRISAZOLAMI WYKAZUJĄCE EFEKT SPIN CROSSOVER

#### Mikołaj F. Rudolf, Agata Białońska, Robert Bronisz, Marek Weselski

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-504 Wrocław

Sześciokoordynacyjne związki żelaza(II) z ligandami zawierającymi donorowe atomy azotu mogą wykazywać efekt termicznie indukowanej przemiany spinowej (Spin Crossover – SCO) [1].

W ciele stałym zmiany wywołane przemianą spinową są kooperatywnie przekazywane poprzez oddziaływania międzymolekularne na całą sieć. W monomerycznych związkach kompleksowych wzrost kooperatywności przemiany spinowej może być osiągnięty poprzez zwiększenie siły oddziaływań międzycząsteczkowych. Jednak znacznie silniejszy efekt można uzyskać poprzez połączenie aktywnych centrów SCO za pomocą układu wiązań kowalencyjnych, co prowadzi do powstania sieci koordynacyjnych [2].

Jeden ze sposobów otrzymywania takich sieci polega na zastosowaniu nie chelatujących bis- i polidentnych ligandów zawierających jako grupy donorowe pięcioczłonowe pierścienie heterocykliczne np. tetrazol lub 1,2,3-triazol.

W komunikacie zostaną przedstawione wyniki badań strukturalnych związków kompleksowych wykazujących efekt SCO, otrzymanych w reakcji soli Fe(II) z tridentnymi ligandami: tris(tetrazol-1-ylometylo)metanem (111tz) i tris(1,2,3-triazol-1-ylometylo)metanem (111tr).

Jeden z otrzymanych związków  $[Fe(111tz)_2](ClO_4)_2$  tworzy dwuwymiarowy polimer koordynacyjny, który podczas cyklu chłodzenia ulega kompletnej, ostrej przemianie spinowej w temperaturze  $T_c = 175.7K$ .

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr 2493/B/H03/2008/34.

#### Literatura

[1] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem., Int. Ed., 33 (1994), p2024 - 2054

[2] Y. Garcia, J.A. Real, M.C. Munoz, Topp. Curr. Chem. (2004) 233, 229-257

## SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE PRODUKTÓW REAKCJI TETRAZOLU i 1,2,3-TRIAZOLU Z 2-(BROMOMETYLO)-1,3-DICHLOROPROPANEM

#### Mikołaj F. Rudolf, Agata Białońska, Robert Bronisz, Marek Weselski

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-504 Wrocław

Alkilowanie azoli takich jak tetrazol czy 1,2,3-triazol prowadzi do powstania mieszaniny regioizomerycznych produktów podstawienia pierścienia [1,2].

W celu otrzymania tridentnych ligandów zawierających jako grupy donorowe pierścienie azolowe przeprowadzono alkilowanie soli sodowych tetrazolu oraz 1,2,3triazolu za pomocą 2-(bromometylo)-1,3-dichloropropanu (w skrócie BrCl<sub>2</sub>). Ze względu na obecność trzech atomów halogenowych w cząsteczce BrCl<sub>2</sub> oraz brak regioselektywności procesu alkilowania, który może zachodzić na atomach azotu N1 lub N2, tak przeprowadzona synteza prowadzi do powstania mieszaniny różnych trisazoli (rys.1).



Rys.1. Schematyczna budowa cząsteczek otrzymanych tris-azoli.

W komunikacie zostanie zaprezentowana metoda syntezy wszystkich możliwych pochodnych BrCl<sub>2</sub> z tetrazolem i 1,2,3-triazolem, oraz struktury krystaliczne wybranych związków.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr 2493/B/H03/2008/34.

- [1] G. I. Koldobskii, Russ. J. Org. Chem., 2005, Vol. 42, No. 4, pp 469-486
- [2] R. Bronisz, Eur. J. Inorg. Chem., 2004, p 3688

## STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF [Cu(bpy)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub>·7.5H<sub>2</sub>O (1) and [Cu(bpy)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)]·CH<sub>3</sub>OH (2)

## Marek Daszkiewicz<sup>a</sup> and <u>Agnieszka Wojciechowska<sup>b</sup></u>

<sup>a</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna str. 2, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland <sup>b</sup>Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

The structures of  $[Cu(bpy)_3]SO_4 \cdot 7.5H_2O(1)$  and  $[Cu(bpy)_2(O_2SO_2)] \cdot CH_3OH(2)$  are monoclinic, space group *C*2/*c* and *I*2/*a*, respectively. The complexes crystallize with lattice parameters : (1) a=22.756(2) Å, b=13.569(1) Å, c=24.599(2) Å  $\beta$ =114.83(1) deg, and V=6893.4(10)Å<sup>3</sup> and (2) a=12.0577(11)Å, b=12.0365(9)Å c=14.6342(12)Å, \beta=104.154(7) and V=2059.4(3)Å<sup>3</sup>.

The copper(II) ion in (1) is six coordinate with three molecules of 2,2'bipyridine (bpy). The asymmetric unit contains one  $[Cu(bpy)_3]^{2+}$  complex cation. The equivalent cations are built into the hydrogen-bonded carcass, which is composed of water molecules and non-coordinated sulphate ions. The four Cu-N in-plane bonds, Cu-N(1),Cu-N(2) Cu-N(3), Cu-N(6) are similar (2.089(3) Å, 2.073(3) Å, 2.063(3) Å, 2.095(3) Å) and they are shorter than the axial bonds Cu-N(4)=2.204(3)Å and Cu-N(5)= 2.188(3)Å. These values result in a tetragonality parameter, T=R<sub>in</sub>/R<sub>out</sub>=0.934.

The copper(II) ion in (2) is six coordinate with two molecules of bpy and one chelating sulphate anion creating a *cis*-distorted octahedral geometry of the  $[Cu(bpy)_2(O_2SO_2)]$ -molecule (CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> chromophore). The bond lengths are Cu-N(1)=2.0008(18)Å, Cu-N(2)= 2.1284(19)Å, Cu-O(1)=2.264(3)Å. The tetragonality parameter T equals 0.92. The copper(II) ion, sulphur atom and also carbon atom of methanol molecule lie on the two-fold axis. Therefore, the methanol is disordered over two positions. The methanol can really form only one hydrogen bond of D pattern, but the formation of the second hydrogen bond is a consequence of disorder.

The dynamic system is defined as having T=1.0, whereas a T value of less than 0.9 is indicative of a static system. The fluxional stereochemistry is proposed when the tetragonality value is between two extremes,  $1.0 \le T \le 0.9$  [1]. The values of T 0.934 for CuN<sub>6</sub> (1) and 0.92 for CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (2) suggested the fluxional Jahn-Teller (JT) distortion.

The NIR-Vis-UV electronic spectra indicate the presence of the CuN<sub>6</sub> and CuN<sub>4</sub>O<sub>2</sub> chromophores with a regular elongated and *cis*-distorted octahedral stereochemistry for **1** and **2**, respectively. The spectrum of **1** shows two well separated bands at 6900 cm<sup>-1</sup> and 14400 cm<sup>-1</sup>, whereas the spectrum of **2** exhibits the broad absorption with two clearly marked maxima at 9740 cm<sup>-1</sup> and 14630 cm<sup>-1</sup>. The low-energy bands are originating from  $d_{xz} \approx d_{yz} \rightarrow d_{x2-y2}$  transition, whereas the high-energy components can be assigned as the  $d_{z2} \approx d_{xy} \rightarrow d_{x2-y2}$  transition.

#### Reference

<sup>[1]</sup> B. Murphy, M. Aljabri, A. Ahmed, G. Murphy, B. J. Hathaway, M. E. Light, T. Geilbrich, M. B. Hursthouse Dalton. Trans., (2006) 357.

## INVESTIGATION OF THE CRYSTAL STRUCTURES OF THE TbCu<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, Dy<sub>1.06</sub>Cu<sub>2.82</sub>S<sub>3</sub>, ErCu<sub>3</sub>S<sub>3</sub>, Yb<sub>0.80</sub>Cu<sub>1.60</sub>S<sub>2</sub> and Lu<sub>2/3</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> COMPOUNDS

M. Daszkiewicz<sup>1</sup>, L.D. Gulay<sup>1,2</sup>, V.Ya. Shemet<sup>3</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 Ecology and Protection of Environment, 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

Three groups of the crystal structures were created during X-ray single crystal investigation of the Ln<sub>2/3</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (Ln = Tb, Dy, Er, Yb and Lu) samples. The Yb<sub>0.80</sub>Cu<sub>1.60</sub>S<sub>2</sub> (space group *P*-3*m*1, *a* = 3.8650(5) Å, *a* = 6.2720(13) Å, *R*1=0.0384, *wR*2=0.0891) and Lu<sub>2/3</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (space group *P*-3*m*1, *a* = 3.8694(14) Å, *a* = 6.3263(19) Å, *R*1=0.0190, *wR*2=0.0420) compounds crystallize with simple CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> type of structure. The crystal structure of the TbCu<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (space group *R*-3, *a* = 6.7475(17) Å, *a* = 19.170(5) Å, *R*1=0.0380, *wR*2=0.1008) and Dy<sub>1.06</sub>Cu<sub>2.82</sub>S<sub>3</sub> (space group *R*-3, *a* = 6.723(2) Å, *a* = 19.069(6) Å, *R*1=0.0344, *wR*2=0.0992) compounds represents  $\sqrt{3} a \times \sqrt{3} a \times 3c$  superstructure to Lu<sub>2/3</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. The crystal structure of the ErCu<sub>3</sub>S<sub>3</sub> (space group *P*-31c, *a* = 6.7070(9) Å, *a* = 12.675(3) Å, *R*1=0.0351, *wR*2=0.0947) compound is  $\sqrt{3} a \times \sqrt{3} a \times 2c$  superstructure to Lu<sub>2/3</sub>Cu<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. The S atoms in all structures are stacked in a close-packed arrangement with layers in the sequence *AB* (hexagonal closest-packing). The Ln and Cu atoms are located in octahedral and tetrahedral interstices,



respectively.

Crystal structures of these compounds are related to the structures of  $ScCuS_2$  [1] and  $ScCuSe_2$  [2].

#### References

[1] J.P. Dismukes, R.T. Smith, J.G. White, J Phys. Chem. Solids. 32 (1971) 913.

[2] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, V.Ya. Shemet, A. Pietraszko, Pol. J. Chem. 2008, 82, 1001.

## SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE 4,4'-BIPYRIDINIUM COMPLEXES

#### Andrzej Katrusiak, Grzegorz Stefański

#### Zakład Chemii MateriałówWydziału Chemii UAM, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

The 4,4'-bipyridinium is a compound built of two pyridine rings which contain a nitrogen atom capable of interacting with other molecules. It was postulated that the N•••H interaction in monoprotonated salts of that substance can result in similar ferroelectric properties to those observed in DABCO hydroiodide [1]. Therefore studies have been undertaken in order to understand the interactions observed in such aggregations.

The 44bpHA crystals were synthesized by dissolving 0.5 gram (3.2 milimol) of 4,4'bipyridinium in appropriate solvents, and by adding drops of the acid in 1 to 2 stoichiometric proportions. The obtained disalt was used to a reaction with unimolar amounts of the starting organic base. The first step of the synthesis for 44bpHCl, HBr and HClO<sub>4</sub> was similar to the method described in [2], except for the hydrobromide – it was obtained from water because of the low solubility in ether, and high impurity of the product. For the other salts a method similar to that in ref. [3] was used, but methanol was the solvent instead of ethanol.

The crystals of 4,4'-bipyridinium complexes were examined with a KUMA KM-4 fourcircle diffractometer with a CCD detector, equipped with a sealed Mo X-ray tube and a graphite monochromator. Diffraction data for all the monosalts were measured; and also disalts not described in literature[4] : bp2HI, and HBF<sub>4</sub>. The structures were studied at 296 K, and bpHBF<sub>4</sub> also at 100 K to check the possibility of a phase transition connected with the conformational transformation.

The obtained 4,4'-bipyridinium monosalts structure are based on one leading structural pattern of N-H•••N bonded linear chains of the cations, which was earlier reported [5]. These structures aren't completely straight because of the twist if the rings along the C4-C4' bond [6]. The H-bond N-N distance is about 2.7 Å long, and similar to that in DABCO hydroiodide [1]. The molecules built also layer where the chains are stacked one over another, but they are minimally displaced, so some atoms are sticking out. In the 44bpHCl and the tetrafluoroborate the atoms in the anions are disordered; in the hydrochloride the whole molecule is positional disordered. It is probably caused by conformoational instability of the studied substances.

Due to hydratation of the synthesised compounds there also exists a strong interaction between the anions and water molecules. Together with the noticed instability of these compounds it can be stated, that they aren't appropriate material for dielectric studies. Though the studies haven't ended with successful development of new organic ferroelectrics, they brought a lot of structural information, about these compounds and served better understating of the forces occurring in the crystals.

#### References

- [1] M. Szafrański, A. Katrusiak, Journal of Physical Chemistry B, 112 (2008), , 6779-6785
- [2] F. Kuffner, F Straberger, Monatshefte, 88 (1957) 793-802
- [3] Z. Dega-Szafran BULLETIN DE L'ACADEMIE POLONAISE DES SCIENCE Serie des sciences chimiques, 27 (1979) 267-272.
- [4] P. A.Iyere et. All, Cryst. Eng 1, No. 2, (1998), 159-167,
  B. Mestvedt, Acta Cryst 13, (1960), 1043
  Seik Weng Ng, Acta Cryst C, 55, (1999), 2105 2107
- [5] P. A.Iyere et. all, *Acta Cryst* E, **58**, (2002), 825-827
- [6] P. A.Iyere et. all, Acta Cryst B, 59, (2003), 664-669

## STRUKTURA KRYSTALICZNA ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH MANGANU(II) Z IMIDAZOLEM ORAZ 2-METYLOIMIDAZOLEM

Barbara Hachuła<sup>1</sup>, Monika Pędras<sup>1</sup>, <u>Maria Nowak<sup>2</sup> i Joachim Kusz<sup>2</sup></u>

<sup>1</sup> Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice <sup>2</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Imidazol oraz jego pochodne są popularnymi ligandami koordynującymi do jonów metali poprzez zdeprotonowane atomy azotu (N1) pierścieni imidazolowych. Prezentowane związki manganu(II) z imidazolem (Im) i 2-metyloimidazolem (2-metIm) krystalizują w układzie jednoskośnym i charakteryzują się różnorodnością tworzonych sfer koordynacyjnych (rys. 1). Kompleks (1) jest monomerem, w którym atom Mn(II) znajduje się wewnątrz nieznacznie zdeformowanego oktaedru [1]. W przypadku liganda 2-metIm otrzymano polimer koordynacyjny, w którym mostkujące jony chloru łączą dwa sąsiadujące atomy manganu. Ten sposób mostkowania prowadzi do powstania 1D łańcuchów składających się z polimerycznych anionów [MnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] pomiędzy którymi występują izolowane kationy 2-metyloimidazoliowe [2]. W strukturze molekularnej omawianych związków obecne są cząsteczki wody, które tworzą wiązania wodorowe typu O-H…Cl. Obserwuje się także słabe oddziaływania typu N-H…Cl oraz C-H…Cl.



Rys. 1. Jednostki asymetryczne w strukturze związków (1) i (2).

<u>DANE KRYSTALOGRAFICZNE (1)</u>: [MnCl<sub>2</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>],  $M_r = 298.04$ , układ jednoskośny,  $P2_1/c$ , a = 7.9364(1) Å, b = 9.0864(2) Å, c = 8.2480(1) Å,  $\beta = 95.734(2)$ °, V = 591.81(2) Å<sup>3</sup>, Z = 2,  $D_x = 1.672$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.55$  mm<sup>-1</sup>, MoK $\alpha$ ,  $\alpha = 0.71073$  Å, T = 100(2) K, R = 0.0143 dla 1046 refleksów.

<u>DANE KRYSTALOGRAFICZNE (2)</u>: [MnCl<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)(C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>)],  $M_r = 262.42$ , układ jednoskośny,  $P2_1/c$ , a = 11.298(2) Å, b = 7.2485(14) Å, c = 14.709(5) Å,  $\beta = 128.861(18)$  °, V = 938.0(5) Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $D_x = 1.858$  gcm<sup>-3</sup>,  $\mu = 2.21$  mm<sup>-1</sup>, MoK $\alpha$ ,  $\alpha = 0.71073$  Å, T = 100(2) K, R = 0.0334 dla 3653 refleksów.

#### Literatura

[1] B. Hachuła, M. Pędras, D. Pentak, M. Nowak, J. Kusz, J. Borek, Acta Cryst. C, 65 (2009) m215.

[2] B. Hachuła, M. Pędras, M. Nowak, J. Kusz, D. Pentak, Acta Cryst., wysłano.

## **ROZDZIAŁ RACEMATU W CZASIE KRYSTALIZACJI Z DMSO**

#### Anna E. Kozioł<sup>a</sup>, Liliana Mazur<sup>a</sup>, Bożena Modzelewska-Banachiewicz<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS, Lublin <sup>b</sup>Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmacji UMK, Bydgoszcz

Kwas 2-(4-fenylo-5-pirydyn-2-yl-4H-1,2,4-triazol-3-ylo)cykloheksanokarboksylowy krystalizowany z roztworu w metanolu tworzy racemiczne kryształy o symetrii Pca2<sub>1</sub>. W sieci kryształu występują dwie cząsteczki w części symetrycznie niezależnej; czasteczki A i B różnią się względem siebie głównie przeciwną orientacją grup karboksylowych i tworzą one osobne asocjaty liniowe. Oba katemery stabilizowane są przez wiązania wodorowe -OH...N(1) tworzone pomiędzy grupami karboksylowymi i pierścieniami triazolu. W jednym z łańcuchów cząsteczki powtarzane są wokół osi 2<sub>1</sub>, a drugi powstaje przez przekształcenie cząsteczki płaszczyzną ślizgową c (Rys. 1).



W czasie krystalizacji z roztworu w DMSO tworzy się solwat z jednoczesnym rozdziałem mieszaniny racemicznej. W grupie przestrzennej  $P2_12_12_1$  cząsteczka jednego z enancjomerów kwasu tworzy wiązanie wodorowe -OH...O=S z cząsteczką rozpuszczalnika (Rys. 2).





**Rys. 1**. Rzut wzdłuż osi *c* upakowania cząsteczek w krysztale **Rys. 2**. Kompleks enancjomer • DMSO racematu

w krysztale solwatu

## BADANIA KRYSZTAŁÓW ZWIĄZKÓW FLUORESCENCYJNYCH OTRZYMANYCH Z ROZTWORÓW O RÓŻNEJ KWASOWOŚCI

#### Przemysław Kalicki, Zofia Urbańczyk-Lipkowska

#### Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa

Popularne indykatory pH są szeroko stosowane w laboratoriach chemicznych i analitycznych do ustalenia kwasowości roztworów oraz w pracowniach biologicznych jako różnego rodzaju markery fluorescencyjne. Chemicznie są one słabymi kwasami lub zasadami, które selektywnie rozpoznają jon wodorkowy. W popularnych rozpuszczalnikach organicznych istnieją one jako mieszaniny form różnie sprotonowanych i/lub jako otwarte lub cykliczne struktury. Z tego powodu ich krystalizacje oraz badania strukturalne w fazie stałej rzadko uwieńczone są sukcesem [1-3]. Obecny komunikat dotyczy badań monokryształów 4',5'-dibromofluoresceiny (eozyny) oraz purpury bromotymolowej otrzymywanych z różnych rozpuszczalników i w różnym pH.



Rys. 1. Równowaga 2 struktur w cząsteczce 4',5'-dibromofluoresceiny (eozyny).

W szczególności analizowana będzie struktura elektronowa cząsteczki oraz lokalizacja protonów. Związki te ze względu na wykazywane zjawiska fluorescencji użyte zostały jako markery w syntezie biologicznie aktywnych peptydowych dendrymerów. Związki takie są barwne i ułatwiają oczyszczanie za pomocą technik chromatograficznych. W przyszłości umożliwią obserwacje lokalizacji dendrymerów w komórkach bakteryjnych za pomocą mikroskopii fluorescencyjnej.

Badania finansowane przez grant CT-2006-037733 (NORMOLIFE) Unii Europejskiej.

- [1] Hirasa M., Inagaki A., Akita M. J. Organometallic Chem. C50, 2007, 93;
- [2] Ojala W.H., Sudbeck E.A., Lu L.K., Richardson T.I., Lovrien R.E., Gleason WB. JA.C.S. 1996, 118, 2131; [3]
- [3] Willner I., Eichen Y., Rabinovitz M., Hoffman R., Cohen S. J.A.C.S. 1992, 114, 637.

## THE FIRST COMPLEX OF N-BENZOYL-N'-PHENYLTHIOUREA

#### Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki i Barbara Becker

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

Structures of *N*-benzoyl-*N'*-phenylthiourea (H<sub>2</sub>L) [1] and rhodium(I) complex with related  $L^{2^-}$  ligand [2] have already been studied. Below we would like to present tris(*N*-benzoyl-*N'*-phenylthiourea- $\kappa$ S)chlorocopper(I) – (H<sub>2</sub>L)<sub>3</sub>CuCl – the first obtained metal complex with electroneutral H<sub>2</sub>L ligand.

The formation of  $(H_2L)_3$ CuCl was somewhat surprising, since we attempted to prepare bis(*N*-benzoyl-*N'*-phenylthiourea- $\kappa^2 S$ ,*O*)copper(II) –  $(H_2L)_2$ Cu – in the reaction of title ligand with copper(II) acetate, by analogy to the preparation of bis(*N*-benzoyl-*N'*,*N'*-diphenylthiourea- $\kappa^2 S$ ,*O*)copper(II) described in [3]. As we found later the thiourea derivative was contaminated with ammonium chloride and this way the complex with chloride anion could have been formed. What more copper(II) cation was reduced by ligand to form copper(I) what was accompanied by sulfur precipitation.

Central atom in  $(H_2L)_3$ CuCl complex adopts distorted tetrahedral configuration with the three Cl–Cu–S valence angles not equal:  $105.90(7)^\circ$ ,  $109.20(7)^\circ$  and  $110.85(7)^\circ$ .

Conformations of ligand molecules are fixed by intramolecular N–H···O hydrogen bonds forming common pattern denoted as  $\mathbf{R}_1^1(6)$  in the graph set notation [4]. Such motifs exist in many *N*-acylthiourea derivatives [1, 5-7]. Structure of  $(H_2L)_3$ CuCl contains additionally three N–H···Cl hydrogen bonds and three N–H···Cl hydrogen bonds ( $\mathcal{N}$ ) between complex units form **C**(10) chains [4] parallel to (100) plane. The whole pattern is shown in Fig. 1.

 $(H_2L)_3$ CuCl crystallizes in *P*1 space group. Unit cell parameters: a = 10.9612(6) Å, b = 11.0264(6) Å, c = 19.9814(9) Å,  $\alpha = 101.013(4)^\circ$ ,  $\beta = 93.411(4)^\circ$ ,  $\gamma = 114.510(5)^\circ$ ,





 $V = 2130.73 \text{ Å}^3$ , Z = 2. The structure was solved with R = 6.20%.

#### References

- [1] B. M. Yamin, M. S. M. Yusof, Acta Cryst. E 59 (2003) o151.
- [2] G. Kemp, A. Roodt, W. Purcell, K. R. Koch, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1997) 4481.
- [3] W. Hernández, E. Spodine et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 630 (2004) 1381.
- [4] M. C. Etter, Acc. Chem. Res. 23 (1990) 120.
- [5] A. Usman, I. A. Razak et al., Acta Cryst. E 58 (2002) 0656.
- [6] S. Shanmuga Sundra Raj, K. Puviarasan et al., Acta Cryst. C 55 (1999) 1318.
- [7] W. Kaminsky, K. I. Golberg, D. X. West, J. Mol. Struct. 605 (2002) 9.

## BADANIA STRUKTURALNE 3-PODSTAWIONYCH POCHODNYCH 4-OKSO-8-ARYLO-TETRAHYDROIMIDAZO[2,1-C][1,2,4]TRIAZYNY

#### Izabela Dybała<sup>a</sup>, Anna E. Kozioł<sup>a</sup> i Krzysztof Sztanke<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, UMCS, Lublin; <sup>b</sup> Katedra i Zakład Chemii Medycznej, Uniwersytet Medyczny, Lublin

W wyniku cyklizacji 1-arylo-2-hydrazonoimidazolidyny otrzymano szereg pochodnych zawierających nowy układ heterocykliczny tetrahydroimidazo-1,2,4-triazyny. Testy farmakologiczne wykazały aktywność przeciwnowotworową wielu nowo otrzymanych pochodnych [1], [2].

Przeprowadzono rentgenowską analizę strukturalną czterech związków. Pozwoliła ona stwierdzić, iż w dwóch z nich (**I**, **II**) sąsiadujące atomy azotu w pierścieniu triazyny występują w formie iminowej (C=N–N=C), w pozostałych (**III**, **IV**) jeden z atomów azotu jest protonowany (C=N–NH–C).



Przeanalizowano wpływ rodzaju podstawników na długości wiązań i konformację pierścieni heterocyklicznych.

W kryształach badanych związków zaobserwowano szerokie spektrum oddziaływań niekowalencyjnych: cząsteczki związków III i IV, posiadające aminowy atom azotu, wykorzystują go do utworzenia silnych wiązań wodorowych. Cząsteczki III tworzą centrosymetryczne dimery poprzez wiązania N–H…O, natomiast w IV występuje dość rzadki motyw asocjacji: poprzez wiązania wodorowe N–H…N tworzy się cykliczny heksamer o symetrii osi trójkrotnej inwersyjnej.

Cząsteczki związków I i II, pozbawione donorów silnych wiązań wodorowych, asocjują poprzez wiązania C–H···O i C–H···Cl. W strukturze kryształu I obserwujemy dodatkowo kontakty Cl···Cl.

- [1] K. Sztanke, J. Rzymowska, M. Niemczyk, I. Dybała, A. E. Kozioł, *Eur. J. Med. Chem.*, **41** (2006) 539.
- [2] K. Sztanke, K. Pasternak, J. Rzymowska, M. Sztanke, M. Kandefer-Szerszeń, I. Dybała, A.E. Kozioł, Bioorg. Med. Chem., 15 (2007) 2837.

## BADANIA STRUKTURALNE GRUPY ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH TYPU ME(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.X<sub>2</sub>

### Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>, Alicja Rafalska-Łasocha<sup>1</sup>, Wojciech Nitek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup>Instytut Katalizy Polskiej Akademii Nauk, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Od lat w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej prowadzimy badania nad uzyskaniem nowych izopolimolibdenianów metali alkalicznych, przejściowych lub amin. W ostatnim okresie czasu prowadzimy badania w warunkach hydrotermalnych w układach kwas molibdenowy - aminy - woda, reagujące mieszaniny są łagodnie zakwaszane słabymi kwasami karboksylowymi lub ZnCl<sub>2</sub> lub CdCl<sub>2</sub>. W trakcie tego typu badań obok polimolibdenianów amin uzyskano min. drobne o pokroju igieł kryształy Zn(3,5-dimetyloanilina)<sub>2</sub>.Cl<sub>2</sub>.

Związek ten poddano badaniom analitycznym, badaniom metodami dyfrakcji proszkowej - które wskazały na jednorodność związku oraz badaniom strukturalnym. Wzór chemiczny  $ZnC_{16}H_{22}NCl_2$ , parametry sieciowe: 30.051(6) Å, 4.906(2) Å, 12.096(3)Å,103.49(2)°, V=1734.3(5) Å<sup>3</sup> SG: C2/c. Z=4, d<sub>x</sub> = 1.45 g/cm<sup>3</sup>.

Budowę molekuł kompleksu przedstawia rysunek 1, Charakterystyczną cechą związku jest obecność atomów cynku w otoczeniu tetraedrycznym, otoczonych przez dwa atomy chloru oraz dwie cząsteczki 3,5-dimetyloaniliny. Upakowanie molekuł w komórce elementarnej ilustruje rysunek 2.



Rys. 1

Rys. 2

W trakcie dalszych badań podjęliśmy próbę uzyskania podobnych kompleksów z solami kadmu: CdCl<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub> i CdI<sub>2</sub>. Jak się okazało kompleksy soli kadmu z 3,5dimetyloanilną tworzą się bardzo łatwo, jednakże zazwyczaj otrzymywane są drobnokrystaliczne osady. Polikrystaliczne preparaty poddaliśmy badaniom analitycznym oraz badaniom strukturalnym metodami dyfraktometrii proszkowej. Wyniki badań uzyskanych połączeń będą prezentowane w trakcie konwersatorium.

## SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE DWÓCH NOWYCH OKTAMOLIBDENIANÓW ALKILOPOCHODNYCH PIRYDYNY

Marta Filipowska<sup>1</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>

Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowe, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup>Instytut Katalizy Polskiej Akademii Nauk, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Zainteresowanie materiałami organiczno-nieorganicznymi opartymi na polioksometalanach (POM) wynika z ogromnej różnorodności ich struktur oraz możliwości zastosowań m.in. w katalizie, wymianie jonowej, sorbcji, fotochemii a nawet medycynie [1].

Polioksometalany (POM) pełnią funkcję nieorganicznych bloków budulcowych, dzięki którym można tworzyć organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe wykorzystując odpowiednio dobrane grupy organiczne, jony metali czy ich kompleksy. Funkcjonalność organiczno-nieorganicznych materiałów bazujących na POM może być zwiększona, a nawet dostosowywana do potrzeb badawczych, przez odpowiedni dobór grup funkcyjnych czy metali. Wiele interesujących materiałów opartych na POM zostało otrzymanych przez połączenie jednostek metalo-organicznych z anionami oktamolibdenianowymi [2]. W ostatnim okresie czasu uzyskano oktamolibdeniany nieorganiczno-organiczne, oraz związki w strukturach których obok kationów organicznych występowały wolne aminy [3]. Wyniki te wskazują na możliwość uzyskania materiałów nadających się do usuwania z roztworów wybranych kationów czy amin.

Celem prowadzonych badań było uzyskanie nowych oktamolibdenianów pochodnych pirydyny oraz Mg, Ca, Sr i Ba. Przeprowadzono syntezy hydrotermalne oraz pod chłodnicą zwrotną dla szeregu zmiennych stosunków reagentów i czasu reakcji. Uzyskane produkty poddano badaniom dyfrakcyjnym, badaniom analitycznym oraz DSC. Wynikiem badań są między innymi dwa nowe nie opisane w bazie CSD połączenia:

- trójskośny β-oktamolibdenian 3-etylopirydyny (I), który jest nową odmianą polimorficzną tego związku. Parametry krystalograficzne otrzymanego związku: grupa przestrzenna P-1; wymiary komórki elementarnej a=10.934(5) [Å], b=11.097(5) [Å],

c= 19.585(5) [Å],  $\alpha$ =82.291(5)[°],  $\beta$ =86.368(5) [°],  $\gamma$ =71.488(5) [°]; objętość =2232.5(15) [Å<sup>3</sup>]; gęstość obliczona=2, 2.404 [Mg/m<sup>3</sup>]

- jednoskośny  $\gamma$ -oktamolibdenian 4-metylopirydyny(II), należący do rzadkiego typu związków w których atom azotu jest bezpośrednio połączony z atomem metalu w anionie Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup>. Parametry krystalograficzne otrzymanego związku: grupa przestrzenna P2<sub>1</sub>/c; wymiary komórki elementarnej a=11.5860(2) [Å], b=15.5260(2) [Å], c=16.2470(2) [Å],  $\alpha$ =90.00 [°],  $\beta$ =118.7530(10) [°],  $\gamma$ =90.00 [°]; objętość =2562.23(6) [Å<sup>3</sup>], gęstość obliczona=2, 2.264 [Mg/m<sup>3</sup>].



Rys.1. Jednostka asymetryczna  $\beta$ -oktamolibdenianu 3-etylopirydyny



Rys.2. Jednostka asymetryczna y-oktamolibdenianu 4-metylopirydyny

- [1] Bridgeman, A. J. and Cavigliasso G. 2002. Inorg. Chem. 41, 3500-3507
- [2] Lan, Y.-Q; Li, S.-L.; Wang, X.-L.; Shao, K.-Z.; Wang, E.-B.; Su, Z.-M. 2008. Inorg. Chem. 47, 529-534
- [3] Lasocha W. Rafalska-Lasocha, Grzywa M, Gawel B, Nitek W. 24<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting, Marrakesh, 2007

## SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE TRÓJMOLIBDENIANU 4-CHLOROANILINY

## Marcin Oszajca<sup>1</sup>, Natalia Juszczyk<sup>1</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Zespół Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
<sup>2</sup>Instytut Katalizy PAN ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Materiały molibdenianowe stanowią grupę substancji o szerokich zastosowaniach adsorpcyjnych i katalitycznych. Aniony molibdenianowe w zależności od warunków syntezy materiału tworzą ugrupowania wyspowe, łańcuchowe lub warstwowe. W przypadku trójmolibdenianów występują polimeryczne łańcuchowe aniony trójmolibdenianowe tworzące kryształy włókniste o charakterystycznym periodzie n\*3.8 Å (gdzie n=2 lub 1).

Prowadzone badania w początkowym stadium dotyczyły optymalizacji warunków syntezy poszukiwanego materiału. Dla zsyntezowanego trójmolidenianu 4-chloroaniliny przeprowadzono charakterystykę strukturalną materiału korzystając z metodyki proszkowych badań strukturalnych. Do badań wykorzystano dyfraktometr rentgenowski X'PERT PRO MPD firmy Panalytical z lampą miedziową. Model struktury uzyskano korzystając z metody globalnej optymalizacji z opcją "parallel tempering" zaimplementowanej w programie FOX [1]. Udokładnianie z zastosowaniem metody Rietvelda przeprowadzono korzystając z programu Jana2006 [2]. Wykonano również zdjęcia SEM celem dokładnej analizy morfologii badanego związku. Dodatkowo przeprowadzono również badania zachowania się materiału w trakcie obróbki termicznej za pomocą kamery XRK oraz zidentyfikowano produkty rozpadu termicznego korzystając z bazy danych proszkowych PDF-4.

Badania wykazały że analizowany materiał przejawia charakterystyczną dla trójmolibdenianów włóknistą budowę, metodami dyfraktometrii proszkowej ustalono strukturę połączenia oraz zbadano proces termicznego rozkładu związku.



Rysunek 1. Zdjęcie SEM trójmolibdenianu 4-chloroaniliny oraz rzut komórki elementarnej wzdłuż osi [010]



Rysunek 2. Rozpad termiczny trójmolibdenianu 4-chloroaniliny badany metodą dyfraktometrii proszkowej

- [1] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, J. Appl. Cryst. **35** (2002), 734-743, FOX, 'free objects for crystallography': a modular approach to ab initio structure determination from powder diffraction.
- [2] Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

## CRYSTAL STRUCTURE OF {2-[1-(2-AMINO-2-METHYL-PROPYLIMINO)ETHYL]PHENOLATO-K<sup>3</sup>N,N',O}-DIOXIDOVANADIUM(V)

#### Grzegorz Romanowski, Michał Wera and Artur Sikorski

University of Gdańsk, Sobieskiego 18/19, 80-952 Gdańsk

Vanadium(IV) and (V) complexes with Schiff bases are excellent model compounds for some biological enzymes, *viz.*: haloperoxidases [1], phosphomutases [2] and nitrogenases [3]. Their various pharmocological properties also has been reported, especially as an antidiabetes [4], anticancer [5], antifungal and antibacterial agents [6].

The crystal structure of (I) consists of monomeric complex molecules with a distorted square pyramidal geometry about vanadium with O15 at the apex. By the use of the dihedral angle method and the unit bond lengths, it was estimated that the structure is displaced by 76.1% along the Berry coordinate from the ideal trigonal bipyramidal (0%) toward the ideal square pyramidal (100%) geometry [7] (Holmes, 1984).

The title compound,  $C_{12}H_{17}N_2O_3V$ , crystallises from ethanol in the orthorhombic space group: Pna2<sub>1</sub> (a=11,1198(6)Å, b=15,7408(8)Å, c=7,6448(3)Å; R<sub>1</sub>=2,9%, wR<sub>2</sub>=4,7% for I>2 $\sigma$ (I)), with Z=4). The crystal structure of the monomeric complex (I) is stabilized by the C—H···O, N—H···O hydrogen bonds and C—H··· $\pi$  interactions. Hydrogen bonds between dioxidovanadium oxygen atoms and nitrogen and carbon atoms of neighbouring molecules result in formation of infinite chains and closed loops, extending in the *a* direction.



This scientific work has been supported by Funds for Science in Years 2007–2009 as a research project (N N204 0355 33 and DS/8210–4–0086–9).

- [1] D. Rehder, G. Antoni, G. M. Licini, C. Schulzke, & B. Meier, Coord. Chem. Rev., 237 (2003) 53-63.
- [2] G. L. Mendz, Arch. Biochem. Biophys., 291 (1991) 201–211.
- [3] R. R. Eady, Coord. Chem. Rev., 237 (2003) 23-30.
- [4] D. Rehder, J. Costa Pessoa, C. F. G. C. Geraldes, M. M. C. A.Castro, T. Kabanos, T. Kiss, B. Meier, G. Micera, L. Pettersson, M.Rangel, A. Salifoglou, I. Turel & D. Wang, J. Biol. Inorg. Chem., 7 (2002) 384–396.
- [5] A. M. Evangelou, Crit. Rev. Oncol. Hematol., 42 (2002) 249–265.
- [6] H. M. Parekh, P. K. Panchal & M. N. Patel, Pharm. Chem. J. Chem., 40 (2006) 494–497.
- [7] R. R Holmes, Prog. Inorg. Chem., 32 (1984) 119–235.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA WYBRANYCH POCHODNYCH FLAWONOLI

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

<sup>a</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. J.Sobieskiego 18/19, 80-952 Gdańsk <sup>b</sup>Instytut Chemii, V.N. Karazine, Kharkov, National University, Svobody sqr.4, 61077 Charków, Ukraina <sup>c</sup>Wydział Chemii, Kijów Taras Shevchenko National University, Volodymyrska 64, 01033 Kijów, Ukraina

Pochodne 3-hydroksyflawonów (flawonoli) są dobrze znanymi związkami, które znajdują zastosowania jako modele do badań wewnątrzcząsteczkowego przeniesienia protonu w stanie wzbudzonym (Excited-State Intramolecular Proton Transfer – ESIPT) [1]. Zbadane zostało, iż dynamika procesu ESIPT zależna jest od natury podstawników w strukturze flawonoli (zwłaszcza w bocznym pierścieniu fenylowym) [2], jak również od cech środowiska – rozpuszczalnika [3]. Reakcje przeniesienia protonu w flawonolach, jak i specyficzne oddziaływania flawonoli z cząsteczkami rozpuszczalnika prowadzą do utworzenia wielu różnych form proteolitycznych w stanie wzbudzonym [4].

W niniejszej pracy zaprezentowana jest struktura krystaliczna oraz oddziaływania międzycząsteczkowe 3 pochodnych flawonoli – 2-[4-(dimetyloamino)fenylo]-3-hydroksy-4H-chromeno-4-onu (związek I i II), 3-hydroksy-2-(tetrahydrofuran-2-ylo)-4H-chromeno-4-onu (związek III) i 2-(4-cykloheksylo-phenylo)-3-hydroksy-1-metylochinolino-4(1H)-onu (związek IV).



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

- [1] D. McMorrow, M. Kasha, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983) 5133-5134.
- [2] A.J.G. Strandjord, D.E. Smith, P.F. Barbara, J. Phys. Chem., 89 (1985) 2362-2366.
- [3] T.C. Swinney, D.F. Kelley, J. Phys. Chem., 99 (1993) 211-221.
- [4] G.A.Brucker, D.F. Kelley, J.Phys. Chem., 91 (1987) 2856-2861.

## KOMPLEKSY MOLEKULARNE CHINOKSALINY Z KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI SZEREGU HOMOLOGICZNEGO KWASU SZCZAWIOWEGO I IZOMERAMI KWASU FTALOWEGO

### Agnieszka Czapik<sup>a</sup>, Maria Gdaniec<sup>a</sup>, Aleksander Padewski<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań <sup>b</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin

Kwasy karboksylowe współkrystalizują z zasadami aromatycznymi w postaci kompleksów molekularnych lub soli. Chinoksalina, która jest słabą zasadą, tworzy głównie kompleksy molekularne [1-5], jednakże stosunek kwas/zasada w tych kompleksach jest trudny do przewidzenia. Poszukując prawidłowości rządzących budową tego typu połączeń otrzymano, na drodze krystalizacji z roztworu, kompleksy molekularne z sześcioma pierwszymi kwasami szeregu homologicznego kwasu szczawiowego oraz izomerami kwasu ftalowego (schemat). Ostatnio obok tradycyjnych metod otrzymywania kompleksów molekularnych poprzez krystalizację z roztworu coraz częściej stosuje się metody mechanochemiczne, polegające na ucieraniu mieszaniny substratów bez rozpuszczalnika lub z niewielkim jego dodatkiem. Reakcje tego typu często prowadzą do otrzymania tych samych produktów co poprzez krystalizację z roztworu, a również pozwalają uzyskać kompleksy, które trudno otrzymać poprzez współkrystalizację.



W ramach prowadzonych badań otrzymano również kokryształy kwasów dikarboksylowych i chinoksaliny drogą reakcji mechanochemicznych. W tym celu zmieszano badaną zasadę z kwasami w stosunku stechiometrycznym 2:1 oraz 1:1, a następnie ucierano, bez dodatku rozpuszczalnika, przy użyciu młyna miksującego. Produkty charakteryzowano metodą rentgenografii proszkowej.

W oparciu o rentgenowską analizę strukturalną ustalono, że w wyniku krystalizacji otrzymano kompleksy o stosunku kwas/zasada 1:1 oraz 1:2. Niezależnie od stosunku w jakim substraty zostały zmieszane, izomery kwasy ftalowego

współkrystalizowały w stosunku 1:2, natomiast kompleks z kwasem malonowym utworzył się dopiero po zastosowaniu dwukrotnego nadmiaru zasady. Jedynie dla kwasu szczawiowego udało się otrzymać związki o stechiometrii 1:1 oraz 1:2. We wszystkich badanych związkach stwierdzono występowanie oddziaływań typu O-H…N grupy karboksylowej cząsteczki kwasu z atomem azotu cząsteczki chinoksaliny. W kompleksach o stechiometrii 1:1 w wiązania tego typu zaangażowane są obydwa atomy azotu, natomiast w kompleksach o stechiometrii 2:1 tylko jeden z atomów azotu oddziałuje z grupą karboksylową.

- [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.
- [3] A. Czapik, M. Gdaniec, Acta. Crys., E63, (2007), o1140.
- [4] A. Czapik, M. Gdaniec, Acta. Crys., E63, (2007), o3081.
- [5] B.Wicher, M. Gdaniec, Acta. Crys., E64, (2008), 01138.

## ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W KRYSZTAŁACH POCHODNYCH 9,10-ANTRACHINONU

### Barbara Wicher<sup>a</sup>, Maria Gdaniec<sup>a</sup>, Tatyana Kharlamova<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań <sup>b</sup>The Ministry of Education and Science, Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan

Antrachinony należą do najszerzej występującej w przyrodzie grupy chinonów i jak do tej pory wyizolowano około 300 różnych związków z tej grupy. Zarówno antrachinony naturalne jak i te otrzymywane syntetycznie mają szerokie zastosowanie jako barwniki żywności, kosmetyków, tekstyliów. Znane są również ich właściwości przeczyszczające, antyoksydacyjne, przeciwgrzybiczne czy antywirusowe [1]. Tak szerokie zastosowanie antrachinonów, w szczególności w przemyśle farmaceutycznym, niesie za sobą konieczność poznania ich struktury, która w istotny sposób wpływa na profil farmakologiczny tych związków.

Badaniom strukturalnym poddano kryształy czterech nowych pochodnych antrachinonu wywodzących się z alizaryny (1-2) oraz chinizaryny (3-4).





 $1 R = CH_2$ 2 R = CH-CH\_2-N(CH\_2CH\_2)\_2O  $\begin{array}{l} \textbf{3} \text{ R} = \text{CH}_2\text{-}\text{CH} = \text{CH}_2 \\ \textbf{4} \text{ R} = \text{CH}_2\text{-}\text{C} \equiv \text{CH} \end{array}$ 

Cząsteczki te mają sztywny fragment antrachinonowy, a podstawniki wykazują mniejszą lub większą swobodę konformacyjną.

W przypadku związków 1 oraz 3, krystalizujących odpowiednio w grupach przestrzennych P2<sub>1</sub>/c i P-1, oddziaływaniami wpływającymi na upakowanie cząsteczek w krysztale są słabe międzycząsteczkowe wiązania typu C-H…O, organizujące cząsteczki w warstwy, oraz oddziaływania stackingowe pomiędzy układami antrachinonowymi z sąsiednich warstw.

Związek 4 krystalizuje w grupie przestrzennej  $P2_12_12_1$ . Mimo zaangażowania grup karbonylowych oraz hydroksylowych w wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, tworzą one również silne międzycząsteczkowe wiązania typu O-H…O.

Ostatni z prezentowanych związków, **2**, jest odmienny od pozostałych bowiem krystalizuje z dwiema cząsteczkami wody, które poprzez silne wiązania typu O-H···O tworzą warstwę. W utworzenie tej warstwy cząsteczki  $H_2O$  angażują trzy spośród czterech atomów wodoru. Ostatni możliwy donor wiązania wodorowego bierze udział w oddziaływaniu typu O-H···N z atomem azotu z podstawnika morfolinowego, wiążąc w ten sposób warstwę wodną z pochodną antrachinonu.

#### Literatura

[1] H. D. Smolarz, M. Wegiera, *Postępy Fitoterapii*, 4 (2004) 169.

## SOLID-STATE COMPLEXES OF CALIX[4]ARENE DIPHOSPHONATE WITH BIORELEVANT MOLECULES: URACIL AND PIROXICAM

### O. Shkurenko<sup>a</sup>, A. N Lazar<sup>b</sup>, A. Smaoune<sup>b</sup>, A. W. Coleman<sup>b</sup> and K. Suwińska<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physical Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, Warsaw 01-224, Poland <sup>b</sup> Institut de Biologie et Chimie des Proteines, 7 Passage du Vercors, Lyon 69367, France

The solid-state engineering of active pharmaceutical ingredients (APIs) presents means of enhancing the solubility, bioavailability, stability and/or processability of APIs solid state forms [1]. One of the effective ways to improve physical properties of APIs is rational design of crystalline material which contains both API and the structure-directing (biologically passive) component, e.g. calixarene. If both components are assembled through intermolecular interactions, then the inherent activity of the drug molecule remains intact, while the physical properties of the bulk material are modified [2]. Such effect can be achieved by salt formation, co-crystal formation, or inclusion complex formation. The essential property of the second component is its nontoxicity. While systematic investigations on toxicity of calix[n]arene derivatives are still incomplete, initial results show low *in-vivo* toxicity or useful, i.e. pharmacologically active, toxicity such as anti-tumoural effects [3].

Uracil is one of the RNA bases and is a nice model pharmaceutical compound. Likewise many other calix[4]arene di-O-phosphonate salts, two uracilium cations are complexed external to the macrocyclic cavity of the host due to the interdigitation of two calixarenes forming a dimeric unit. For the same reason (hydrophobic effect) calix[4]arene di-O-phosphonate anions are assembled into bilayers, and guest and solvent molecules are located between bilayers. Each guest molecule binds two neighbouring calixarenes *via* O–H…O and N–H…O hydrogen bonds.

Piroxicam is a non-steroidal anti-inflammatory drug used to relieve the symptoms of rheumatoid and osteoarthritis, primary dysmenorrhoea and postoperative pain. Crystal structure of calix[4]arene diphosphonate with piroxicam is one of the few crystal structures, where calix[4]arene diphosphonate dimers are broken and guest molecule is included into highly hydrophobic host cavity with its hydrophobic end. The polar end of piroxicam combines two neighbouring calixarenes *via* N–H…O hydrogen bonds into 3D hydrogen bond framework.

The role of hydrogen bonds, aromatic-aromatic interactions, and the role of the crystallization solvent in crystal structures will be discussed.

- [1] N. Shan and M. J. Zaworotko, Drug Discovery Today., 13 (2008) 440.
- [2] C. B. Aakeröy, A. M. Beatty, B.A. Helfrich and M. Nieuwenhuyzen, Crystal Growth & Design, 3 (2003) 159.
- [3] A. W. Coleman, A. N. Lazar, L. G. Bagetto, S. Magnard and M. H. Michaud, World Patent, PCT/FR 2007/051127 (2007).
## REACTIVITY OF [REOX<sub>3</sub>(PPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] AND [REOX<sub>3</sub>(ASPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] OXOCOMPLEXES TOWARDS 2-(2'-HYDROXYPHENYL)-1H-BENZIMIDAZOLE. SYNTHESIS, X-RAY STUDIES AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF [REOX<sub>2</sub>(HPB)(EPH<sub>3</sub>)] AND [REO(OME)(HPB)<sub>2</sub>]·MECN

### B. Machura<sup>a</sup>, <u>M. Wolff<sup>a</sup></u>, R. Kruszyński<sup>b</sup>, J. Kusz<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland. <sup>a</sup>Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź, Poland. <sup>a</sup>Institute of Physics, University of Silesia, 4 Uniwersytecka St., 40-006 Katowice, Poland.

Transition metal oxocomplexes are of considerable interest in both biological and industrial catalysis. These compounds can transfer an oxygen atom to reductants such as phosphines, sulfides, and alkenes. Oxygen atom transfer chemistry has been implicated in various reactions of industrial and biological importance, including olefin epoxidation and catalysis by cytochrome P-450 [1,2]. In this context, the design, synthesis and reactivity of novel rhenium oxocomplexes has become the aim of several laboratories, including ours.

Here we presents synthesis, spectroscopic investigation and X-Ray studies of mono- and disubstituted Re(V) oxocomplexes obtained in the reactions of  $[ReOX_3(EPh_3)_2]$  (X=Cl, Br; E=P, As) with 2-(2-hydroxyphenyl)-1H-benzimidazole (Hhpb). From the reactions of  $[ReOX_3(PPh_3)_2]$  with Hhpb in molar ratio 1:1 *cis* and *trans* stereoisomers of  $[ReOX_2(hpb)(PPh_3)]$  were isolated, whereas the  $[ReOX_3(AsPh_3)_2]$  oxocompounds react with Hhpb to give only *cis*-halide isomers.



C(117) C(117) C(115) C(114) C(117) C(114) C(11) C(11) C(11) C(11) C(12) C(12) C(12) C(12) C(13) C(12) C(13) C(2) C(3) C(2) C(3) C(2) C(3) C(2) C(3) C(3) C(2) C(3) C(2) C(3) C(2) C(3) C(2) C(3) C(2) C(2) C(3) C(2) C(3) C(2) C(2) C(2) C(3) C(2) C(3) C(2) C(2) C(2) C(3) C(2) C(2) C(2) C(2) C(3) C(2) C(2) C(2) C(2) C(2) C(3) C(2) C(3) C(2) C(2) C(3) C(2) C(2) C(3) C(2) C(2) C(3) C(2) C

Figure 1. The molecular structure of<br/>trans-[ReOCl<sub>2</sub>(hpb)(PPh<sub>3</sub>)]. Displacement<br/>ellipsoids are drawn at 50% probability.

**Figure 2.** The molecular structure of cis-[ReOCl<sub>2</sub>(hpb)(PPh<sub>3</sub>)]. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

The disubstituted  $[ReO(OMe)(hpb)_2]$ ·MeCN chelate has been isolated from the reaction of  $[ReOX_3(EPh_3)_2]$  with ligand excess in a mixture of acetonitrile and methanol.



**Figure 3.** The molecular structure of [ReO(OMe)(hpb)<sub>2</sub>] Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

The *cis*-halide complexes [ReOX<sub>2</sub>(hpb)(EPh<sub>3</sub>)] are isostructural and crystallise in the triclinic P-1 space group with two crystallographically independent molecules of [ReOX<sub>2</sub>(hpb)(EPh<sub>3</sub>)] in the asymmetric unit. The *trans* stereoisomers are also isostructural but consist of discrete and well-separated [ReOX<sub>2</sub>(O–N)(EPh<sub>3</sub>)] monomers and crystallise in the orthorhombic Pbca space group. The disubstituted chelate crystallises as acetonitrile solvate in the monoclinic P2<sub>1</sub>/n space group.

No extraordinary features in terms of bond lengths and angles can be noticed between *cis*- and *trans*-halide [ReOX<sub>2</sub>(hpb)(PPh<sub>3</sub>)] complexes. The Re–O<sub>t</sub> (O<sub>t</sub> = terminal oxygen) bond lengths fall in the range 1.639-1.76Å, typical of mononuclear complexes of rhenium(V) having [ReO]<sup>3+</sup> core, and indicate the presence of a triple bond Re=O [3].

- [1] C. C. Romão, F. E. Kühn and W. A. Hermann, Chem. Rev. 97 (1997) 3197.
- [2] A. A. Shteinman, Russ. Chem. Bull., Int. Ed.50 (2001) 1795.
- [3] M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, and V. Barone, J. Chem. Phys. 117, 43 (2002).

## SYNTHESIS, X-RAY STUDIES AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF [REOX<sub>2</sub>(HMPBTA)(EPH<sub>3</sub>)]·MECN

B. Machura<sup>a</sup>, <u>M. Wolff<sup>a</sup></u>, R. Kruszyński<sup>b</sup>, J. Kusz<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland. <sup>a</sup>Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź, Poland. <sup>a</sup>Institute of Physics, University of Silesia, 4 Uniwersytecka St., 40-006 Katowice, Poland.

The coordination chemistry of rhenium is a field of current growing interest from various viewpoints. The attention of scientists concentrates on synthetic aspects, structural, physicochemical properties and reactivity, as well as on topics with an applied character such as the development of radiotherapeutic cancer agents, nitrogen fixation and catalysis [1].

The  $[ReOX_2(hmpbta)(EPh_3)]$ ·MeCN (X=Cl, Br; E = As, P) complexes were prepared in high yield by ligand exchange reactions starting from  $[ReOX_3(EPh_3)_2]$ complexes and 2-(2'-hydoxy-5'-methylphenyl)benzotriazole in molar ratio 1:1:

 $[ReOX_3(EPh_3)_2] + Hhmpbta \rightarrow [ReOX_2(hmpbta)(EPh_3)] + HX + EPh_3 X=Cl, Br; E=As, P$ 

The strong v(Re=O) stretching bands of the [ReOX<sub>2</sub>(hmpbta)(EPh<sub>3</sub>)] compounds are found in the narrow range 965-970cm<sup>-1</sup>. They are in the higher end of the range observed for {ReO}<sup>3+</sup> core complexes. It suggests that the Re–hydroxy bond *trans* to the oxo ligand does not compete effectively for the d<sub>Re</sub> orbitals and indicates the presence of the {O=Re-O} structural subunit in the examined structures. A similar trend is observed for the [ReOX<sub>2</sub>(hqn)(EPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and [ReOX<sub>2</sub>(quin-2-c)(EPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>].

All the  $[ReOX_2(hmpbta)(EPh_3)]$  complexes are isostructural, crystallise as acetonitrile or acetone solvates in the triclinic P-1 space group.

The geometry of [ReOX<sub>2</sub>(hmpbta)(EPh<sub>3</sub>)] and [ReOCl(hmpbta)<sub>2</sub>] compounds reveal typical features of quasi-octahedral oxorhenium(V)complexes with oxygenated bidentate ligands. In each [ReOX<sub>2</sub>(hmpbta)(EPh<sub>3</sub>)] complex, the rhenium atom is coordinated by a terminal oxygen atom (O<sub>t</sub>), two halide ions in *cis* arrangement, the phosphorus or arsine atom from EPh<sub>3</sub> molecule, and the bidentate N,O donors of the 2-(2'-hydoxy-5'-methylphenyl)benzotriazolato ligand. The oxygen atom of 2-(2'-hydoxy-5'-methylphenyl)benzotriazolato ligand occupies *trans* position to the terminal oxo ion. The rhenium atom of [ReOCl(hmpbta)<sub>2</sub>] is coordinated by two bidentate hmpbta<sup>-</sup> ligands, one chloride ion and terminal oxo (O<sub>t</sub>) ligand. Clear distortions of the pseudooctahedral environment of Re center in [ReOX<sub>2</sub>(hmpbta)(EPh<sub>3</sub>)] and  $[ReOCl_2(hmpbta)_2]$  are induced by the multiple bonding ligand (O<sub>t</sub>) and narrow bite angle of the chelating ligand. The high concentration of electronic density along the Re—Ot axis strongly influences the positions of the adjacent atoms (two halogen atoms in [ReOX<sub>2</sub>(hmpbta)(EPh<sub>3</sub>)] and Cl(1), O(2) in [ReOCl(hmpbta)<sub>2</sub>]), which are pushed away.



**Figure 3.** The molecular structure of  $[ReOCl_2(hmpbta)(AsPh_3)] \cdot MeCN$ . Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

The Re–O<sub>t</sub> bond lengths of [ReOX<sub>2</sub>(hmpbta)(EPh<sub>3</sub>)] complexes fall in the range 1.639-1.76Å, typical of mononuclear complexes of rhenium(V) having [ReO]<sup>3+</sup> core, and indicate the presence of a triple bond Re=O. The interatomic distances between the rhenium atom and the oxygen atom of 2-(2'-hydoxy-5'-methylphenyl)benzotriazolato ligand are somewhat shorter than an ideal single Re–O bond length (*ca.* 2.04 Å). It indicates small delocalization in the O(2)–Re(1)–O(1) moiety. The similar trend is observed for many Re(V)-oxo complexes with an monoanionic oxygen *trans* to the oxo group.

#### Literatura

 U. Abram, in Comprehensive Coordination Chemistry (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, 2nd ed., 2003, vol. 5., chapter 5.3, pp. 271–402

## SYNTEZA I STRUKTURA 2-(4-METOKSYFENYLO)-1,1-DICYJANOPROPENU ORAZ 2-(4-AMINOFENYLO)-1,1-DICYJANOPROPENU

### **<u>Radosław Kołkowski</u><sup>1</sup> i Piotr Milart<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław <sup>2</sup>Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Oba tytułowe związki zostały otrzymane poprzez kondensację odpowiedniego para-podstawionego acetofenonu z malonodinitrylem wobec mieszanego katalizatora (kwas octowy - octan amonu). Reakcja prowadzona była w toluenie pod nasadką azeotropową.

Pochodne 2,2-dicyjanowinylobenzenu badane są pod kątem użyteczności w optyce nieliniowej [1-3]. Badania nasze wykazały jednak, że oba tytułowe związki należą do centrosymetrycznych grup przestrzennych:  $P2_1/n$  oraz Pbca, nie mogą więc posiadać nieliniowych właściwości optycznych.



Rys. 1. a) Cząsteczka 2-(4-metoksyfenylo)-1,1-dicyjanopropenu (poziom prawdopodobieństwa 20%), b) rozmieszczenie cząsteczek w komórce elementarnej.

Układ jednoskośny, P2<sub>1</sub>/n, a = 7.5226(15) Å, b = 14.459(2) Å, c = 9.5576(14) Å,  $\beta$  = 90.485(16)°. Kąt między płaszczyzną pierścienia benzenowego a płaszczyzną grupy dicyjanowinylowej wynosi 36.53(3)°. Grupa metoksylowa leży niemal w płaszczyźnie pierścienia - jest odchylona o 1.41(13)°.

W krysztale drugiego tytułowego związku występują wiązania wodorowe N-H…N.

wiązanie	D····A	D-H	Н…А	<(DHA)
N3-H5…N1 <sup>i</sup>	3.190	0.97	2.24	164.6
N3-H6…N2 <sup>ii</sup>	3.101	0.88	2.24	167.3

kody symetrii: i = -x+3/2, -y, z+1/2; ii = x-1/2, -y+1/2, -z+1



Rys. 2. Cząsteczka 2-(4-aminofenylo)-1,1-dicyjanopropenu (poziom prawdopodobieństwa 20%).

Układ rombowy, Pbca, a = 12.0180(13) Å, b = 7.3375(12) Å, c = 21.548(3) Å. Kąt pomiędzy płaszczyzną pierścienia a płaszczyzną grupy dicyjanowinylowej jest równy  $31.63(9)^{\circ}$ .

\* Struktury zostały wyznaczone przez studenta III roku pod kierunkiem Julii Bąkowicz i Ilony Turowskiej-Tyrk z Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej.

- [1] J. C. Li, Z. Q. Xue, K. Z. Wang, Z. M. Wang, C. H. Yan, Y. L. Song, L. Jiang, D. B. Zhu, J. Phys. Chem., 108 (2004) 19348.
- [2] M. Antipin, V. N. Nesterov, S. Jiang, O. Borbulevych, D. M. Sammeth, E. V. Sevostianova, T. V. Timofeeva, J. Mol. Struct., 650 (2003) 1.
- [3] M. Antipin, T. V. Timofeeva, R. D. Clark, V. N. Nesterov, M. Sanghadasa, T. A. Barr, B. Penn, L. Romero, M. Romero, J. Phys. Chem., **102** (1998) 7222.

## SYNTEZA, CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA I SPEKTROSKOPOWA [Cu(pybzim)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>)

## B. Machura<sup>a</sup>, <u>A. Świtlicka<sup>a</sup></u>, M. Wolff<sup>a</sup>, R. Kruszyński<sup>b</sup>, J. Kusz<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice

<sup>b</sup>Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź <sup>c</sup>Institute of Physics, University of Silesia, 4 Uniwersytecka St. 40-006 Katowice.

Wśród licznych pochodnych imidazolu 2–(2'–pirydyl)benzimidazol stanowi jeden z interesujących związków ze względu na liczne właściwości farmakologiczne. Omawiana pochodna benzimidazolu posiada zdolność zwalczania pasożytów ludzkich i zwierzęcych. Ponadto właściwości antybakteryjne, antywirusowe i antygrzybicze 2–(2'–pirydyl)benzimidazolu zostały już potwierdzone lub są przedmiotem szeroko zakrojonych prac badawczych. Prowadzi się również badania nad możliwością zastosowania tej grupy związków w walce z nowotworami [1–3].

W reakcji azotanu(V) miedzi(II) z 2–(2'–pyridylo)benzimidazolem zmieszanych w stosunku molowym 1:2 został otrzymany nowy związek kompleksowy–  $[Cu(pybzim)_2(NO_3)](NO_3)$ . Jednostka asymetryczna otrzymanego kryształu zawiera kation  $[Cu(pybzim)_2(NO_3)]^+$  oraz anion azotanowy(V).

Atom centralny kationu  $[Cu(pybzim)_2(NO_3)]^+$  wiąże się z czterema atomami azotu, pochodzącymi od dwóch cząsteczek 2–(2'–pirydylo)benzimidazolu oraz atomem tlenu anionu NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Parametr  $\tau$  dla badanego kompleksu wynosi 0.16, co wskazuje na geometrię piramidy tetragonalnej

Płaszczyznę ekwatorialną kationu [Cu(pybzim)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)]<sup>+</sup> tworzą trzy atomy azotu i jeden atom tlenu. Maksymalne odchylenie od płaszczyzny N(1), N(4), N(6), O(1) jest zauważalne dla atomu azotu N(4) i wynosi 0.0995(12)Å. Atom miedzi(II) znajduje się w odległości 0.1078(12)Å od płaszczyzny ekwatorialnej N(1), N(4), N(6), O(1). Pozycję apikalną zajmuje atom azotu N(3), a odległość między Cu–N wynosi 2.221(2)Å i jest o 0.25Å dłuższa od odległości Cu–N w płaszczyźnie ekwatorialnej. Takie wydłużenie jest charakterystyczne dla pięciokoordynacyjnych związków kompleksowych o geometrii piramidy tetragonalnej [4].

Badania w podczerwieni badanego kompleksu [Cu(pybzim)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)](NO<sub>3</sub>) potwierdzają obecność skoordynowanej monodentnie i nieskoordynowanej grupy azotanowej, a także liganda pybzim w badanym związku.

- [1] A.A.El-Sherif, Mohamed M. Shoukry, Inorganica Chimica Acta 360 (2007) 473–487
- [2] E.Lukevics, P.Arsenyan, I.Shestakova, I.Domracheva, A. Nesterova, O.Pudova, Eur. J. Med. Chem. 36 (2001) 507–515
- [3] Angel Garcia-Raso, J.J. Fiol, B. Adrover, P. Tauler, A.Pons, I.Mata, E.Espinosa, E.Molins, Polyhedron 22 (2003) 3255–3264
- [4] G. Wilkinson, R.D. Gillard and J.A. MaCleverty, Comprehensive, Coordination Chemistry vol. 5, Pergamon, Oxford, UK (1987)

## SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND X-RAY STRUCTURE OF [Cu(hmquin-7-COOH)<sub>2</sub>(MeOH)]

B. Machura<sup>a</sup>, <u>A. Świtlicka<sup>a</sup></u>, R. Kruszyński<sup>b</sup>, J. Kusz<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice <sup>b</sup>Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology,116 Żeromski St., 90-924 Łódź <sup>c</sup>Institute of Physics, University of Silesia, 4 Uniwersytecka St. 40-006 Katowice.

Copper(II) carboxylates, especially those with nitrogen donor ligands, have been the subject of numerous investigations. Due to the various coordination modes of the carboxylato ligands they are structurally very diverse, including mononuclear and polynuclear structures. The last ones have attracted considerable attention in a view of the magnetic properties. Furthermore, the carboxylate group is able to create hydrogen bonds leading to the formation of supramolecular networks which play an important role in the transmission of magnetic interactions. 8-hydroxy-2-methylquinoline-7carboxylic acid used in this study is a particularly attractive ligand as it possesses a pyridyl donor, carboxylate group and hydroxyl group. It can act as a bidentate, tridentate or bridging ligand. As a chelate 8-hydroxy-2-methylquinoline-7-carboxylic acid can bind to the metal centre through the pyridine nitrogen and the deprotonated hydroxyl group (N,O-chelation) or through the carboxylate group and the deprotonated hydroxyl group (O,O-chelation).

X-Ray studies of [Cu(hmquin-7-COOH)2(MeOH)] confirm N,O-chelation of the hydroxy-2-methylquinoline-7-carboxylic acid. The COOH group of the Hhmquin-7-COOH in the examined complex is available for further conjugation.



The Cu(II) centre of [Cu(hmquin-7-COOH)2(MeOH)] is five-coordinated by two O and two N donors from two hmquin-7-COOH ligands and oxygen atom of methanol.

## *N,N'*-BIS(DIHYDROXYPHOSPHORYLMETHYL)BENZENE-1,2,4,5-TETRACARBOXYDIIMIDE: A NEW BISPHOSPHONATE BUILDING BLOCK IN SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY

J. Zoń,<sup>\*a</sup> <u>P. Garczarek<sup>a</sup></u> and J. Janczak<sup>b</sup>

 <sup>a</sup> Department of Medicinal Chemistry and Microbiology, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland; e-mail: jerzy.zon@pwr.wroc.pl
<sup>b</sup> Institute of Low Temperatures and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Metal-organic frameworks (MOFs), hybride crystalline compounds consisting of metal ions or clusters coordinated cations and organic molecule anions to form neutrally charged one-, two- and three-dimentional structures, are a subject of wide interest due to their functional properties such as: gas sorption and separation, catalytic, optical and sensors.<sup>1,2</sup> MOFs structure can be porous and their prototype were zeolites. Particular case of MOFs are metal-phosphonates in whose organic molecules are phosphonic acids.<sup>3</sup> Recently, the phosphonic acids are often limited to rigid arylphosphonic acids due to their ability to form easier predictable metal-phosphonate structures.

As a continuation of our research on metal-phosphonates<sup>4-9</sup> we undertook synthesis of N,N'-bis(Dihydroxyphosphorylmethyl)benzene-1,2,4,5-tetracarboxy-diimide (BDI-BMP).



BDI-BMP is formally *N*,*N*'-bismethylphosphonic (BMP) derivative of pyromellitic diimide and is a potentially interesting building block in metal-organic frameworks synthesis due to its complex chemical functionality, reasonable rigidity, similarity to other related diphosphonic acids (e.g. biphenyldiyl-4,4'-diphosphonic, BPDP and biphenyldiyl-4,4'-bis(methylphosphonic) acid, BPBMP). In addition, we think that a MOF made from the mixed diphosphonates (e.g. BDI-BMP-BPBMP) may give a postsynthetic covalent modification based on the removal of pyromellyl [1,2,4,5-(OC)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>] group to form a new MOF containing flexible aminomethyl group in very defined position.

BDI-BMP was obtained in two steps synthesis: (i) N,N'-bis(diethoxyphosphorylmethyl)benzene-1,2,4,5-tetracarboxydiimide, as a intermediate, was synthesized from diethyl aminoethylphosphonate with pyromellitic anhydride, and (ii) the intermediated was transform into N,N'-bis(dihydroxyphosphorylmethyl) benzene-1,2,4,5tetracarboxydiimide. The both compounds were characterized by <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P NMR, IR spectroscopy and elemental analyses. We are going to obtain monocrystals of BDI-BMP for its X-ray structure analysis. BDI-BMP's ( $H_4L$ ) ability to form supramolecular networks with metal ions and bases will investigated using methods of synthesis porous materials.

#### References

- D. J. Tranchemontagne, Z. Ni, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 5136-5147.
- [2] G. Fèrey, Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 191-214.
- [3] A.Clearfield, Solid State Mater. Sci., 2002, 6, 495.
- [4] D. Kong, J. Yao, A. Clearfield and J. Zoń, Cryst. Growth Des., 2008, 8, 2892-2898.
- [5] S. Konar, J. Zoń, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar and A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 5229-5236.
- [6] G. Próchniak, J. Zoń, M. Daszkiewicz, A. Pietraszko and V. Videnova-Adrabińska, Acta Cyst. Sec. C, 2007, 63, 434-436.
- [7] D. Kong, J. Zoń, J. McBee, and A. Clearfield, Inorg. Chem., 2006, 45, 977,986.
- [8] A.Subbiah, D. Pyle, A. Rowland, J. Huang, R. A. Narayanan, P. Thiyagarajan, J. Zoń and A. Clearfield, JACS, 2005, 127, 10826-10827.
- [9] D. Kong, A. Clearfield and J. Zoń, Cryst. Growth Des., 2005, 5, 5, 1767-1773.

## (+)N-H...S<sup>(-)</sup> HYDROGEN BONDS AND PROTON TRANSFER IN 2,2',6,6'-TETRAMETHYLPIPERIDINIUM TRI-ISO-PROPOXYSILANETHIOLATE

### Paweł Roman, Justyna Socha, Katarzyna Baranowska

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdańsk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza St., 80233 - PL Gdańsk, Poland

The research on N····H···S interactions is fundamental for better understanding of structures and stabilities of ammonium thiolates, which are often used as starting material in syntheses of metal thiolates.

We report here the X-ray structure of the secondary ammonium salt of tri-iso-propoxysilanethiol.

Tri-*iso*-propoxysilanethiol reacts readily with secondary amines. The ammonium salt, described below, was obtained according to a general reaction scheme:

$$({}^{t}PrO)_{3}SiSH + R_{2}NH = ({}^{t}PrO)_{3}SiS^{(-)}H_{2}N^{(+)}R_{2}$$

The reaction of silanethiol with the amine yields transparent crystals of 2,2',6,6'tetramethylpiperidinium tri-*iso*-propoxysilanethiolate. The product is hygroscopic and slowly oxidised in the air. All synthetic procedures were carried out under argon, using standard Schlenk techniques. The salt was crystallised from 2-propanol. It is worthy to note, that no molecules of this "hydrogen bond-active" solvent have been found in the solid state.

The asymmetric unit of (I) consists of one *iso*-propoxysilanethiolate anion and one 2,2',6,6'-tetramethylpiperidinium cation. The ammonium silanethiolate comprise a dimer  $[(^{i}PrO)_{3}SiS^{(-)}H_{2}N^{(+)}C_{5}H_{6}Me_{4}]_{2}$  (Fig. 1) in which four charge-assisted <sup>(+)</sup>N–H···S<sup>(-)</sup> hydrogen bonds form a stable core. This pattern of eight-member ring with four donors and two acceptors is known as R2,4(8) in the graph theory (Fig.2) [1].



Fig.1 Molecular structure of  $[(^{i}PrO)_{3}SiS^{(\cdot)}H_{2}N^{(+)}C_{5}H_{6}Me_{4}]_{2}$  with the labeling scheme.

Fig.2 Schematic drawing of R2,4(8) motif.

Dimeric unit [thiol-amine]<sub>2</sub> is a characteristic feature for all studied ammonium salts [2,3]. The dimers are packed in crystal as separate units with no hydrogen bonds between them (except Van der Waals) (Fig.3). The N···S distances lie in the range 3,2359(15) - 3,3178(14) Å.



Fig. 3 Packing diagram for (I). View direction is parallel to the crystallographic a axis.

#### References

- [1] M.C. Etter, Acc. Chem. Rest., 23 (1990) 120.
- [2] K. Baranowska, J.Chojnacki, A. Konitz, W. Wojnowski, B. Becker, Polyhedron, 25 (2006) 1555.
- [3] K. Baranowska, N. Piwowarska, Acta Cryst. E 64 (2008) 01781.

## STRUKTURA KOMPLEKSU WOLFRAMU Z LIGANDEM FOSFANOFOSFINIDENOWYM P-P(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

### Rafał Grubba, Katarzyna Baranowska, Jerzy Pikies

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Nieorganicznej, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, email: grubba@pg.gda.pl

Kompleksy zawierające ligand fosfinidenowy P-R znane sa od początku lat 80-tych i do tej pory publikacji ukazało się szereg opisujących tego typu połączenia [1]. Natomiast związki zawierające ligand fosfanofosfinidenowy P-PR<sub>2</sub> (R= tBu, <sup>1</sup>Pr, NEt<sub>2</sub>, N<sup>1</sup>Pr<sub>2</sub>) są całkowicie nową kompleksów, grupą zbadana W niewielkim stopniu. Badania nad kompleksami metali przejściowych



zawierającymi ligand P-PR<sub>2</sub> prowadzone w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej zaowocowały otrzymaniem pierwszego kompleksu fosfanofosfinidenowego cyrkonu [2].

Obecnie nasze badania skupiły się na badaniu reaktywności związków metalorganicznych wolframu wobec soli litowych difosfanów R<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li, które są prekursorem liganda P-PR<sub>2</sub>. W wyniku reakcji Cp<sub>2</sub>WCl<sub>2</sub> z (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li został

Wybrane długości wiązań [pm] i kąty [°]				
C(10)-P(1) 181.2(6)	C(13)-N(1)-C(11) 115.6(5)			
C(10)-W(1) 220.6(6)	C(13)-N(1)-P(2) 117.0(4)			
C(11)-N(1) 147.0(8)	C(11)-N(1)-P(2) 127.3(4)			
C(13)-N(1) 146.6(8)	C(17)-N(2)-C(15) 116.5(5)			
C(15)-N(2) 146.5(8)	C(17)-N(2)-P(2) 126.6(4)			
C(17)-N(2) 144.6(7)	C(15)-N(2)-P(2) 116.8(4)			
N(1)-P(2) 168.2(6)	C(10)-P(1)-P(2) 99.5(2)			
N(2)-P(2) 169.9(5)	C(10)-P(1)-W(1) 57.8(2)			
P(1)-P(2) 221.8(2)	P(2)-P(1)-W(1) 104.29(7)			
P(1)-W(1) 255.30(17)	N(1)-P(2)-N(2) 110.9(3)			

wyizolowany kompleks wolframu przedstawiony na rysunku 1. W związku tym terminalny atom fosforu fosfinidenu połączony jest z atomem wolframu oraz z atomem wegla jednego z pierścieni cyklopentadienylowych. Wiązanie fosfor-węgiel zostało utworzone w wyniku insercji liganda P-PR<sub>2</sub> w wiązanie C-H pierścienia cyklopentadienylowego i migracji atomu wodoru na atom wolframu. wiazania wolfram-wodór Obecnośc została udowodnionia przy pomocy spektroskopii <sup>1</sup>H NMR.

### Literatura

[1] K. Lammerstma, Top. Curr. Chem., 95 (2003) 229

<sup>[2]</sup> J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A. Herman, A. Robaszkiewicz., *Chem. Commun.*, 21 (2004) 2478

## STRUKTURA KRYSTALICZNA TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLANU N-METYLOIMIDAZOLIOWEGO

### Natalia Piwowarska i Katarzyna Baranowska

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

Grupa tiolanowa cysteiny jest jednym z możliwych donorów/akceptorów wiązania wodorowego w białkach, szczególnie w formie zjonizowanej. W związku z dużą reaktywnością cysteina pełni w białkach nie tylko funkcje stabilizowania struktury (mostki disiarczkowe), ale występuje również w miejscach aktywnych enzymów. Jednym z możliwych sposobów aktywacji cysteiny w miejscu katalitycznym enzymu jest utworzenie pary jonowej cysteina (tiolan) – kation imidazoliowy z wiązaniem wodorowym typu <sup>(-)</sup>S···H–N<sup>(+)</sup> co powoduje wzrost nukleofilowości siarki. Tego typu ugrupowanie powstaje najprawdopodobniej w centrum aktywnym papainy oraz innych proteinaz cysteinowych [1-4].

W niniejszym komunikacie prezentujemy strukturę nieznanego dotąd połączenia typu pary jonowej tiolan – kation imidazoliowy (<sup>*i*</sup>BuO)<sub>3</sub>SiS<sup>(-)</sup> C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub><sup>(+)</sup> (I) (Rys.1). Reszty cysteiny zastąpione zostały tri-*tert*-butoksysilanotiolem. Tiol ten wykazuje pK<sub>a</sub> bardzo zbliżone do pK<sub>a</sub> grupy tiolanowej cysteiny i jest odporny na hydrolizę.

Związek (I) krystalizuje w układzie jednoskośnym, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ , a = 15,8343(4) Å, b = 9,0503(10) Å, c = 15,8977(6) Å,  $\beta$  = 109,061 (4)°, Z = 4, V = 2153,31(10) Å<sup>3</sup>, R= 0,0409. W skład części niezależnej komórki elementarnej wchodzi anion silanotiolanowy i kation imidazoliowy.



Rys.1 Struktura molekularna tri-*tert*-butoksysilanotiolanu N-metyloimidazoliowego. Dla zachowania czytelności rysunku atomy wodoru wiązań C-H zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.

Poszczególne fragmenty struktury powiązane są międzycząsteczkowymi wiązaniami  $^{(+)}N-H\cdots S^{(-)}$ , tworząc formę katemerową, która wg teorii grafów określana jest jako C1,2(5) [5] (Rys.2).



Rys.2 Upakowanie cząsteczek tri-*tert*-butoksysilanotiolanu N-metyloimidazoliowego w komórce elementarnej, widok wzdłuż osi *c*, na rysunku pominięto atomy wodoru wiązań C-H.

- [1] H. H. Otto, T. Schirmeister, Chem. Rev., 97 (1997) 133-171.
- [2] L. Tong, Chem. Rev., 102 (2002) 4609-4626.
- [3] P. K. Fyfe, S. L. Oza, A. H. Fairlamb, W. N. Hunter, J. Biol. Chem., 283 (2008) 17672–17680.
- [4] K. Ratia, K. Singh Saikatend, B. D. Santarsiero, N Barretto, S. C. Baker, R. C. Stevens, A. D. Mesecar, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 103 (2006) 5717–5722.
- [5] M.C. Etter, Acc. Chem. Rest., 23 (1990) 120.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA [(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P- μ-(Et<sub>2</sub>NP)<sub>2</sub>PZrCp<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O

### Agnieszka Łapczuk - Krygier, Katarzyna Baranowska, Jerzy Pikies

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. G. Narutowicza 11/12, 80- 233 Gdańsk, email: lapczuk@tlen.pl

Od kilku lat w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej prowadzone są badania reaktywności kompleksów metali przejściowych z solami litowymi difosfanów, jako prekursora ligandu fosfanylfosfinidenowego.[1]

Prezentowany związek powstał w wyniku reakcji (Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li z Cp\*CpZrCl<sub>2</sub>. Reakcję prowadzono w tetrahydrofuranie, przy dwukrotnym nadmiarze soli litowej dwufosfanu. Substrat metaloorganiczny ulega reakcji dysproporcjonowania, stąd w otrzymanym kompleksie obecność tylko grup cyklopentadienylowych przy atomie cyrkonu. Cp\*<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, jako produkt uboczny reakcji, jest niereaktywny wobec soli litowych difosfanów i był izolowany z mieszaniny poreakcyjnej.

Kompleks krystalizuje w postaci drobnych kryształów o pomarańczowej barwie. Otrzymany związek posiada dwa centra metaliczne, ZrCp<sub>2</sub>, połączone mostkiem tlenowym. Atomy cyrkonu (Zr1, Zr2), tlenu (O1) oraz fosforów (P1, P3, P5, P6, P8, P10) znajdują się w jednej płaszczyźnie. Kąt: Zr1-O1-Zr2 jest zbliżony do kąta półpełnego.

Płaszczyzny utworzone przez atomy azotu (N5, N6, N7, N8) oraz (N1, N2, N3, N4) są do siebie równoległe. Tworzą kąty proste z płaszczyznami (Zr1,O1, Zr2, P1, P3, P5, P6, P8, P10) oraz (P2, P4, P7, P9). W tabeli zestawione są podstawowe parametry krystalograficzne omawianego związku.



**Rysunek 1**. Struktura cząsteczki [(Et<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>P-P( μ-(Et<sub>2</sub>NP)<sub>2</sub>)PZrCp<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O. Pominięto atomy wodor.

Tabela 1			
Dane krystalograficzne			
Wzór sumaryczny	$C_{52}H_{100}N_8OP_{10}Zr_2$		
Grupa przestrzenna:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c		
Wymiary komórki elementarnej: [Å]	a = 22.2427		
	b = 9.6389		
	c =17.2872		
Kąty	$\beta = 101,455^{\circ}$		
Objętość komórki elementarnej: [Å <sup>3</sup> ]	V= 3632.47		
Ilość cząsteczek w komórce: Współczynnik rozbieżności R:	Z= 4 0,056		

#### Literatura

[1] J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A. Robaszkiewicz; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 21 (2004) 2478

## WIĄZANIA WODOROWE N–H···A (A = O, S) W STRUKTURZE DI(TRI-*IZO*-PROPOKSYSILANOTIOLANU) 5-AMINOPENTYLOAMONIOWEGO

### Justyna Socha, Paweł Roman, Katarzyna Baranowska

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

Dość znaczna kwasowość silanotioli (( ${}^{t}BuO$ )<sub>3</sub>SiSH pK<sub>a</sub>=8,0; ( ${}^{t}PrO$ )<sub>3</sub>SiSH pK<sub>a</sub>=5,1) [1] sprawia, że tworzą one względnie łatwo addukty z aminami.

Ostatnio nasze badania objęły związki otrzymywane na bazie diamin o wzorze  $H_2N(CH_2)_nNH_2$  (n=2-7). Przeprowadzono syntezy z hydrolitycznie labilnym tri-*izo*-propoksysilanotiolem. W związku z tym konieczne stało się przestrzeganie reżimu całkowitego odseparowania układu reagującego od otoczenia. Wszystkie czynności związane z syntezą prowadzono w warunkach bezwodnych i beztlenowych, zawsze na linii próżniowo-argonowej i przy użyciu naczyń Schlenka.

W niniejszym komunikacie prezentujemy strukturę krystaliczną di(tri-*izo*propoksysilanotiolanu) 5-aminopentyloamoniowego. Część niezależną komórki elementarnej stanowią: dwa aniony silanotiolanowe, jeden kation amoniowy i cząsteczka rozpuszczalnika. Kryształy związku, w postaci bezbarwnych grubych igieł zostały otrzymane w wyniku krystalizacji z 2-propanolu (układ jednoskośny grupa przestrzenna  $P2_1/c$ , a = 13,9533(11) Å, b = 16,0459(16) Å, c = 17,2577(14) Å,  $\beta$  = 98,630 (7)°, Z = 4, V = 3820,1(6) Å<sup>3</sup>).

Struktura (<sup>*i*</sup>PrO)<sub>3</sub>SiS<sup>(-)</sup>H<sub>3</sub>N<sup>(+)</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>N<sup>(+)</sup>H<sub>3</sub><sup>(-)</sup>SSi(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub>·2-propanol w ciele stałym jest bardzo zróżnicowana i w znacznym stopniu determinowana przez występujące wiązania wodorowe typu: N–H···S, N–H···O i O–H···S, które tworzą określone układy motywów topologicznych. Jedna z dwóch grup aminowych –NH<sub>2</sub> tworzy trzy różne wiązania wodorowe z trzema różnymi partnerami: N–H···S z jonem <sup>(-)</sup>SSi(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub>, N–H···O z atomem tlenu jednej z grup *izo*-propoksylowych i cząsteczką rozpuszczalnika. Ta sama cząsteczka 2-propanolu jest również donorem protonu i tworzy ona wiązanie O–H···S z jonem <sup>(-)</sup>SSi(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub>. Druga grupa aminowa tworzy wiązanie wodorowe N–H···S z dwoma anionami <sup>(-)</sup>SSi(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>3</sub> i N–H···O z atomem tlenu grupy <sup>*i*</sup>PrO.



#### Literatura

[1] W. Wojnowski, A. Herman, Z. Anorg. Allg. Chem, 425 (1976) 91.

## STRUKTURY KRYSTALICZNE SILANOTIOLANÓW WAPNIA, NOWYCH MATERIAŁÓW POSIADAJĄCYCH KANAŁY LUB PORY JONOWE, MOGĄCYCH STANOWIĆ SZYBKIE PRZEWODNIKI JONOWE

### Ksymena Liadis, Katarzyna Baranowska i Wiesław Wojnowski

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, 80-233 Gdańsk

Badania prowadzone od wielu lat w Katedrze Chemii Nieorganicznej Politechniki Gdańskiej nad grupą silanotioli w znaczącej części mieszczą się w nurcie inżynierii materiałowej, w szczególności kryształów molekularnych, i prowadzą do otrzymania materiałów o pożądanych właściwościach.

Przedmiotem obecnego doniesienia są produkty otrzymane w bezpośredniej reakcji  $(t-BuO)_3SiSH$  z metalicznym wapniem. Związek (I) został otrzymany w środowisku pentanu, według schematu:

$$Ca + (t-BuO)_{3}SiSH \xrightarrow{NH_{3}H_{2}O} [(\mu-O)Ca((t-BuO)_{3}SiS)(H_{2}O)_{4}]_{2}+2[(t-BuO)_{3}SiS)]-2H_{2}$$
  
Związek (I)

Związek (II) został otrzymany w toku rekrystalizacji (I) z wrzącego toluenu:

$$[(\mu - O)Ca((t-BuO)_3SiS)(H_2O)_4]_2 + 2[(t-BuO)_3SiS)] - 2H_2 \xrightarrow{toluen} [Ca(H_2O)_7]^{2+}[(t-BuO)_3SiS]_2^{2-4}H_2O_3S$$

Otrzymano dwa nowe, strukturalnie odmienne silanotiolany wapnia (Rys.1). W obydwu przypadkach w sieci krystalicznej doszło do uformowania kanałów jonowych: związek (I) – kanały w formie rurek (Rys.2), związek (II) – kanały w formie warstw (Rys.2). Stwarza to potencjalne możliwości wykorzystania takich silanotiolanów wapnia jako szybkich przewodników jonowych, selektywnych czujników czy modelowych związków dla badań biologicznych.



Rys.1 Struktura molekularna związku (I) oraz związku (II). Atomy wodoru zostały pominięte.

Obecnie przedstawiamy strukturę związku (I) wyizolowanego bezpośrednio po reakcji ze środowiska pentanu. Jest to tri-*tert*-butoksysilanotiolan wapnia o wzorze:

### $[(\mu - O)Ca((t-BuO)_{3}SiS)(H_{2}O)_{4}]_{2}^{+2}[(t-BuO)_{3}SiS)]^{-2}H_{2}O(I).$

Struktura przedstawia typ asocjacji mieszanej z kompleksowym kationem i dwoma izolowanymi anionami. Na szczególną uwagę zasługuje obecność dwóch atomów wapnia w kompleksowym kationie. Tymczasem wśród tiolanów berylowców mieszany typ asocjacji zwykle charakteryzuje się obecnością w molekule jednego izolowanego anionu [1]. Zawada przestrzenna w połączeniu z wielokleszczowym charakterem grup *tert*-butoksylowych są głównymi czynnikami decydującym o uformowaniu struktury z izolowanymi jonami.

W otrzymanym związku (I) atomy wapnia są siedmiokrotnie koordynowane. Każdy z nich łączy się z: atomem siarki pochodzącym od reszty silanotiolanowej – S2; mostkującym atomem tlenu – O7; pięcioma atomami tlenu, pochodzącymi od cząsteczek wody – O8, O9, O10, O11 i O12. Długości wiązania Ca-S wynoszą odpowiednio: 2,8375 (10) i 2,9342 (10) Å. Jego jonowy charakter powoduje skrócenie długości wiązania Si-S (2,0675 (11); 2,0592 (11) Å) [2].

W strukturze silanotiolanu wapnia (I) występują wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe. Ułożenie cząsteczek w sieci krystalicznej przypomina szeregi kanałów biegnących w postaci rurek. Rdzenie kanałów wypełniają hydratowane jony wapnia. Tworzą one hydrofilowe wnętrze. W przestrzeni atomy wapnia ułożone są zgodnie z osią symetrii molekularnej "rurki". Płaszczem kanału są reszty silanotiolanowe. To czyni go zewnętrznie hydrofobowym (Rys.2). Budowa kompleksu jest analogiczna do kanałów jonowych występujących w komórkach żywych organizmów.

Kontrolowane ogrzewanie związku (I) w toluenie prowadzi do otrzymania kolejnego, strukturalnie odmiennego silanotiolanu wapnia:  $[Ca(H_2O)_7]^{2+}[(t-BuO)_3SiS]_2^{2-}\cdot 4H_2O$  (II) [3]. Jego budowę również charakteryzuje obecność kanałów, tym razem ułożonych w formie warstw. W toku procesu nastąpiło przekształcenie struktury kanałów-rurek związku (I) w strukturę warstw związku (II). Przedstawia to poniższy schemat:



**Rys.2** Model czaszowy obrazujący przejście struktury kanałów-rurek związku (I) w strukturę warstw związku (II).

- [1] J. A. Pappas, J. Am. Chem. Soc., 100 (1978) 6023.
- [2] K. Baranowska, K. Liadis, W. Wojnowski, Acta Cryst., E 64 (2008) 01329.
- [3] K. Liadis, K. Baranowska, W. Wojnowski, *Tri-tert-butoksysilanotiolan septaakwa wapnia tetrahydrat*, X Ogólnopolskie Sympozjum Sekcji Chemii Hetroorganicznej PTChem, "*Postępy w chemii związków heteroorganicznych*", Łódź, 22.11.2007, materiały konferencyjne **P-27**

## STRUKTURA KRYSTALICZNA HYDRATU CHLORKU µ-OXYDOBIS(PENTACHLORORENIANU)(3-) CYKLOHEKSYLOAMONIOWEGO

#### Miłosz Siczek i Tadeusz Lis

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

Prezentowana struktura stanowi część badań nad produktami utleniania dimerycznych kompleksów renu(IV) w środowisku kwaśnym oraz zasadowym. Temat ten był wielokrotnie podejmowany przez wielu badaczy [1,2] jednak z niewielkim naciskiem na aspekt strukturalny. W pracy zaprezentowano strukturę krystalicznę kompleksu renu zawierającego ugrupowanie  $[Re_2OCl_{10}]^{3^-}$ . Związek otrzymano w reakcji utleniania soli K<sub>4</sub>Re<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub> nadtlenkiem wodoru w 1 M HCl. W celu wydzielenia kryształów użyto nadmiaru chlorku cykloheksyloamoniowego. Związek wykrystalizował w postaci czerwonych tetragonalnych bloków.

W skład anionu µ-oxydobis(pentachlororenianowego)(3-) wchodzą dwa centra renowe połączone liniowym mostkiem tlenowym. Mostkujący atom tlenu wraz z pięcioma atomami chloru tworzy zniekształcony oktaedr. W odróżnieniu od poprzednio badanej struktury z kationem cezowym [3] w anionie kompleksowym dwa oktaedry skręcone są względem siebie wokół osi Re-O-Re (wartość kąta pseudotorsyjnego Cl21-Re1-Re2-Cl22 wynosi 29.8°).



- [1] B. Jeżowska-Trzebiatowska, Atti. Contr. Int. Chim. II Roma, (1939) 695.
- [2] B. Banaś, M. Nahorska, A. Tomkiewicz, J. Kłak, M. Cyfert, J. Mroziński, Polish J. Chem., 80 (2006) 1663
- [3] T. Lis, B. Jeżowska-Trzebiatowska, Acta Cyst., B32 (1976) 867

## WPŁYW ORIENTACJI KRYSTALOGRAFICZNEJ ŚCIAN I OBECNOŚCI DOMIESZEK MONOKRYSZTAŁÓW MINERALNEGO APATYTU NA ODPOWIEDŹ KOMÓRKOWĄ LINII FIBROBLASTÓW BJ

## Marzena Suder<sup>a</sup>, Małgorzata Tyszka-Czochara<sup>b</sup>, Katarzyna Stadnicka<sup>a</sup>

 <sup>a</sup> Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków
<sup>b</sup> Wydział Farmaceutyczny Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków

Apatyty są jedną z najbardziej rozpowszechnionych grup minerałów w przyrodzie i jako takie stanowią podstawowe źródło fosforu do zastosowań w przemyśle [1,2]. Hydroksyapatyt weglanowy z niedomiarem wapnia stanowi mineralną część kości zapewniając jej sztywność i wytrzymałość mechaniczną [3]. Apatyty syntetyczne o strukturze i składzie chemicznym zbliżonym do apatytów biologicznych stanowia podstawę do produkcji materiałów biozgodnych, które w formie proszku, granul lub spieków ceramicznych mogą być implantowane jako uzupełnienia ubytków w tkance kostnej [4]. Należy jednak pamiętać, że o biokompatybilności danego materiału decyduje wiele różnych parametrów, takich jak, np. stopień krystaliczności próbki lub wielkość i kształt porów. Istotne znaczenie ma również charakter powierzchni, z która w żywym organizmie oddziałują różnego rodzaju komórki, m.in. komórki układu odpornościowego, komórki krwi i komórki tkanki łacznej, itp. Zagadnienie interakcji żywa komórka – powierzchnia materiału jest problemem skomplikowanym, zarówno na poziomie mikroskopowym jak i atomowym, angażującym przede wszystkim receptory obecne na powierzchni komórki oraz białka adhezji komórkowej do podłoża. Aby dokładnie zbadać tego typu oddziaływanie należy zastosować podłoże o dobrze zdefiniowanym składzie chemicznym i rozkładzie gęstości elektronowej na powierzchni Hanein współpracownicy wykazali na przykładzie kryształów [5,6]. i tetrahydratu (R,R)winianu wapnia i tetrahydratu (S,S)winianu wapnia, że odpowiedź komórek nabłonkowych żaby szponiastej (Xenopus Laevis) może być inna dla ścian o różnej orientacji krystalograficznej [5] oraz dla tak samo zorientowanych ścian, ale zbudowanych z dwóch różnych enancjomerów winianu wapnia [6]. Te badania wskazują, że "rozdzielczość" receptorów komórkowych sięga skali atomowej. Odpowiedź komórkowa zależy zarówno od zmian składu chemicznego jak i od chiralności molekuł.

Zastosowany monokrystaliczny apatyt jest doskonałym modelem do badania odpowiedzi komórkowej ze względu na swoje strukturalne podobieństwo do apatytów kostnych oraz możliwość zdefiniowania struktury powierzchni jego ścian. W pracy wykorzystano apatyty pochodzące z dwóch miejscowości – Słudianka nad jeziorem Bajkał w Rosji oraz Imilchil u podnóża gór Atlas w Maroku. Zdobyte okazy, o pokroju heksagonalnym oraz o wielkości 1 cm średnicy i 2 cm długości, charakteryzowały się dobrze wykształconymi ścianami i jednorodnością optyczną. Apatyty (I) pochodzące z Rosji, o składzie chemicznym  $Ca_{10}(PO_4)_6F_{1,38}(OH)_{0,62}$  miały zabarwienie zielone , a te pochodzące z Maroka o składzie chemicznym:  $Ca_{10}(PO_4)_6F_{1,09}(OH)_{0,86}Cl_{0,05}$  – żółte (II). Podłożem do badań komórkowych były trzy rodzaje płytek apatytowych: równoległe, skośne i prostopadłe, które zostały wycięte, wyszlifowane i wypolerowane równolegle do naturalnych ścian kryształów: (10-10), (10-11) oraz (0001).

Analizę strukturalną kryształów przeprowadzono na podstawie badań dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach. Ustalono, że apatyty krystalizują w układzie heksagonalnym – grupa przestrzenna P6<sub>3</sub>/m i mają następujące parametry komórki elementarnej: (I) a = 9,3839(4) Å, c = 6,8867(3) Å oraz (II) a = 9,4058(4) Å, c = 6,8807(3) Å. Na podstawie modelu struktury ustalono, że ściana równoległa do osi heksagonalnej kryształu charakteryzuje się ułożeniem tetraedrycznych grup fosforanowych w kolumny, pomiędzy którymi, w kanale utworzonym przez jony wapnia, znajdują się jony fluoru, chloru i jony hydroksylowe. W przypadku ściany prostopadłej i skośnej grupy PO<sub>4</sub> są rozłożone równomiernie, natomiast kanały znajdują się w narożach komórki elementarnej. Ściany (0001) i (10-11) różnią się stopniem wyeksponowania atomów tlenu na powierzchni.

Wpływ orientacji krystalograficznej na komórki linii fibroblastów BJ (ATCC) badano obserwując morfologię, przeżywalność po 48 godzinach i proliferację po 3 i 6 dniach hodowli na płytkach apatytowych. Ustalono, że w przypadku (I) ilość komórek przypadającyh na mm<sup>2</sup> powierzchni płytki jest zawsze największa dla płytki równoległej, natomiast dla (II) początkowo (przeżywalność i proliferacja komórek po 3 dniach) ilość komórek na ścianie skośnej jest największa, a po 6 dniach inkubacji, jest znacząco największa na ścianie równoległej. Takie zachowanie można powiązać z obecnością domieszki jonów chloru w strukturze (II). Na ścianie skośnej (II) najbardziej są wyeksponowane atomy tlenu grup PO<sub>4</sub>, które niwelują negatywny wpływ jonów Cl<sup>-</sup> na zachowanie fibroblastów. Po 6 dniach inkubacji, ze względu na zjawisko adsorpcji białek z medium hodowlanego, obecność domieszek Cl<sup>-</sup> w (II) jest "ekranowana" przez białkowy film pozwalając na adhezję komórek na ścianie najbardziej preferowanej, czyli równoległej. Ilość komórek zaadherowanych na płytkach (I) była zawsze większa niż na płytkach (II).

Warto zauważyć, że apatyty biologiczne znajdujące się w matrycy kolagenowej mają pokrój płytkowy, z najlepiej rozwiniętą powierzchnią ściany (10-10) [3]. Implikacje wynikające z powyższych badań mogą posłużyć do modyfikacji technologii wytwarzania biomateriałów ceramicznych.

- [1] A. Bolewski i A. Manecki Mineralogia szczegółowa (1993).
- J.M. Hughes i J.Rakovan The Crystal Structure of Apatite, Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(F,OH,Cl). [red.] M.J. Kohn, J. Rakovan i J.M. Hughes. Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance (2002).
- [3] M.J. Glimcher Rev. Miner. Geochem., 64 (2006) 223.
- [4] A. Ślusarczyk Biomateriały ceramiczne. [red.] S. Błażewicz i L. Stoch Biomateriały (2003).
- [5] D. Hanein, H. Sabanay, L. Addadi i B. Geiger J. Cell Sci., 104 (1993) 275.
- [6] D. Hanein, B. Geiger i L. Addadi Science., 263 (11 March 1994) 1413.

## KOMPLEKSY Ag(I) Z N4-PODSTAWIONYMI 1,2,4-TRIAZOLAMI

### Łukasz Baranowski, Agata Białońska, Krzysztof Drabent

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

N4-podstawione 1,2,4-triazole mogą mostkować przez atomy azotu  $N^1, N^2$  tworząc z jonami metali o konfiguracji elektronowej d<sup>10</sup> związki polijądrowe [1,2,3]. Topologia tworzonych układów zależy w dużym stopniu od waruków syntezy, podstawników pierścienia triazolowego i rodzaju użytego anionu.

W badaniach wykorzystano siedem ligandów triazolowych (Fig. 1) z którymi otrzymano w postaci krystalicznej jedenaście związków srebra(I).

	Podstawnik X	L	$NO_3^-$	$CF_3SO_3^-$
	3,5-diMeO	L1	1	2
	3-Br	L2	3	4; 5
	2-MeO	L3	6	7
	2-Cl	L4	8	
	2-OH	L5	9	
	4-Me	L6	10	
Fig. 1. Ligand triazolowy L.	4-Br	L7	11	

$$\begin{split} & [Ag_2(\mu-L)_2L_2](A)_2-1; 2; 3; 6; 7; 10; 11 \\ & [Ag_2(\mu-L)_2L_2](CF_3SO_3)_2\cdot 2H_2O-4 \\ & [Ag_2(\mu-L)_2L_2](CF_3SO_3)_2\cdot 2MeCN-5. \end{split}$$

 $[Ag_2(\mu-L)_2(MeCN)_2](NO_3)_2 - 9$ 

 $[Ag_4(\mu-L)_6(NO_3)_2](NO_3)_2 \cdot 2H_2O - 8$ 

Na przykładzie 11 struktur krystalicznych zostanie przedyskutowany wpływ podstawnika pierścienia fenylowego liganda triazolowego zawierającego zasadę Schiffa na budowę związków koordynacyjnych srebra(I).

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr 2493/B/H03/2008/34

- [1] J. G. Haasnoot, Chord. Chem. Rev., 200-202(2000)131-185.
- [2] K. Drabent, Z. Ciunik, P. J. Chmielewski, Eur. J. Inorg. Chem., 2003 1548.
- [3] K. Drabent, A. Białońska, Z. Ciunik, Inorg. Chem. Commun., 7(2004)224-227.

## IDENTYFIKACJA SŁABYCH ODDZIAŁYWAŃ C-H... $\pi$ W KOMPLEKSACH CYKLOPENTADIENYLOWYCH

### Izabela D. Madura i Janusz Zachara

### Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Prowadzone przez nas od wielu lat badania nad strukturami kompleksów cyklopentadienyloglinowych wykazały, że ligand cyklopentadienylowy wykazuje szczególną tendencję do tworzenia wewnątrz- i zewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych typu C-H... $\pi$  [1,2]. W wiązaniach tych ligand Cp<sup>-</sup> pełni rolę  $\pi$ -akceptora, co wynika z cząstkowego ujemnego ładunku zlokalizowanego w obszarze pierścienia ligandu. Z drugiej strony wiązanie ligandów organicznych przez centrum metaliczne powoduje przesunięcie cząstkowego ładunku dodatniego na atomy wodoru. Do tej pory w literaturze ukazały się jedynie dwie publikacje, w których rozważano właściwości anionu (ligandu) Cp<sup>-</sup> jako potencjalnego akceptora w strukturach związków jonowych z rozbudowanymi kationami fosforoorganicznymi [3] i w kompleksach metali przejściowych.[4]

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę sieci i charakteru wiązań wodorowych typu C–H... $\pi$  z udziałem niepodstawionego ligandu Cp–, związanego przez centrum metaliczne w postaci pierwiastków grup głównych (Al, Mg, Zn, Ga). W tym celu w oparciu o wyniki własnych badań rentgenostrukturalnych i dane z bazy Cambridge Structural Database (CSD) przeprowadzono szczegółową analizę budowy i symetrii sieci supramolekularnych w tych kompleksach. Weryfikację występowania zewnątrzcząsteczkowych wiązań C–H... $\pi$  przeprowadzono w oparciu o obliczenia powierzchni Hirshfelda i analizę odległości poszczególnych atomów cząsteczek od tej powierzchni.[5]

- [1] K. Leszczyńska, I. Madura, A.R. Kunicki, J. Zachara, J. Organomet. Chem. 691 (2006) 5970.
- [2] K. Leszczyńska, I.D. Madura, A.R. Kunicki, J. Zachara, M. Łoś, J. Organomet. Chem. 692 (2007) 3907.
- [3] S. Harder, Chem. Eur. J. 5 (1999) 1852.
- [4] H. Suezawa, T. Yoshida, Y. Umezawa, S. Tsuboyama, M. Nishio, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 3148.
- [5] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer 2.1*, (2007) University of Western Australia (http://hirshfeldsurface.net/CrystalExplorer),Perth.

## STRUKTURA TRIFLUOROMETANOSULFONIANU 9-[(2,6-DIMETOKSYFENOKSY)KARBONYLO]-10-METYLOAKRYDYNIOWEGO – ZWIĄZKU O POTENCJALNYCH WŁAŚCIWOŚCIACH CHEMILUMINOGENNYCH

### Damian Trzybiński, Beata Zadykowicz, Karol Krzymiński, Artur Sikorski, Jerzy Błażejowski

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

Pochodne estru fenylowego kwasu 9-karboksylo-10-metyloakrydyniowego zasługują na szczególną uwagę, ze względu na możliwość ich zastosowania w diagnostyce medycznej. Jest to związane ze zdolnością tej grupy połączeń do emisji światła – chemiluminescencji [1,2]. Jest to możliwe dzięki temu, iż w obecności nadtlenku wodoru, w alkalicznym środowisku, pochodne te są efektywnie utleniane do N-alkiloakrydonu [3]. Pochodne te są wykorzystywane jako fragmenty znaczników chemiluminescencyjnych, stosowanych do oznaczania takich analitów, jak: antygeny, przeciwciała, hormony czy fragmenty DNA a wyemitowana przez nie ilość światła jest wprost proporcjonalna do ilości znakowanej molekuły [1,4,5].



Rysunek 1. Oddziaływania międzycząsteczkowe: C–H<sup>...</sup>O, π–π, C–H<sup>...</sup>π oraz S–O<sup>...</sup>π w sieci krystalicznej trifluorometanosulfonianu
9-[(2,6-dimetoksyfenoksy)karbonylo]-10-metyloakrydyniowego.

W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie struktura krystaliczna trifluorometanosulfonianu 9-[(2,6-dimetoksyfenoksy)karbonylo]-10-metyloakrydynio-wego (grupa przestrzenna: P2<sub>1</sub>/c; a = 11,6803(4)Å, b = 14,7434(5)Å, c = 13,6286(5)Å,  $\beta = 93,462(4)$ ; R<sub>1</sub> = 3,94%, wR<sub>2</sub> = 10,91% dla I>2sigma(I)).

Praca finansowana w ramach grantu Nr. N204 123 32/3143, kontrakt Nr. 3143/H03/2007/32 oraz współfinansowana ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, Budżetu Państwa i Budżetu Województwa Pomorskiego w ramach *Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki Priorytetu VIII, działanie 8.2, poddziałanie 8.2.2 "Regionalne Strategie Innowacji"*, projektu systemowego Województwa Pomorskiego "InnoDoktorant – stypendia dla doktorantów, I edycja".

- [1] M. Becker, V. Lerum, S. Dickson, N.C. Nelson, E. Matsuda, *Biochemistry*, 38 (1999) 5601-5611.
- [2] G. Zomer, M. Jacquemijns, *Chemiluminescence in Analytical Chemistry*, edited by A.M. Garcia-Campana & W. R. G. Baeyens (2001) pp. 529-549. New York: Marcel Dekker.
- [3] J. Rak, P. Skurski, J. Błażejowski, J. Org. Chem., 64 (1999) 3002-3008.
- [4] M. Adamczyk, J.R. Fino, P.G. Mattingly, J.A. Moore, Y. Pan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **14** (2004) 2313-2317.
- [5] M.S. Kaltenbach, M.A. Arnold, *Microchim. Acta*, **108** (1992) 205-219.
- [6] K. Krzymiński, D. Trzybiński, A. Sikorski, J. Błażejowski, Acta Cryst. E65 (2009) 0789-0790.

## ZALEŻNOŚĆ POMIĘDZY STAŁĄ SZYBKOŚCI ZANIKU REAKCJI CHEMILUMINESCENCJI A STRUKTURĄ ESTRÓW FENYLOWYCH KWASU 9-KARBOKSYLO-10-METYLOAKRYDYNIOWEGO

### Joanna Zawadzka, <u>Wojciech Badziag</u>, Damian Trzybiński, Artur Sikorski, Jerzy Blażejowski

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

Sole estrów fenylowych kwasu 9-karboksyloakrydyniowego znane sa jako znaczniki chemiluminescencyjne wykorzystywane w diagnostyce molekularnej. Jest to związane z niezwykle wydajną zdolnością do emitowania światła (w wyniku utleniania w alkalicznym środowisku) oraz niewielkim ryzykiem, iż znakowana molekuła może swe utracić specyficzne, biologiczne właściwości (Rysunek 1) [1,2]. Chemiluminescencja wykorzystywanych w diagnostyce medycznej pochodnych akrydyniowych charakteryzuje się na tyle dużą wydajnością kwantową, iż metody analityczne, w których połączenia te znajdują zastosowanie, charakteryzują się wysoką czułością [3,4].



**Rysunek 1**. Idea znakowania chemiluminogennego.

Znaczniki chemiluminescencyjne wprowadzone zostały do diagnostyki molekularnej na początku lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia i znajdują szerokie zastosowanie w ilościowym oznaczaniu ważnych biologicznie makromolekuł. Wykorzystuje się ją między innymi do znakowania immunoglobuliny G [5], estradiolu [6], tyroksyny [7], progesteronu [8], czy tyrotropiny [9].

Celem podjętych badań była analiza cech strukturalnych związków o potencjalnej przydatności jako fragmenty znaczników chemiluminescencyjnych [10] – podstawionych w pierścieniu fenylowym estrów kwasu 9-karboksylo-10-metyloakrydyniowego – oraz próba korelacji tych cech ze stałą szybkości zaniku chemiluminescencji –  $k_{\rm CL}$  [s<sup>-1</sup>] (pomiary wykonane w środowisku wodnym; CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=0,06 %, C<sub>NaOH</sub>= 0,2 M) (Rysunek 2).



**Rysunek 2.** Wybrane cechy strukturalne estrów fenylowych kwasu 9-karboksylo-10-metyloakrydyniowego.

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

- [1] G. Zomer, J.F.C. Stavenuiter, Anal. Chim. Acta, 227 (1989) 11.
- [2] G. Zomer, J.F.C. Stavenuiter, R.H. Van der Berg, E.H. Jansen, Prakt. Spectrosc., 12 (1991) 505.
- [3] W. Steward, *Nature*, **17** (1981) 292.
- [4] A. Adamczyk, Y. Chen, P.G. Mattingly, J.A. Moore, K. Shreder, Tetrahedron, 55 (1999) 10899.
- [5] L. Weeks, L. Beheshti, F. McCapra, A.K. Campbell, J.S. Woodhead, Clin. Chem., 29 (1983) 1474.
- [6] S.C. Chang, C.K. Klukas, S.J. Law, Ch.A. Vitkuskas, Eur. Pat. Appl., 0361 817 A2, Int. Cl.: C07D 219/04, Bull. 90/14.
- [7] M.L. Strugges, I. Weeks, C.N. Mpoko, I. Laing, J.S. Woodhead, Clin. Chem., 33 (1986) 532.
- [8] A.P. Richardson, J.B. Kim, G.J. Barnard, W.P. Collins, F. McCapra, Clin. Chem., 31 (1985) 1664.
- [9] I. Weeks, J.M. Strugges, K. Siddle, M.K. Jones, J.S. Woodhead, Clin. Endocrinol., 20 (1984) 489.
- [10] A. Sikorski, K. Krzymiński, A. Niziołek, J. Błażejowski, Acta Cryst. C61 (2005) o690-o694.

## ISOMORPHIC COMPLEXES FORMED BY RECRYSTALLISATION OF M(II)Pc (M(II) = Mg, Mn and Zn) IN LIQUID 2-AMINO-3-PICOLINE AS TEMPLATE

#### Jan Janczak, Ryszard Kubiak, Ewa Bukowska

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

Three isomorphic, Mg, Mn and Zn phthalocyaninato complexes monoaxially ligated by 2-amino-3-picoline (2A3P) are obtained. They crystallise with 2A3P molecule as solvent molecule in the centrosymmetric space group  $P2_1/c$  of monoclinic system. The central M(II) atom in these complexes, M(II)Pc(2A3P), is coordinated by four isondole N atoms of Pc macrocycle in equatorial position, and by ring N atom of 2A3P molecule in an axial position (Fig. 1). The M(II) due to the interaction with an axial 2A3P molecule is significantly displaced from the plane defined by four isoindole N atoms of Pc macrocycle toward the ring N atom of 2A3P molecule.



The stability of these complexes in solid was analysed by thermogravimetric measurements. The Mg and Zn complexes in solution are stable under air condition, while the Mn complex is moderately stable in solution and after several days transforms into  $\mu$ -oxo manganese(III) phthalocyanine complex. The Mg and Zn complexes are diamagnetic, while the magnetic susceptibility of the MnPc(2A3P)×2A3P complex shows the Curie-Weiss behaviour in the temperature range of 300 – 75 K. The calculated  $\mu_{eff}$  indicates on high-spin complex. Below 75 K, the  $\mu_{eff}$  drastically lowered to the value of ~3.62  $\mu_{B}$  indicating the intermediate-spin complex. In addition, the co-crystals of 2:1 composition of 2A3P:1,2-dicyanobenzene were isolated during the preparation of the MgPc(2A3P)×2A3P (Fig. 2).

## STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BERYLLIUM PHTHALOCYANINATO(2-) COMPLEXES AXIALLY LIGATED BY O- AND N-DONATING LIGANDS

### **Ryszard Kubiak** and Jan Janczak

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

Recrystallisation of beryllium phthalocyanine (BePc) in water-free 2-picoline (2-Mepy) and in water-free 3-picoline (3-Mepy) yields to obtained the BePc(2-Mepy)·2-Mepy (I) and BePc(3-Mepy)·3-Mepy (II), while recrystallisalisation in wet (containing water) 2- and 3-picolines isomers yields to formation of the aquaberyllium phthalocyaninato(2-) complexes that crystallise with solvent molecule, 2-picoline (Ia) or 3-picoline (IIa). Single crystal investigations show 4+1 coordination of the Be(II) ion in these complexes.



It is equatorially ligated by the four N-isoindole atoms of Pc macrocycle and axially by the N-ring atom of 3-Mepy (**II**) or by O atom of water in **Ia** and **IIa**. Interaction of the central Be(II) ion of the BePc with axial N or O donating ligands leads to the saucershape form of Pc macrocycle and deviates the Be(II) from the N<sub>4</sub>-isoindole plane by ~ 0.31Å. Thus  $\pi$ - $\pi$  interaction between the  $\pi$ -clouds of Pc aromatic macrorings in **II** and additionally the O—H<sup>...</sup>N hydrogen bonds in **Ia** and **IIa** are the forces responsible for the stabilisation of the molecular arrangement in the crystals.

## N-(3-NITROBENZYLIDENO)-4H-1,2,4-TRIAZOLO-4-AMINA

### Anna Kwiecień, Maciej Barys, Leszek Zbigniew Ciunik

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

Zasady Schiffa (iminy) są otrzymywane w wyniku rakcji pomiędzy związkiem z grupą karbonylową (aldehyd lub keton) a aminą pierwszorzędową. Zasady Schiffa znajdują zastosowanie nie tylko w chemii koordynacyjne ale również w chemii bionieorganicznej. Wiele zasad Schiffa posiada właściwości przeciwbakteryjne, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne i przeciwtoksyczne [1], a wymiana lub wprowadzenie nowych podstawników często dodatkowo je potęguje [2].

Od lat osiemdziesiątch ubiegłego wieku zasady Schiffa zawierające ugrupowanie triazolowe oraz różne pochodne benzaldehydów są badane pod względem ich właściwości biologicznych z możliwym zastosowaniem jako leki przeciwzapalne, przeciwgrzybiczne oraz przeciwbakteryjne [3, 4].



Rys. 1. Struktura *N*-(3-nitrobenzylideno)-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminy, elipsoidy dragań termicznych dla atomów niewodorowych narysowane są z 50% prawdopodobieństwem

Cząsteczka zbudowana jest z dwóch pierścieni aromatycznych: triazolowego oraz fenylowego, połączonych ze sobą sekwencją N3-N4-C14-C1 atomów (Rys.1.). Wartość długości wiązania N4-C14 wynosi odpowiednio 1,276(2) Å co wskazuje na występowanie wiązania podwójnego typowego dla zasad Schiffa, o hybrydyzacji sp<sup>2</sup> tych atomów. Podstawnikiem w pierścieniu fenylowym jest grupa nitrowa w pozycji 3. Grupa nitrowa odchyla się nieznacznie od płaszczyzny pierścienia fenylowego tworząc kąt o wartości 7,9(2)°. Oba pierścienie aromatyczne leżą niemalże w tej samej płaszczyźnie, wartość kąta dwuściennego wynosi 3,5(2)°. Struktura krystaliczna otrzymanego związku jest stabilizowana przez sieć wiązań wodorowych typu C–H…O i C–H…N.

- [1] Williams, D.R. Chem Rev. 72, (1972), 203.
- [2] Zhang, Z.; Li, M.; Lhao, L.; Li, Z. Org. Chem. 14, (1993), 397.
- [3] Weiss, N.; Bahajaj, A.; Elsherbini, E. J. Heterocycl. Chem. 23, (1986), 1451.
- [4] Awad, I.; Abel-Rahman, A.; Bakite, E. J. Chem. Technol. Biotechnol. 51, (1991), 483.

## STRUCTURAL STUDIES ON SELECTED CHROMAN DERIVATIVES: X-RAY AND <sup>13</sup>C CP MAS NMR APPROACH

## Dorota Spychała<sup>1</sup>, Michał K. Cyrański,<sup>1</sup> Michał Wolniak,<sup>2</sup> Stanisław Witkowski,<sup>3</sup> Iwona Wawer<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw
<sup>2</sup>Medical University of Warsaw, Faculty of Pharmacy, 07-097 Warsaw, Poland
<sup>3</sup>University of Białystok, Pilsudskiego 11/4, 15-443 Białystok, Poland

Free radicals play crucial role in causing many diseases. They may damage internal structures of the cell including DNA, RNA and various proteins, in addition to the cell membrane. This in turn leads to degenerative diseases, as well as weakened immune system and causes cancer [1,2].

Vitamin E, one of the best chain-breaking antioxidant known [3], represents two families of compounds: tocopherols and tocotrienols. Both families consist of chroman ring structure. They differ from each other only in the number and position of the methyl groups on the aromatic ring and double bonds in phytyl tail. From them  $\alpha$  – tocopherol is the most active one as a lipid soluble, chain breaking antioxidant [4]. Chroman derivatives are fragments and/or analogs of these systems.

The structures of chroman and its five derivatives were investigated in the solid stated by X-ray diffraction on a single crystal and by <sup>13</sup>C CP MAS NMR technique. It has been found that the crystals are stabilized by a net of O-H...O and/or C-H...O hydrogen bonds and van der Waals interactions. The analysis of geometry indicates that the largest variation is found for the bond angles ipso to R1 or R2.



- D. H. Setiadi, G. A. Chass, L. L. Torday, A. Varro, J. G. Papp, J. Mol. Struct. (Theochem)., 620 (2003) 93.
- [2] M. Musialik, G. Litwinienko, Org. Lett., 7 (2005) 4951.
- [3] G. W. Burton, T. Doba, E. J. Gabe, L. Hughes, F. L. Lee, L. Prasad, K. U. Ingold, J.Am. Chem. Soc., 107 (1985) 7053.
- [4] G. W. Burton, K. U. Ingold, Acc. Chem. Res., 19 (1986) 194.

# B-51

## STRUKTURY KRYSTALICZNE DL-GLICERYNIANU CEZU i RUBIDU

### Inga Gajewska, Tadeusz Lis

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

Prezentowane struktury krystaliczne *DL*-glicerynianów cezu (Cs<sup>+</sup>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, I) i rubidu (Rb<sup>+</sup>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>, odmiany polimorficzne II i III) dostarczają informacji na temat sfery koordynacyjnej cezu i rubidu. W I grupy karboksylanowe,  $\alpha$ -hydroksylowe oraz  $\beta$ -hydroksylowe koordynują do jonu cezu poprzez dziewięć atomów tlenu, a w II i III grupy karboksylanowe i  $\beta$ -hyddroksylowe do jonu rubidu poprzez osiem. Jon glicerynianowy koordynuje tridentnie za pośrednictwem: grupy  $\beta$ -OH i karboksylanowych atomów tlenu –  $\beta$ -chelatacja w I lub  $\beta$ -OH,  $\alpha$ -OH i karboksylanowego atomu tlenu w III, zaś didentnie poprzez  $\alpha$ -OH i  $\beta$ -OH –  $\alpha$ chelatacja w II [2].

Na rysunku przedstawiono odkształcone poliedry koordynacyjne: *antypryzmat kwadratowy z jednym daszkiem* w I , *bipiramidę heksagonalną* w II i *antypryzmat kwadratowy* w III. We wszystkich kryształach  $\alpha$ -hydroksylowy atom tlenu leży prawie w płaszczyźnie grupy karboksylanowej podobnie jak w strukturach glicerynianu litu, amonu i potasu [1]. W I i III  $\beta$ -hydroksylowy atom tlenu przyjmuje konformację *–synklinalną* względem  $\alpha$ -hydroksylowego atomu tlenu, zaś w II +*synklinalną*. W I i III wiązanie C3-O3 jest usytuowane +*synklinalnie* względem wiązania C1-C2, zaś w II *-antyperiplanarnie*. W glicerynianowym anionie I i III  $\beta$ -hydroksylowy atom tlenu przyjmuje konformację *gauche-gauche* względem  $\alpha$ -hydroksylowego atomu tlenu i grupy karboksylanowej, zaś w II konformację *trans-gauche*. Struktury krystaliczne stabilizowane są przez międzycząsteczkowe wiązania O–H…O.

Związki krystalizują w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej  $P2_1/c$ , Z=4. Parametry komórki elementarnej:

- dla I *a*=7.639(2) Å, *b*=7.960(3) Å, *c*=9.443(4) Å, *β*=99.68(3)°, *V*=566.0(4) Å<sup>3</sup>, T=120(2) K

- dla II *a*=8.662(3) Å, *b*=8.273(3) Å, *c*=8.554(3) Å, *β*=113.75(4)°, *V*=561.1(3) Å<sup>3</sup>, T=100(2) K
- dla III *a*=4.824(2) Å, *b*=10.873(3) Å, *c*=10.954(3) Å, *β*=102.80(4)°, *V*=560.3(3) Å<sup>3</sup>,
- T=100(2)K

Kryształy glicerynianu rubidu II, III i cezu I nie są izomorficzne.



### Literatura

[1] T. Popek, T. Lis, Acta Cryst. C52 (1996) 2716-2720.

[2] E.J. Meehan, H. Einspahr, Ch.E. Bugg, Acta Cryst. B35 (1979) 828-832.

## WYZNACZANIE STRUKTURY MUTANTA V57N LUDZKIEJ CYSTATYNY C

### <u>Marta Orlikowska</u><sup>1</sup>, Elżbieta Jankowska<sup>1</sup>, Robert Kołodziejczyk<sup>2</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>2,3</sup>, Aneta Szymańska<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Katedra Chemii Medycznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego; <sup>2</sup>Zakad Krystalografii, Wydział Chemii UAM w Poznaniu; <sup>3</sup>Centrum Badań Biokrystalograficznych IChB PAN w Poznaniu

Ludzka cystatyna C (hCC) jest naturalnym inhibitorem proteaz cysteinowych. Blokuje aktywność proteolityczną tych enzymów i w ten sposób utrzymuje stan równowagi niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Cystatyna C jest białkiem zbudowanym ze 120 reszt aminokwasowych [1]. W warunkach fizjologicznych hCC jest monomerem, ale krystalizacja w pH=4,8 prowadzi do formy dimerycznej tworzącej się w wyniku procesu określanego jako trójwymiarowa wymiana domen (3D domain swapping) [2]. Pętla L1 jest jedynym fragmentem białka, który ulega znaczącym zmianom strukturalnym w procesie wymiany domen. Z badań eksperymentalnych [3,4] i teoretycznych [5] wiadomo, że region ten jest niestabilny konformacyjnie. Obecność reszty waliny w wysoce konserwowanym motywie V57XG może przekładać się na zwiększenie tendencji tego fragmentu białka do częściowego rozfałdowywania, inicjującego proces dimeryzacji przez wymianę domen. Badania przeprowadzone metodami teoretycznymi [6] pokazują, że zahamowanie procesu dimeryzacji możliwe jest przez zastąpienie reszty waliny przez aminokwasy sterycznie uprzywilejowane do tworzenia β-spinki (prolina, asparagina i kwas asparaginowy).

Zmutowane białko hCC V57N otrzymano wykorzystując techniki inżynierii genetycznej [7]. Kryształy mutanta uzyskano w warunkach: 0,2M siarczan amonu, 0,1M kakodylan sodu pH=6,5 i 25% w/v PEG 8000. Ich dyfrakcję zmierzono na synchrotronie w Hamburgu. Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że mutant V57N, w przeciwieństwie do natywnej cystatyny C, jest monomerem (Rys.1).



Rys.1. Struktura monomeru hCC V57N

- [1] Grubb A. Adv. Clin. Chem., (2000) 35, 63 99
- [2] Janowski R., Kozak M., Jankowska E., Grzonka Z., Grubb A., Abrahamson M., Jaskólski M., *Nat. Struct. Biol.*, (2001) 8, 316 320
- [3] Engh R.A., Dieckmann T., Bode W., Aueswald E.A., Turk V., Huber R., Oschkinat H., J. Mol. Biol., (1993) 234, 1060-1069
- [4] Martin J.R., Craven C.J., Jerala R., Kroonzitko L., Żerovnik E., Turk V., Waltho J.P., J. Mol. Biol., (1995) 246, 331-343
- [5] Ding F., Prutzman K.C., Campbell S.L., Dokholyan N.V., Structure, (2006) 14, 5-14
- [6] Rodziewicz-Motowidło S, Iwaszkiewicz J, Sosnowska R, Czaplewska P, Sobolewski E, Szymańska A, Stachowiak K, Liwo A., *Biopolymers*, (2009), 91,373-83.
- [7] Szymańska A., Radulska A., Czaplewska P., Grubb A., Grzonka Z., Rodziewicz-Motowidło S., wysłane do Acta Biochimica Polonica

### MONOKRYSZTAŁY LaGaO<sub>3</sub> DOMESZKOWANE Sr-Mn

### <u>Viktor Domuchowski<sup>1</sup></u>, Marek Berkowski<sup>1</sup>, Ryszard Diduszko<sup>1,2</sup>, Michał Głowacki<sup>1</sup>, Rusudan Kikalejszwili<sup>1</sup>, Jan Fink-Finowicki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa <sup>2</sup>Instytut Tele- i Radiotechniki, ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa

Perowskit LaGaO<sub>3</sub>, krystalizujący w rombowej strukturze Pbnm jest dobrym materiałem np. na podłoża do epitaksjalnego wzrostu wysokotemperaturowych nadprzewodników YBCO, ze względu na dobre dopasowanie sieciowe, stabilność chemiczną oraz stosunkowo wysoką temperaturę topnienia (1710°C) [1]. LaGaO<sub>3</sub> domieszkowany Sr i Mg (LSGM) jest interesującym materiałem do zastosowań w ogniwach paliwowych (SOFC), ze względu na dobre przewodnictwo jonowe tlenu [2], natomiast LaGaO<sub>3</sub> domieszkowany Sr i Mn (LSGMn) jest obiecującym materiałem do zastosowania jako anoda do ogniwa paliwowego opartego na LSGM [3].

Nawet w publikacjach dotyczących niedomieszkowanych kryształów LaGaO<sub>3</sub> wielości stałych sieci wykazują znaczne różnice; np. objętość komórki elementarnej, w zależności od publikacji przyjmuje wartości od 233.5 do 236.5 Å<sup>3</sup>. Może być to tylko częściowo wyjaśnione odchyłkami od stechiometrii i udziałem wakansów tlenowych, a bardziej prawdopodobnie – niestarannymi pomiarami i analizami wyników. Autorzy w prezentowanej pracy postanowili dokładnie zmierzyć parametry stałych sieci domieszkowanych monokryształów wyhodowanych w IF PAN, aby wyznaczyć krzywe wzorcowe do określania poziomu domieszkowania [4]. Metodą Rietvelda wyznaczono parametry strukturalne pięciu różnych składów kryształów Na rys.1 pokazano przykładowy dyfraktogram dla monokryształu La<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>Ga<sub>0.95</sub>Mn<sub>0.05</sub>O<sub>3</sub>



Monokryształy roztworów stałych LaGaO<sub>3</sub>:SrMnO<sub>3</sub> (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, x = 0.02, 0.05 oraz 0.06) zostały otrzymane w IF PAN metodą Czochralskiego. Materiały wejściowe – La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, MnO – o czystości 4N5 zostały wygrzane oraz naważone w stechiometrycznych proporcjach.

- [1] R.L. Sandstrom i inne, Appl. Phys. Lett. 53 (1988), p. 1874
- [2] K. Huang, J.B. Goodenough, Journ. of Alloys and Compounds, v. 303-304, 24 May 2000, 454-464
- [3] Q.I. Fu, X. Xu, D. Peng, X.Liu, G.Meng, Journal of Materials Sciense, 38 (2003) 2901 2906
- [4] R. Aleksiyko, M. Berkowski, J. Fink-Finowicki, P. Byszewski, R. Diduszko, E. Kowalska International Conference on Solid State Crystals 2000: Zakopane, Poland on 9-12 October 2000
## STRUCTURAL PROPERTIES OF PbTe NANOWIRES

## Viktor Domukhovski\*, Piotr Dziawa, Janusz Sadowski, Piotr Dłużewski, Elżbeta Łusakowska, Badri Taliashvili, Tomasz Wojciechowski, Marta Galicka, Lech Tomasz Baczewski, Malgorzata Bukała, Ryszard Buczko, Perła Kacman, Rusudan Kikaleshvili, and Tomasz Story

### Institute of Physics PAS, Al. Lotnikow 32/46, 02-668 Warsaw, Poland

The molecular beam epitaxial growth of PbTe nanowires on GaAs(111)B substrates is reported. The growth process was based on the Au-catalyzed vapor-liquidsolid mechanism [1]. These nanowires grow along [100] axis; they are perpendicular to the substrate, have tapered shapes, and diameters of about 90 nm at the base and 60 nm at the top. High resolution transmission electron microscope pictures reveal that the PbTe nanowires have rock-salt structure and, in contrast to one-dimensional structures of III-V and II-VI compound semiconductors such as GaAs, InAs or ZnTe [2-7], are free from stacking faults.

The NW samples were first characterized by atomic force microscope (AFM). Fig.1 shows AFM images recorded from  $10 \times 10 \mu m^2$  and  $2 \times 2 \mu m^2$  areas and shown in plain and in perspective view.



Scanning electron microscopy (SEM) images of the same sample are shown in Fig.2. The NWs are slightly tapered, their diameters are about 60 nm at the tips and 90 nm at bases.



Neon 40-35-16 File Name = 152-08-03.tif





WD = 6.3 mm Mag = 30.00 K X

Fig. 3a shows 2 theta scan performed with Cu K $\alpha_1$ , K $\alpha_2$  incident X-ray beam. The very strong peak of the (002) Bragg reflection from PbTe is visible supporting the conclusion from the TEM diffraction analysis that the NWs crystal growth axis is [001]. The clear K $\alpha_1$ , K $\alpha_2$  splitting of the XRD spectra evidences a very high crystal perfection of a large ensemble of NWs studied by this technique. This conclusion is also verified by very small microstress, da/a, of PbTe NWs of the order of 10<sup>-4</sup>. Mutual, coherent orientation of NWs is confirmed by  $\omega$  scan presented in Fig. 3b.



In conclusion, we have shown that PbTe is a very good semiconductor material for growing perfect, SFs free, NWs. This results from the RS structure of PbTe bulk crystals, which in the case of wires is as well the most energetically favorable structure, as shown by our *ab initio* calculations. We have also shown that such RS PbTe NWs of high crystal perfection can be grown by the well established MBE, Au-catalyzed-VLS method.

### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the research project No 0992/T02/2007/32 of Ministry of Science and Higher Education (Poland) and by the research grant NO W911NF-08-1-0231 of DARPA (USA).

#### References

- [1] Björk M.T.; Ohlsson B.J.; Sass T.; Persson A.I.; Thelander C.; Magnusson M.H.; Deppert, K.; Wallenberg, L.R.; Samuelson, L. Nano Lett. **2002**, 2, 87.
- [2] Koguchi, M.; Kakibayashi, H.; Yasawa, M.; Hiruma, K.; Katsuyama, T. Jpn. J. Appl. Phys. **1992**, 31, 2061.
- [3] Duan, X.; Lieber, C.M. Adv. Mater. 2000, 12, 298.
- [4] Persson, A.I.; Larsson, M.W.; Stenstrom, S.; Ohlsson, B. J.; Samuelson, L.; Wallenberg, L.R. Nat. Mater. 2004, 3, 677.
- [5] Harmand, J.C.; Patriarche, G.; Péré-Laperne, N.; Mérat-Combes, M.-N.; Travers, L.; Glas, F. Appl. Phys. Lett. 2005, 87, 203101.
- [6] Janik, E.; Sadowski, J.; Dluzewski, P.; Kret, S.; Baczewski, L.T.; Petroutchik, A.; Lusakowska, E.; Wrobel, J.; Zaleszczyk, W.; Karczewski, G.; Wojtowicz, T. Appl. Phys. Lett. **2006**, 89, 33114.
- [7] Wagner, R.S.; Ellis, W.C. Appl. Phys. Lett. 1964, 4, 89.

\* E-mail: domuch@ifpan.edu.pl

# SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS OF Eu - ACTIVATED CaO - SiO<sub>2</sub> POWDERS PREPARED WITH SOL - GEL METHOD

## Anna Dobrowolska, Eugeniusz Zych

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

Series of CaO-SiO<sub>2</sub> (1:1 molar ratio) powders doped with  $Eu^{3+}$  were prepared with sol-gel metod at various temperatures in the range of 800 - 1300<sup>o</sup>C in air atmosphere. Products were examined with XRD technique, luminescence and IR spectroscopy. In addition TG – DTA analysis up to 1400 °C was applied to monitor the thermal effects in the dried gel.

X-ray diffraction measurements revealed that it is hard to obtain pure single phase in the CaO-SiO<sub>2</sub> system. Synthesis at the temperature of 800°C leads to only poorly crystallized material. However, a few diffraction lines appers and can be assigned to the monoclinic structure of larnite, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. When the temperature is raised to 900°C Ca<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub> replaces Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. At 1000 and 1100 °C at least two crystalline phases are present, wollastonite ( $\alpha$ -CaSiO<sub>3</sub>) and pseudowollastonite ( $\beta$ -CaSiO<sub>3</sub>). The latter seems to be the only or the main crystal phase present after heating at 1200°C. These X-ray data are consistent with results of TG and DTA analysis (Fig. 1b). Between 900°C and 1250°C some thermal effects not connected with any mass loss take place indicating occurance of phase transitions or thermally stimulated chemical reactions.

Emission spectra under 254nm excitation are dominated by line located around 613nm due to the  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$  inner shell transition of the Eu<sup>3+</sup> ion and thus indicate lack of inversion symmetry of the Eu<sup>3+</sup> site in the CaO-SiO<sub>2</sub> system. Lower intensity bands related to the  ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$  radiative transition are positioned in the 583-600nm spectral range. However, relative intensity of this latter distinctly increases with the temperature of the synthesis which indicates formation of a structure with higher symmetry. In addition higher preparation temperature leads to narrover luminescent lines which may indicate some ordering of the surrounding of the activator ions.



Figure 1a. XRD patterns for Eu-doped CaO-SiO<sub>2</sub> powders calcinated at different temperatures. b) TG (red) and DTA (black) curves for CaO-SiO<sub>2</sub> dried gel.

# BADANIA STRUKTURALNE HYDROKSYAPATYTÓW METODAMI RENTGENOWSKIMI I SPEKTROSKOPOWYMI

## Ludwik Górski<sup>1</sup>, Jerzy Hanuza

<sup>1–</sup>Instytut Energii Atomowej,05-400 Otwock-Świerk <sup>2</sup> – Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, 50-422 Wrocław

Hydroksyapatyty są grupą związków występującą w układach kostnych organizmów ludzkich i zwierzęcych. Stanowią więc materiał biokompatybilny pozwalając tym samym na pokonanie bariery immunologicznej i dlatego znajdują zastosowanie w implantach i endoprotezach. Stosowane tam stopy tytanu uwazane za jeden z najbardziej wytrzymałych materiałów w biotechnologii pokrywane są warstwą hydroksyapatytu. Jedną z metod wytwarzania takich warstw jest natryskiwanie plazmowe. Ze względu na stosunkowo niską wytrzymałość mechaniczną warstw hydroksyapatytu próbuje się tworzyć kompozyty z tlenkami cyrkonu, glinu i tytanu.

W pracy przedstawiono wyniki badań hydroksyapatytów w postaci proszków i powłok natryskanych plazmowo metodami dyfrakcji rentgenowskiej oraz spektroskopii w podczerwieni i ramanowskiej. Komplementarne stosowanie metod rentgenowskich i spektroskopowych daje szereg nowych danych o strukturze badanych materiałów.

Hydroksyapatyt będący zasadowym fosforanem wapnia krystalizuje w układzie heksagonalnym, grupa przestrzenna P63/m. Materiały powłokowe występowały w postaci nano i polikrystalicznej, Tym ostatnim towarzyszą czasem niewielkie domieszki beta-fosforanu wapnia i CaO. Widma oscylacyjne wykazują obecność szeregu multipletów odpowiadających poszczególnym grupom funkcyjnym. Lokalna symetria jonu fosforanowego ulega w sieci krystalicznej obniżeniu. Powłoki wykazują strukturę polikrystaliczną. Zmiany obrazu dyfrakcyjnego po natryskiwaniu obejmują pewne przesunięcia natężeń pików i charakterystyczny wzrost tła świadczący o pewnej amorfizacji i zmniejszeniu wymiarów krystalitów, co potwierdzaja metody spektroskopowe. Efekt ten najlepiej jest widoczny na dyfraktogramie kompozytu z tlenkiem cyrkonu. Widmo Ramana powłoki różni się znacznie od widm proszku, wystę- pują tu silne wiązania wodorowe tworzone przez grupy OH, lokalna symetria jonu fosforanowego ulega dalszemu obniżeniu, a szeroki kontur widma świadczy o nanometrycznych rozmiarach krystalitów. Przyczyny tych zmian łączą się ze specyficznymi warunkami natryskiwania plazmowego odbiegającymi od równowagi termodynamicznej.

Dalsze prace dotyczące tego tematu są jeszcze w toku.

## WARSTWY HOMOEPITAKSJALNE SIC – WZROST NA NIENACHYLONYCH PODŁOŻACH 4H

## Ryszard Diduszko<sup>1,2</sup>, Konga Kościewicz<sup>1</sup> i Jolanta Borysiuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133,01-916 Warszawa <sup>2</sup>Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa

Technologia krystalizacji homoepitaksjalnej kryształów SiC stosowana jest do wytwarzania przyrządów elektronicznych dużych mocy i częstotliwości, mogących pracować w wysokich temperaturach. Ma to związek z bardzo dobrymi własnościami fizykochemicznymi szerokoprzerwowego półprzewodnika SiC. Problemem jest wytworzenie monokryształów podłożowych i warstw epitaksjalnych dobrej jakości krystalicznej, ze względu na wysoką temperaturę procesów i dużą podatność na występowanie defektów strukturalnych w czasie wzrostu kryształów i cienkich warstw– między innymi możliwość występowania wielu odmian politypopwych SiC.

Ze względu na właściwości wytwarzanych przyrządów elektronicznych, najbardziej interesujący jest polityp SiC-4H. W Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych prowadzone są prace dotyczące optymalizacji procesu CVD, wzrostu czynnych warstw homoepitaksjalnych na płytkach SiC-4H. Między innymi badano wpływ nachylenia powierzchni płytki podłożowej w stosunku do typowej płaszczyzny wzrostu (00.1) na jakość uzyskanych warstw. Okazuje się, że stabilność politypu 4H stosunkowo łatwo utrzymać przy stosunkowo dużym nachyleniu podłoża:  $4^{\circ} \div 8^{\circ}$ , natomiast przy zerowym nachyleniu następuje zazwyczaj przemiana politypowa: rosnąca warstwa jest na przeważającej powierzchni typu 3C, przy czym kierunek [111]<sub>C</sub> warstwy jest równoległy z kierunkiem [00.1]<sub>H</sub> podłoża, i skorelowane są też ze sobą kierunki azymutalne (Rys.1). Typ politypu i jego orientację mierzono na dyfraktometrze czterokołowym KM-4, potwierdzono też pomiarami wstecznej dyfrakcji elektronowej EBSD, SEM TEM i AFM. Zaobserwowano występowanie dwóch równoważnych bliźniaków 3C w warstwie, skręconych o kąt 60° wokół [111]. Zaobserwowano również pojawianie się dodatkowych, słabych refleksów, niepochodzacych ani od podłoża 4H, ani warstwy 3C. Próba zindeksowania dodatkowych refleksów dała następujący wynik: komórka heksagonalna o wartości a=9.228 Å, c=22.65 Å - w notacji politypów SiC należałoby ją opisać jako 3x9H. Przeglądając dane literaturowe natrafiono na jedną pracę opisującą podobny efekt [1]: w objętościowych kryształach SiC-3C z występującymi bliźniakami, autorzy zaobserwowali pojawianie się nowych rodzajów politypów SiC umiejscowionych na granicach bliźniaczych, między innymi też 3x9R (w naszym przypadku możliwe były by też dwa bliźniaki 3x9R co w efekcie opisywane

może być jako 3x9H, ale należy to jeszcze zweryfikować i zaproponować budowę strukturalną nowego politypu.

Rys.1. Obraz AFM powierzchni warstwy homoepitaksjalnej SiC na nieodchylonym podłożu 4H. Widoczne są bliźniaki politypu 3C (oś trójkrotna). Skala – mikrometry.

#### Literatura

[1] Yu.A.Alekseev, O.V. Frank-Kamenetskaya, *Sov.Phys.Crystallogr.*, **32**(4), (1987) 624-626.



# THE EFFECT OF IRON DOPING ON THE MAGNETIC PROPERTIES OF Li<sub>0.95</sub>Mn<sub>2.05</sub>O<sub>4</sub>

# <sup>1</sup><u>W. Nowicki</u>, <sup>2</sup>F. Yokaichiya

<sup>1</sup>Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Department of Materials Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań <sup>2</sup>Helmholth Zentrum für Materialien und Energie, Glieniker Str. 100, D-14109 Berlin, Germany

At room temperature, the lithium deficient sample of the  $Li_{0.95}Mn_{2.05}O_4$  obtained by quenching shows a tetragonally distorted spinel lattice, with c/a = 0.98 [1]. Partial substitution with very small quantities of Fe<sup>3+</sup> ions for Mn<sup>3+</sup> depresses the Jahn-Teller effect, reducing the Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup> ratio.

Series of compounds with the Li<sub>0.95</sub>Mn<sub>2.05-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> ( $0.0 \le x \le 0.1$ ) stoichiometry have been obtained by solid state reaction of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> with the manganese oxide or ironmanganese oxide precursors. The samples underwent a successive thermal treatment in air, at 700°C and 800°C for 4h. After heating, the preparations were either cooled slowly to the room temperature during 24h, or quenched rapidly in the solid CO<sub>2</sub>. The powder X-ray diffraction patterns of the substituted oxides were obtained using an Xray diffractometer (Bruker D8 Advance), with copper K<sub>a</sub> radiation. Neutron diffraction data were collected in the multicounter high-resolution diffractometer E9 installed at the BER II reactor in Helmholth Zentrum für Materialien und Energie (Berlin). The magnetometric measurements were made with DC-magnetometr/AC-susceptometer MagLab 2000 System (Oxford Instruments Ltd.). The phase identification and phase analysis were performed using the program PowderCell 2.3 [2]. The structure refinement were performed using the program FullProf [3].

This study examines the effects of important processing parameters, such as composition and cooling condition. The phases obtained by quenching the products of thermal treatment, crystallize in the tetragonal system, space group  $I4_1$ /amd, on the other hand the samples formed as a result of slow cooling technique give nearly stoichiometric LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, with the admixture of manganese oxides (bixbyite and hausmannite). A superexchange magnetic interaction between the Mn ions via oxygen atoms alerts, with the Fe<sup>3+</sup>-content in Li<sub>0.95</sub>Mn<sub>2.05-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>4</sub> increasing from x = 0.0 - 0.1, showing the antiferromagnetic ordering at very low temperature. The Néel point increases from 11 to 27 K.

#### Acknowledgements.

"This research project has been supported by the European Commission under the 6<sup>th</sup> Framework Programme through the Key Action: Strengthening the European Research Area, Research Infrastructures. Contract No. RII-CT-2003-505925 (NMI3)."

#### References

- [1] W. Nowicki, J.Darul, P. Piszora, C. Baehtz, E. Wolska, J. Alloys Comp., 401 (2005) 55
- [2] W. Kraus, G. Nolze, PowderCell 2.3 (1998).
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B, 55 (1993) 159

# RENTGENOWSKIE BADANIA KATALIZATORÓW Pd-Au/SiO<sub>2</sub> DO SELEKTYWNEGO UTLENIANIA GLUKOZY DO KWASU GLUKONOWEGO

## <u>Waldemar Maniukiewicz</u>, Izabela Witońska, Magdalena Fraitak, Stanisław Karski

## Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Węglowodany takie jak glukoza, laktoza lub celuloza, są związkami chemicznymi ogólnodostępnymi w środowisku naturalnym, a ich chemiczne przetwarzanie prowadzi do uzyskania wielu cennych produktów, znajdujących zastosowania w wielu gałęziach przemysłu. Produktem katalitycznego utleniania glukozy w fazie ciekłej w obecności nośnikowych układów bimetalicznych na osnowie palladu jest, między innymi, kwas glikonowy. Kwas ten i jego sole są nietoksycznymi środkami stabilizującymi i chelatującymi, które ulegają łatwo biodegradacji. Wiele prac sygnalizuje, że dodatek Bi, Tl, Te oraz Sn do nośnikowych układów palladowych może modyfikować ich aktywność i selektywność w tym procesie. Nie ma natomiast w literaturze danych na temat promującego działania złota, chociaż metal ten sam wykazuje udokumentowaną w licznych pracach aktywność katalityczną w tym procesie.



**Rys. 1.** Stopień konwersji glukozy podczas procesu utlenianie na katalizatorach: 5%Pd/SiO<sub>2</sub> ( $\blacklozenge$ ); 5%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\diamondsuit$ ); 5%Pd-0.2%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\blacktriangle$ ); 5%Pd-0.5%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\bigtriangleup$ ); 5%Pd-1%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\boxdot$ ); 5%Pd-1%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\boxdot$ ); 5%Pd-2%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\Box$ ); 5%Pd-5%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\boxdot$ ); 1%Pd-2%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\Box$ ); 5%Pd-5%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\bigcirc$ ) i 1%Pt-4%Pd-5%Bi/C (- - - ) jako funkcja czasu. (T = 60°C, pH = 9, m<sub>kat</sub> = 4 g/dm<sup>3</sup>, C<sub>0</sub> = 1 mol/dm<sup>3</sup>)

**Rys. 2.** Selektywność do glukonianu sodu podczas procesu utlenianie glukozy na katalizatorach: 5%Pd/SiO<sub>2</sub> ( $\blacklozenge$ ); 5%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\diamondsuit$ ); 5%Pd-0.2%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\bigstar$ ); 5%Pd-0.2%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\bigstar$ ); 5%Pd-0.5%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\bigtriangleup$ ); 5%Pd-1%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\blacksquare$ ); 5%Pd-2%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\Box$ ); 5%Pd-5%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\Box$ ); 5%Pd-2%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\Box$ ); 5%Pd-5%Au/SiO<sub>2</sub> ( $\bigcirc$ ) i 1%Pt-4%Pd-5%Bi/C (- - - ) jako funkcja czasu. (T = 60°C, pH = 9, m<sub>kat</sub> = 4 g/dm<sup>3</sup>, C<sub>0</sub> = 1 mol/dm<sup>3</sup>)

W pracy zbadano aktywność i selektywność katalizatorów palladowo-złotowych naniesionych na SiO<sub>2</sub> w reakcji utleniania glukozy do kwasu glukonowego. Na

120

podstawie danych doświadczalnych (Rys.1. i Rys.2.) stwierdzono, że dodatek złota znacznie polepsza właściwości katalityczne układów palladowych w tym procesie, przy czym najlepsze wyniki uzyskano dla katalizatorów niskoobciążonych tym metalem (0,1-1%-wag Au). Wprowadzanie większych ilości złota (2-5%-wag.) do układu 5%Pd/SiO<sub>2</sub> powodowało obniżenie ich aktywności w badanej reakcji. Obniżenie aktywności katalitycznej układów bimetalicznych w miarę dodawania coraz to większych ilości złota spowodowany był prawdopodobnie wzrostem krystalitów Au na powierzchni lub ewentualnymi oddziaływaniami międzymetalicznymi. W celu potwierdzenia tej hipotezy wykonano badania rentgenograficzne próbek katalizatorów bimetalicznych (Rys. 3.) i na ich podstawie oszacowano średnią wielkość krystalitów Pd i Au metodą Scherrera. Badania XRD wykonano przy pomocy dyfraktometru X'PERT MPD firmy PANanalytical oraz komory reakcyjnej firmy Anton Paar XRK900. Pomiary *in situ* w kontrolowanej atmosferze wodoru przeprowadzone w zakresie od 25-800<sup>o</sup>C co 50<sup>o</sup>C potwierdziły ponadto tendencje do stopowania składników metalicznych po wysokotemperaturowej aktywacji H<sub>2</sub>.





# WPŁYW PRZEMIAN FAZOWYCH NA MODYFIKOWANIE SELEKTYWNOŚCI KATALIZATORÓW Pd-In/SiO<sub>2</sub> W REAKCJI REDUKCJI AZOTANÓW(V)

## Waldemar Maniukiewicz, Izabela Witońska, Natasza Krawczyk, Stanisław Karski

## Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Wzrost stężenia azotanów(V) w wodach powierzchniowych i gruntowych, obserwowany w ostatnim czasie na skalę globalną, stwarza konieczność opracowywania nowych technologii ich usuwania na etapie przygotowywania wody do konsumpcji. Azotany(V) w małych stężeniach nie są groźne dla zdrowia, jednakże wyższe stężenia moga być przyczyna zachorowań na nowotwory żołądka, methemoglobinemie, cukrzycę wieku dziecięcego, a także nadciśnienie tętnicze. Z tego powodu WHO ograniczyło dopuszczalny poziom azotanów(V) w wodach pitnych do 50 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/dm<sup>3</sup>. Jedna z najbardziej obiecujacych technologii jest katalityczna redukcja azotanów(V) do azotu. Procesy takie, realizowane są na nośnikowych układach bimetalicznych na osnowie Pd lub Pt, promotowanych Cu, Ag, Fe czy In. Zgodnie z proponowanym mechanizmem, pierwszy etap reakcji - redukcja azotanów(V) do azotanów(III) zachodzi na metalicznym promotorze, natomiast dalsza redukcja do azotu ma miejsce na metalach szlachetnych (Pd, Pt). W dostępnej literaturze mało jest jednak miejsca poświęconego wpływowi związków międzymetalicznych obecnych na powierzchni na właściwości katalityczne takich układów w badanej reakcji. Szczególnie słabo zbadanymi katalizatorami są układy Pd-In/nośnik. W pracy przedstawiono wyniki badań XRD, TPR oraz ToF SIMS dla serii katalizatorów bimetalicznych naniesionych na SiO<sub>2</sub> z wykorzystaniem osnowy 5% Pd oraz o różnej zawartości od 0,1 do 5 % In jako promotora. Pomiary XRD zostały wykonane przy użyciu wielozadaniowego dyfraktometru polikrystalicznego X'Pert PRO MPD firmy PANanalytical. Zastosowano promieniowanie CuKa uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieniowania rentgenowskiego na filtrze niklowym. Zastosowano skan ciągły (krok 0,0167°), czas pomiaru jednego kroku trwał 20 sekund. Pomiary wykonano w zakresie katów 20 od 5 do 90°. Podczas analizy wykorzystano programy X'Pert HighScore Plus oraz bazę wzorców proszkowych ICDD PDF2 (ver. 2004). Na podstawie rentgenowskiej analizy fazowej stwierdzono (Rys 1) że wraz z wzrastajaca zawartościa procentową indu badane układy mają tendencje do tworzenia związków miedzymetalicznych typu In<sub>x</sub>Pd<sub>x</sub>. Badania TPR ujawniły, że katalizatory Pd-In/SiO<sub>2</sub> charakteryzują się wysoką aktywnością w redukcji azotanów(V) niezależnie od atomowego stosunku Pd/In (Rys.2.). Jednakże, wraz ze wzrostem procentowej zawartości indu w katalizatorach, obserwowany jest wyraźny spadek ich selektywności do N2 (Rys.3.). W przypadku katalizatora 5%Pd-5%In/SiO<sub>2</sub> praktycznie jedynym produktem redukcji azotanów(V) jest toksyczny amoniak. Bezpośrednią przyczyną takiego kierunku reakcji jest prawdopodobnie występowanie powierzchni na układów zwiazków międzymetalicznych typu Pd<sub>x</sub>In<sub>y</sub>, obecność których wykazano rentgenograficznie oraz za pomocą innych technik – ToF SIMS i TPR.



Rys 1. Dyfraktogramy proszkowe badanych katalizatorów





- ♦ 5%Pd/SiO<sub>2</sub>;
- 5%In/SiO<sub>2</sub>;
- 5%Pd-0,5%In/SiO<sub>2</sub>;
- 5%Pd-2%In/SiO<sub>2</sub>;
- 5%Pd-5%In/SiO<sub>2</sub>; w redukcji azotanów(V)  $(C_{NO3} = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3 (100 \text{ ppm NO}_3), t = 20^{\circ}\text{C},$  $m_{kat} = 1g, V_{r-ru} = 0,25 dm^3, H_2 (1atm, 0,2 dm^3/min)).$



**Rys. 3.** Selektywność do N<sub>2</sub> katalizatorów mono- i bimetalicznych: ٠

- 5%Pd/SiO<sub>2</sub>; - 5%In/SiO<sub>2</sub>; ٠
- 5%Pd-0,5%In/SiO<sub>2</sub>;
- 5%Pd-2%In/SiO<sub>2</sub>;

♦ - 5%Pd5%In/SiO<sub>2</sub>; w redukcji azotanów(V) ( $C_{NO3} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (100ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>),  $t = 20^{\circ}C$ ,  $m_{kat} = 1g$ ,  $V_{r-ru}$  $= 0,25 \text{dm}^3$ , H<sub>2</sub> (1atm, 0,2 dm<sup>3</sup>/min)).

## ANALIZA FIGUR BIEGUNOWYCH Z POWŁOKI PVD NA BAZIE STALI CHROMOWO-NIKLOWEJ

## Kucharska Barbara, Domańska Katarzyna

## Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Zaletą metod PVD, w tym magnetronowego rozpylania, jest otrzymywanie drobnokrystalicznych struktur o złożonym składzie chemicznym, takim jakie posiadają stale stopowe. W prezentowanej pracy badano wykonane tą metodą powłoki o składzie żaroodpornej stali chromowo-niklowej. Powłoki wykonano z zachowaniem standardowej procedury, mianowicie przed osadzeniem powłok powierzchnię stalowego podłoża polerowano na suknach i myto w acetonie w myjce ultradźwiękowej, a po ich umieszczeniu w komorze próżniowej magnetronu zarówno powierzchnie podłoża jak i targety dodatkowo czyszczono jarzeniowo. Podczas osadzania potencjał polaryzacji stolika wynosił –50V zaś odległość targetów od powierzchni podłoża 200mm. Zastosowano 4 targety usytuowane naprzeciwko siebie, 2 główne ze stali 310S i 2 pomocnicze z Al i Ir. W trakcie 1-godzinnego procesu magnetronowego stolik z próbkami obracał się. Skład chemiczny wykonanej powłoki z analizy EDX (% wag.):

Figury biegunowe z powłoki zarejestrowano z użyciem aparatu rentgenowskiego Seifert 3003TT i długości filtrowanego promieniowania 0.17902nm. Wiązkę rentgenowską skolimowano kołowo do Ø2mm. Stwierdzono, że tekstura powłoki wykazuje trójkrotną symetrię, która nie koreluje z symetrią układu targetów w komorze magnetronu:



Analizę figur biegunowych {110}, {200} i {211} wykonano metodą klasyczną za pomocą siatki biegunowej i standardowego rzutu stereograficznego. Zidentyfikowano następujące kombinacje tekstur:

{110}<311>/<211>, {200}<221>, {211}<110>/<210> i {211}<111>.

## ZASTOSOWANIE TECHNIKI GXRD DO BADANIA WARSTWY TLENKOWEJ I STRUKTURY POWŁOKI AlSi

## Wróbel Anna, Kucharska Barbara i Nitkiewicz Zygmunt

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Powłoki Al-Si są obecnie najczęściej stosowane w przemyśle motoryzacyjnym jako warstwy ochronne na elementach stalowych układu wydechowego. Powłoki aluminiowe z dodatkiem krzemu cechują się bardzo dobrymi właściwościami antykorozyjnymi (powstająca na powłokach cienka warstewka tlenku aluminium skutecznie zabezpiecza element przed szkodliwym wpływem gazów spalin) oraz odpornością na działanie wysokich temperatur, dochodzących w układzie wydechowym nawet do 1000°C.

Przedmiotem badań przedstawionych w pracy jest warstwa tlenkowa na powłoce aluminiowo-krzemowej osadzonej metodą ogniową na stali ferrytycznej. Do badań warstwy tlenkowej wykorzystano technikę GXRD (niskokatodową dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego). Badaną powłokę o składzie chemicznym Al-6.5% wag. Si poddano obróbce T6 w temperaturach 420°C (przesycenie) oraz 80°C i 120°C (starzenie). Za pomocą badań GXRD w aparacie Seifert 3003TT z użyciem filtrowanego promieniowania  $\lambda K_{\alpha Co} = 0.17902$  nm badano zakres kątowy  $2\theta = 21 \div 58^{\circ}$ (z krokiem.0.05°) przy kątach padania promieniowania α z zakresu 1.5÷19° i określono skład warstwy tlenkowej oraz wielkość krystalitów tlenkowych. Stwierdzono, że w wyniku obróbki cieplnej powłoki, wytworzyła się silnie zdyspersowana warstwa tlenkowa. Na dyfraktogramach z powłoki wyjściowej stwierdzono ponadto obecność refleksu, który pochodzi od uwodnionych form tlenku aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O i/lub AlO(OH) oraz refleksu od tlenku typu Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>). Refleksy od tlenku Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> są najlepiej widoczne na dyfraktogramach wykonanych przy kątach padania promieniowania  $\alpha$  w zakresie 9÷13°. Na dyfraktogramach z powłok obrobionych cieplnie, w zakresie kątowym występowania tlenku Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> zrejestrowano dodatkowo bardzo szeroki refleks, typowy dla faz silnie zdyspersowanych. Średnia wielkość krystalitów Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub> wyznaczonych z szerokości połówkowej refleksu (po opisaniu ich krzywą pseudo-Voigta) wyniosła 1,5÷1,7nm (po starzeniu w temperaturze 80°C) i 2,5-2,6nm (przy starzeniu w temperaturze 120°C). Oszacowania średniej wielkości krystalitów tlenkowych dokonano dla pomiarów przy kącie padania promieniowania  $\alpha = 13^{\circ}$ .

# MODIFICATION AMORPHOUS ALLOY MEMBRANES Pd<sub>33</sub>Ni<sub>52</sub>Si<sub>15</sub> TO THE APPLICATION IN HYDROGEN DIFFUSION

# Wojciech Prochwicz<sup>1</sup>, Zdzisław M. Stępień<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Environmental Protection, <sup>2</sup>Institute of Physics, Jan Długosz University, Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland

Production, storage and delivery of high-purity hydrogen as a clean and efficient fuel is essential for development, especially for eco automotive engines. Palladium membranes and palladium-containing materials are high for the diffusion of hydrogen. The idea was to search for the optimum working conditions for the selective transport of hydrogen by a composite membrane using the new electric current stimulation. In particular, the attention was focused on that the diffusion and dissociation rates of

hydrogen should be increasing at low equilibrium hydrogen pressures [1]. Surface layer of the membrane has been modified with carbon nanotubes.

### References

[1] Y.Fukai, "The Metal-Hydrogen System, Springer Series in Materials Science 21", Springer-Verlag (2005).

## KRYSTALOGRAFICZNE ASPEKTY ROZWOJU TEKSTURY W WALCOWANEJ STALI SAF 2205 TYPU DUPLEX

## Janusz Ryś, Wiktoria Ratuszek i Małgorzata Witkowska

Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Przeprowadzone badania dotyczyły tworzenia się tekstury oraz zmian morfologii struktury dwufazowej w ferrytyczno-austenitycznej stali SAF 2205 typu duplex. Stal po wstępnej obróbce cieplno-plastycznej została poddana walcowaniu na zimno w dwóch wariantach odkształcenia, tzn. prostopadle ( $KW_Z^1 \perp KW_G$ ) i równolegle ( $KW_Z^2 \parallel KW_G$ ) do kierunku walcowania na gorąco (odpowiednio 1-szy i 2-gi wariant).

Badana stal posiadała wyjściową mikrostrukturę typu duplex z pasmami i obszarami austenitu wydłużonymi wzdłuż kierunku walcowania na gorąco (KW<sub>G</sub>) na tle osnowy ferrytycznej. Pasmowa morfologia obu składowych faz wynikała bezpośrednio z zastosowanej obróbki cieplno-mechanicznej, której pierwszy etap stanowiło walcowanie na gorąco. Skład fazowy stali, tzn. udziały objętościowe ferrytu ( $V_V^F = 60\%$ ) i austenitu ( $V_V^A = 40\%$ ), to rezultat przesycania z temperatury 1150°C.



Rys. 1 Porównanie morfologii ferrytu i austenitu dla obu wariantów walcowania po 70% deformacji.

Podczas walcowania na zimno zachodziło stopniowe zmniejszanie grubości pasm obu faz, w przypadku austenitu do około kilku mikrometrów. Pasma ferrytu stanowiącego osnowę ( $V_V^F = 60\%$ ) wykazywały ciągły charakter (Rys.1). Tworzenie się specyficznej pasmowej morfologii struktury dwufazowej wynika z równoczesnego odkształcenia plastycznego obu faz [1-3]. Działanie wybranych systemów poślizgu względnie bliźniakowania, symetrycznych względem kierunku walcowania (KW<sub>Z</sub>), zapewnia plastycznie zgodne odkształcenie pasm ferrytu i austenitu [2,3].

Analiza tekstur odkształcenia w badanej stali SAF 2205 wskazuje, że niezależnie od zastosowanego wariantu walcowania na zimno i wynikającej stąd orientacji wyjściowej, w austenicie następuje stopniowe tworzenie się końcowej tekstury odkształcenia typowej dla stopów o niskiej EBU (Rys.2b). W przypadku 2-ego wariantu walcowania ( $KW_Z^2 || KW_G$ ) tekstura bliska do tekstury typu stopu {110}<112> utworzona została już po około 30% odkształcenia i charakter tekstury nie ulegał zasadniczym zmianom jakościowym w trakcie dalszego odkształcenia. Z kolei dla 1-ego wariantu walcowania ( $KW_Z^1 \perp KW_G$ ) istotne zmiany orientacji zachodziły w szerokim zakresie odkształceń. Fakt, że austenit jest drugą fazą, której udział objętościowy jest znacznie mniejszy ( $V_V^A = 40\%$ ) i która podczas walcowania tworzy coraz cieńsze pasma w osnowie ferrytycznej, znacząco utrudnia rotacje sieci krystalicznej. Dlatego zmiany orientacji zachodzące w takich warunkach przebiegają

w bardzo szerokim zakresie odkształceń a intensywność utworzonej tekstury końcowej jest względnie mała. Jednak dodatek azotu do stali (0,19%N), który koncentruje się głównie w fazie austenitu (do ok. 0,4%N przy  $V_V^A = 40\%$ ) znacząco obniża wartość energii błędu ułożenia (EBU) i w rezultacie austenit uzyskuje teksturę walcowania bliską teksturze stopów o niskiej EBU [3].



**Rys. 2** Tekstury ferrytu (a) i austenitu (b) na przekrojach FRO  $\varphi_1=0^\circ$  i  $\varphi_2=0^\circ$  po obróbce wstępnej oraz po 30% i 70% deformacji dla obu wariantów walcowania.

W przypadku ferrytu końcowe tekstury różnią się istotnie od tych obserwowanych w jednofazowych stalach ferrytycznych. Obrót blachy o kąt 90° wokół kierunku KN, nie zmienił głównej składowej wyjściowej tekstury ferrytu, którą w obu przypadkach stanowiła orientacja skręcona sześcienna {001}<110> (Rys.2a). Po wstępnej obróbce cieplnoplastycznej ferryt wykazywał zatem bardzo specyficzny wyjściowy rozkład orientacji. Główna składowa tekstury ferrytu, orientacja {001}<110>, pozostała stabilna do wysokich stopni odkształcenia dla obu wariantów walcowania na zimno. Podobnie charakter rozmycia tekstury, wyraźnie różny dla obu wariantów walcowania, pozostał zasadniczo niezmieniony w szerokim zakresie deformacji (Rys.2a). Po kolejnych stopniach odkształcenia obserwowano tylko niewielkie zmiany orientacji w ramach ograniczonych włókien  $\alpha_1$  i  $\epsilon$ . Jedyne zmiany tekstury ferrytu podczas walcowania na zimno dotyczyły słabszych składowych pochodzących z rozmycia tekstury. Charakterystyczną cechą tworzenia się tekstury odkształcenia ferrytu dla obu wariantów walcowania był niemal całkowity brak włókna  $\gamma$ , zwłaszcza w przypadku 1-ego wariantu, tzn.  $KW_Z^1 \perp KW_G$  [2,3].

Przeprowadzone badania wskazują, że pasmowa morfologia dwufazowej struktury ferrytu i austenitu jak również wyjściowe tekstury obu składowych faz po wstępnej obróbce cieplno-plastycznej wywierają istotny wpływ na tworzenie się końcowych tekstur odkształcenia podczas walcowania na zimno stali SAF 2205 [1-3]. *Praca finansowana przez KBN w ramach projektu nr 10.10.110.720.* 

#### Literatura

- [1] J. Keichel, J. Foct, G. Gottstein, ISIJ International, 43, 1781-1787 (2003).
- [2] J. Ryś, W. Ratuszek, M. Witkowska, Solid State Phenomena, 130, 57-62 (2007).
- [3] J. Ryś, M. Witkowska, Arch. of Metallurgy and Materials, 53, 221-228 (2008).

# X-RAY STUDIES OF 1,3,5-TRIMETHYLBENZENE C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> AT 293 K

## Henryk Drozdowski, Tomasz Hałas, Zdzisław Błaszczak

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

An angular distribution of *X*-ray radiation scattered in liquid 1,3,5-trimethylbenzene (mesitylene)  $C_6H_3-(CH_3)_3$  was measured. The electron-density radial-distribution function (*EDRDF*) was calculated. Structural parameters, the mean distances between the neighbouring molecules as well as the coordination numbers were found.

The *EDRDF* was calculated according to Warren–Krutter–Morningstar method [1] and some intra– and intermolecular distances in liquid 1,3,5–trimethylbenzene were determined (Fig. 1). The use of short-wave radiation  $MoK_{\alpha}$  enabled determination of the shortest interatomic and intermolecular distances of the liquid studied (Fig. 1).



Fig. 1. The electron–density radial–distribution function  $4\pi r^2 \sum_{j,k}^{n} \overline{K}_j \left[ \rho_k(r) - \rho_0 \right]$ for liquid 1,3,5–trimethylbenzene

From the chemical structure of the molecules, the bond lengths within its and van der Waals radii of its atoms and functional groups, the model of molecule can be constructed [2] (Fig. 2).



Fig. 2. A model of 1,3,5-trimethylbenzene  $C_6H_3$ -( $CH_3$ )<sub>3</sub> molecule structure (a). The methyl group –  $CH_3$  shows the  $C_{3V}$  symmetry (b)

The structure of liquid 1,3,5-trimethylbenzene is determined by the presence of the benzene ring (Fig. 3).



Fig. 3. The benzene ring of the 1,3,5-trimethylbenzene C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> molecule

#### References

- [1] H. Drozdowski, Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej, Wydawnictwo Nukowe UAM, Poznań 2001.
- [2] A.I. Kitaigorodsky, P.M. Zorky, B.K. Belsky, *Strojenie organiczeskowo wieszczestwa*, Izdatielstwo "Nauka", Moskwa 1976.
- [3] H. Drozdowski, *Modele cieczy a rentgenowska analiza strukturalna*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Poznań 2004.

# A RELATION BETWEEN X–RAY DIFFRACTION BASED LIQUID CYCLOHEXYLAMINE C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>–NH<sub>2</sub> STRUCTURE AND PACKING COEFFICIENT

## Henryk Drozdowski, Krzysztof Nowakowski, Zdzisław Błaszczak

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

The structure of cyclohexylamine  $C_6H_{11}$ –NH<sub>2</sub> at 293 *K* was investigated using the *X*–ray diffraction method. The observable range of scattering angles was 3°–60°. The physical sense of the molecular parking coefficient and its role in solving the nearrange ordering in liquid cyclohexylamine is explained. The packing coefficient *k* was assumed to be a criterion of correctness of the structural model of cyclohexylamine based on experimental results. This coefficient was estimated from the specific volumes of molecules  $V_0$ , volumes of elementary pseudocells *V* and the number of molecules comparised into these pseudocells [1].

Experimental function I(S) was determined by X-ray scattering from a liquid sample. The radial distribution function of electron density was calculated according to Warren–Morningstar–Krutter [2]. From the position of the main maximum in the radiation intensity distribution the mean of the least intermolecular distance was calculated. The mean distances between the neighbouring molecules and packing coefficient of liquid cyclohexylamine were found.

The study of the structure of cyclohexylamine is a continuation of earlier works on methylcyclohexylamine in the liquid phase [3,4].

The most important results of the paper are listed below:

- New experimental data on the structure of cyclohexylamine at 293 K.
- New information on mutual arrangement, orientation and packing coefficient of the molecules studied (Fig. 1).
- Proposition of models of intermolecular binary radial correlations in the antiparallel orientation of dipole moments in the liquid cyclohexylamine (Fig. 2).
- The presence of short-range ordering reaching about 20 Å has been proved.

The packing coefficient of molecules in liquid cyclohexylamine is equal 0.60. This value falls within the range of k values acceptable for the liquid phase substances. These results are also consistent with the values presumed in the conformational structure investigation of cyclohexylamine performed by empirical and semi-empirical MO-LCAO calculations [5].



Fig. 1. A model of cyclohexylamine molecule structure  $C_6H_{11}$ – $NH_2$ ( $d = 0.780 \text{ g/cm}^3$ ; M = 84.15 g/mol;  $V_0 = 114.5 \text{ Å}^3$ )



Fig. 2. Model of probable conformation of molecules in liquid cyclohexylamine. The arrangement of molecules corresponding to the maxima in the electrondensity radial-distribution function (*EDRDF*)

### References

- [1] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 40 (4), 421-434 (2002).
- [2] H. Ohno, K. Igarashi, N. Umesaki, K.Furukawa, *X-Ray Diffraction Analysis of Ionic Liquids*, Trans Tech Publication, Switzerland–Germany–UK–USA 1994.
- [3] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Acta Phys. Pol. A, 114 (2), 383-389 (2008).
- [4] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Synchr. Rad. Nat. Sc., 6 (1-2), 34-36 (2007).
- [5] M.P. Allen and D.J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Clarendon Press, Oxford 1999.

# MOLECULAR ORDERING IN LIQUID NITROMETHANE CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>

Henryk Drozdowski, Zdzisław Błaszczak, Maria Horst

Adam Mickiewicz University, Faculty of Physics, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland, e-mail:riemann@amu.edu.pl;mariahorst@o2.pl

X-ray diffraction study of liquid nitromethane CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> is based on the Fourier analysis of reduced intensity *i*(*S*) function (Fig. 1).



Fig. 1. The experimental structure function S i(S) (continuous line); the molecular structure function  $S i_m(S)$  (dotted line); the distinct structure function  $S i_d(S)$  (broken line)

The function *i*(*S*) is defined [1] as:

$$i(S) = \left[ I_{eu}(S) / N - \sum_{uc} f_j^2(S) \right] / g^2(S),$$
(1)

where  $I_{eu}(S)/N$  is the experimentally observed total coherent intensity of scattered radiation per one structural unit, g(S) is a sharpening factor,  $\sum f^2(S)$  denotes the theoretical independent scattering on atoms of one structural unit.

The function *i*(*S*) is the sum [2]:

$$i(S) = i_m(S) + i_d(S),$$
 (2)

where  $i_m(S)$  is the molecular structure function describing the scattering by a single molecule and  $i_d(S)$  is the distinct structure function providing the information about intermolecular correlations from the experimental data.

X-ray diffraction investigation of liquid nitromethane was performed at 293 K. Experimental distributions of scattered X-radiation intensity were compared with theoretical results (Fig. 1) predicted for a proposed model of nitromethane molecule.

A simple model of short-range arrangement of the molecules in liquid nitromethane was proposed, Fig. 2. This model is judged to be correct if the whole experimental curve shows a good arrangement with the model curve with respect both to the position and to the surface area of the maxima obtained.

The packing coefficient of molecules [3] in liquid nitromethane is equal 52%.



Fig. 2. The model of probable conformation of molecules in liquid nitromethane CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> ( $V = 46.4 \text{ Å}^3$ )

#### References

- [1] H. Drozdowski, Chem. Phys. Letters, 351 (1-2), 53-60 (2002).
- [2] A.H. Narten, J. Chem. Phys., 70, 299 (1979).
- [3] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 40 (4), 421–434 (2002).

# X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATION OF THE CRYSTALLINE AND LIQUID PARA-CHLOROANISOLE

## Henryk Drozdowski, Anna Romaniuk

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

The measurements of liquid *para*-chloroanisole were made at 293 *K*. The *X*-ray experiment was performed with the Difractometer TuR-M62 with molybdenum radiation ( $MoK_{\alpha} = 0,71069 \text{ Å}$ ) and graphite monochromator on the diffracted beam in a range 2  $\Theta$  of 6° -120° by the step-scanning method with a step of 0,2° and counting time of 15 secondes [1].

The compounds to be studied of 99% purity were purchased from Koch–Light Laboratories Ltd (England).

The angular intensity distribution of X-ray radiation (Fig. 1) was normalized by bringing to electron units [1] by the digital computer method applying a special programme [2]. The function I(S) was normalized by the "oscillation method" and by the "area method" (Fig. 1), *i.e.* the oscillation of the experimental function was compared with that of the theoretical function or the area under the experimental function were compared to those under the theoretical one. In both cases the normalization was performed for high Bragg angles of scattering,  $\Theta$ .



Fig. 1. The normalized, experimental curve of angular distribution of X-ray scattered intensity in liquid *para*-chloroanisole and the model of chloroanisole molecule

The calculated mean, most often occurring, smallest mutual distances between molecules of liquid *para*-chloroanisole are:  $r_1 = 7,15$  Å,  $r_2 = 6,66$  Å,  $r_3 = 8,23$  Å (Fig. 2). The shortest intermolecular distance  $Cl \cdots Cl$  is also determined as being of 7,15 Å.

Local, most probable manners of packing and mutual orientations of molecules within the space of the first coordination sphere are discussed.



Fig. 2. The model of probable conformation of molecules in para-chloroanisole

The proposed experimental procedure and methods of data processing and interpretation can be used in investigation of other molecular liquids [3].

### References

- [1] H. Drozdowski, Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej, Wydawnictwo Nukowe UAM, Poznań 2001.
- [2] A.W. Renninger, R. Kaplow, *Computer Programs for Radial Distribution Analysis of X-Rays*, Cambridge, MA: Massachusetts Institute of Technology 1997.
- [3] H. Drozdowski, A. Mansfeld, Phys. Chem. Liq., 46 (3), 255-262 (2008).

# STRUCTURAL PROPERTIES OF GAMnSb GRANULAR FILMS GROWN ON GaAs(111)A SURFACES

# <u>J. Bak-Misiuk<sup>1</sup></u>, P. Romanowski<sup>1</sup>, E. Dynowska<sup>1</sup>, T. Wojciechowski<sup>1</sup>, J. Sadowski<sup>1,2</sup>, J.Z. Domagała<sup>1</sup>, W. Caliebe<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, PAS, Al. Lotników 32/46, PL-02668, Warsaw, Poland <sup>2</sup>Lund University, MAX-Lab, Lund SE-22100, Sweden <sup>3</sup>Hasylab at DESY, Notkerstr. 85, D-22603 Hamburg, Germany

Granular semiconducting films consisiting of ferromagnetic clusters embedded in a semiconductor matrix seem to be very promising for spintronic applications. In order to obtain materials with desired magnetic properties, it is reasonable to start with inclusions with the Curie temperature above the room one. Currently, a number of groups are studding the MBE grown granular GaAs:MnAs materials containing MnAs nanoclusters (e.g [1]). One of the other candidate materials is MnSb. It was shown that high temperature growth (790 K) of GaMnSb/GaAs (001) induces the formation of MnSb, whereas low temperature growth reduced the formation of MnSb clusters [2].

In this work, we report the structural properties of  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  (x=0.01, 0.06, 0.08) grown on (111)A-oriented GaAs by MBE method. Temperature of substrate during layer growth was maintained at 770 K. The structure of layers was investigated by X-ray diffraction methods. To determine the crystallographic orientation and composition of the clusters, the  $2\theta/\omega$  scans were performed using synchrotron radiation. Information on the layer defect structure was obtained from high resolution X-ray diffraction measurements. The X-ray laboratory source using Cu K $\alpha_1$  radiation was applied. The morphology of the Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Sb/GaAs samples was determined by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM).

Basing on X-ray diffraction and SEM studies, it was shown that high temperature growth of GaMnSb on the GaAs(111)A surface induced the formation of hexagonal Mn(GaSb) clusters of 200-600 nm dimensions, embedded into the GaSb matrix. The observed clusters are formed not only on the layer surface but also inside of the GaSb matrix. The lattice parameter of the fully relaxed GaSb layer equals to  $0.6096\pm10^{-4}$  nm and is the same as that of pure GaSb. From these results we can claim that almost all Mn atoms are contained within the Mn(Ga)Sb clusters so they do not influence the lattice parameter of the GaSb matrix. The fully relaxed GaSb matrix exhibited mosaic structure. The mosaic structure can arise from the hexagonal array of dislocations reported for GaSb/GaAs [3].

This work was partially supported by national grant of Polish Ministry of Science and High Education, N202-052-32/1189 as wel as by the European Union within European Regional Development Fund, through the grant Innovative Economy (POIG.01.01.02-00-008/08) and by the Foundation for Polish Science through the subsidy 12/2007.

#### References

- [1] M. Moreno, V. Kaganer, B. Jenichen, L.A. Trampert, L. Daweritz, K.H Ploog, Phys. Rev. B 72 (2005) 115206-1-8
- [2] Hiro Akinada, Masaki Mizuguchi, Takashi Manago, Toshhikoi Sato, Hiromi Kuramochi, Kanta Ono, Hironori Ofuchi, Masabaru Oshima, *Physica E* (2001) 391

<sup>[3]</sup> A.Yu. Babkevich, R.A. Cowley, N.J.Mason, P.A, Shields, T. Stadelman, S.Brown, D Mannix, D. Paul, J.Appl. Phys. 96 (2004) 3012

# INFLUENCE OF HEAT TREATMENT OF C078Si9B13 METALLIC GLASSON THE MAGNETIC AND ELECTRICAL PROPERTIES

E. Jakubczyk<sup>1</sup>, Z. Krajczyk<sup>2</sup>, M. Jakubczyk<sup>3</sup>, Z.Stępień<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland

<sup>2</sup> W. Trzebiatowski-Institute of Low Temperature and Structure Research,

Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-950 Wrocław, Poland <sup>3</sup> Institute of Chemistry and Environmental Protection, Jan Długosz University,

Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland

The influence of structural changes in the transformation process of Co<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> metallic glass from the as-received amorphous state to the stable polycrystalline one was investigated. The structural changes were investigated by the X-ray diffraction for samples annealed at different temperatures (573 K-823 K) at the constant time 4h as well as for the samples annealed isothermally (648 K) during different time intervals  $(10^4 \text{s} - 2 \cdot 10^4 \text{s})$ . It was proved that the crystallization has two main stages which differ themselves with the type of the reaction: primary (648 K) and eutectic (773 K). After the first stage the metallic phase  $\varepsilon$ -Co(Si) is created and after the second stage phase  $\alpha$ -Co(Si) and boron phases (Co,Si)<sub>2</sub>B and (Co,Si)<sub>3</sub>B. Due to the transmission electron microscopy (TEM), it was stated that after the first and second stages the crystallites posses the needle and layer morphology, respectively. The investigation by the high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) proved the existence of the rest of the amorphous phase after the second stage of the crystallization (micrograph). Both stages are accompanied by big changes of magnetic and electrical properties. The creation of the crystalline phases is related to a big decrease of Hall and electrical resistivities, and a decrease of the magnetization saturation, remanence, however, the coercivity increases. The coercivity increase agrees with Herzer diagram and it is caused by the characteristic morphology of the created crystallites.



Micrograph of of  $Co_{78}Si_9B_{13}$  metallic glass after annealing at 823 K during 4 h.

# DYFRAKTOMETRYCZNE BADANIA REZYSTANCYJNYCH CZUJNIKÓW GAZOWYCH NA PRZYKŁADZIE BaSnO<sub>3</sub>

## <u>Joanna Bojarska<sup>a</sup></u>, Waldemar Maniukiewicz<sup>a</sup>, Magdalena Wróbel-Jędrzejewska<sup>b</sup>, Ireneusz Kocemba<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

Cynian baru może służyć do budowy rezystancyjnych czujników gazowych, znajdujących zastosowanie do wykrywania i oznaczania stężenia gazów toksycznych i palnych. Ich główną wadą jest wysoka temperatura pracy, a co za tym idzie mniejsza czułość i stabilność [1, 2]. Rozwiązaniem mogłoby być modyfikowanie powierzchni BaSnO<sub>3</sub> poprzez domieszkowanie tlenkami (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) lub metalami (Pt lub Pd).

W Politechnice Łódzkiej prowadzone są badania nad syntezą, strukturą i właściwościami cynianu baru domieszkowanego różnymi metalami i tlenkami. Wcześniej prezentowaliśmy wyniki badań układów Pt – BaSnO<sub>3</sub> oraz Pd – BaSnO<sub>3</sub>.

Mieszane tlenki o strukturze perowskitu mogą być potencjalnymi katalizatorami w procesach utlenienia. Atmosfera redukująca doprowadza do deficytu tlenu uaktywniając go w sieci krystalicznej BaSnO<sub>3</sub>. Na wskutek tej aktywacji prawdopodobnie powstają defekty punktowe (wakancje), które zniekształcają sieć krystaliczną.

Powierzchnia nośnika - BaSnO<sub>3</sub> ma charakter zredukowany, wskutek czego występują silne oddziaływania naniesionego metalu - zarówno platyny jak i palladu z BaSnO<sub>3</sub>. Interesującym okazał się fakt, iż w strukturę BaSnO<sub>3</sub> wbudowuje się pallad, poprzez częściowe zastąpienie cyny co powoduje zmniejszenie dyspersji metalu szlachetnego na powierzchni.

W roku bieżącym przedstawimy wyniki dyfaktometrycznych analiz struktury samego nośnika BaSnO<sub>3</sub> poddanego obróbce cieplnej.

Celem naszych badań była szczegółowa charakterystyka BaSnO<sub>3</sub>, określenie wpływu temperatury na strukturę perowskitu, kontrola reakcji zachodzących na powierzchni nośnika w wysokich temperaturach a także porównanie z wynikami otrzymanymi dla układów BaSnO<sub>3</sub> domieszkowanymi platyną i palladem.

Badania prowadziliśmy w identycznych warunkach, jak w przypadku struktur domieszkowanych metalami, czyli w trakcie kalcynacji i w atmosferze redukującej (5 % wodorów w powietrzu) w zakresie temperatur 25-850°C.

Pomiary wykonaliśmy przy zastosowaniu dyfraktometru polikrystalicznego X`PERT PRO oraz komory reakcyjnej XRK 900 (Anton Paar).

### Literatura

[1] M. Fleischer, H. Meixner; Sensors and Actuators, 43 (1997) 1-10.

[2] B. Kucharczyk, W. Tylus; Catalisys Today, 90 (2004) 121-126.

# RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA NOŚNIKOWYCH KATALIZATORÓW ŻELAZOWO-KOBALTOWYCH Fe-Co/SiO

## <u>Joanna Bojarska</u><sup>a</sup>, Waldemar Maniukiewicz<sup>a</sup>, Paulina Kwintal<sup>b</sup>, Wojciech Kazimierz Jóźwiak<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

Synteza Fischera-Tropscha (FTS) to reakcja katalityczna, podczas której z mieszaniny tlenku węgla i wodoru (gaz syntezowy) powstaje mieszanina węglowodorów parafinowych oraz olefin a także alkohole, aldehydy i ketony. Skład produktów zależy od składu gazu syntezowego, zastosowanego katalizatora oraz parametrów procesu.

Spośród katalizatorów FTS, takich jak: ruten, nikiel, żelazo oraz kobalt, jedynie katalizatory oparte na tlenkach kobaltu i żelaza są wykorzystywane w przemyśle ze względów ekonomicznych i technologicznych [1, 2]. Zaobserwowano, że zastosowanie tych dwóch katalizatorów jednocześnie charakteryzuje się większą aktywnością i selektywnością w reakcji FT niż gdy są one stosowane oddzielnie [3].

Bimetaliczne katalizatory 34%Fe-51%Co/15%SiO<sub>2</sub>, będące przedmiotem badań, zostały otrzymane metodą mokrej impregnacji oraz współstrącania przez osadzanie. Rentgenowska analiza fazowa ujawniła wyraźny wpływ metody preparatyki na skład fazowy katalizatora. Katalizatory współstrącane mają charakter raczej amorficzny, natomiast impregnowane - krystaliczny. Główny skład katalizatorów współstrącanych stanowią krzemiany kobaltu, które ulegają redukcji w wysokich temperaturach (ok. 800°C) [4].

Ponadto przeprowadziliśmy badania *in situ* w celu określenia wpływu warunków kalcynacji oraz temperatury redukcji na skład fazowy katalizatorów.

Pomiary rentgenograficzne wykonaliśmy przy zastosowaniu dyfraktometru polikrystalicznego X`PERT PRO oraz komory reakcyjnej XRK 900 (Anton Paar) w zakresie 25-800°C

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (Projekt badawczy Nr PBZ-MEiN-2/2/2006)

#### Literatura

- [1] G.P. Van der Laan, A.A. Beenackers, Catal. Rev.-Sci. Eng., 255 (1999) 41.
- [2] M. Luo, B.H. Davis, Appl. Catal. A: Gen., 246 (2003) 171.
- [3] Y. Bi, A.K. Dalai, J. Chem. Eng., 81 (2003) 230.
- [4] P. Kwintal, J. Bojarska, W.K. Jóźwiak, "Hydrogen reduction of Fe-Co/SiO", "Pol. J. Chem.", 2009, przyjęte do druku.

# WYSOKOCIŚNIENIOWA KRYSTALIZACJA SIARKI Z ROZTWORÓW

## Magdalena Mansfeld i Andrzej Katrusiak

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

Siarka to pierwiastek występujący w kilku odmianach polimorficznych. W warunkach normalnych siarka krystalizuje w układzie rombowym, w grupie przestrzennej *Fddd*, a = 10.4646(1) Å, b = 12.8660(1) Å, c = 24.4860(3) Å [1].

Badania wysokociśnieniowe [2] doprowadziły do utworzenia dwóch kryształów siarki z roztworu disiarczku węgla, w ciśnieniach 0.4 i 0.7 GPa. Stwierdzono, że obie należą do układu rombowego, o grupie przestrzennej F*ddd*.

Podczas krystalizacji siarki z etanolu w ciśnieniu 3.0 GPa i temperaturze 296 K otrzymano kryształ etanolu o grupie przestrzennej  $P2_1/c$ , układu jednoskośnego  $(a = 7.695(11) \text{ Å}, b = 4.788(4) \text{ Å}, c = 7.317(7) \text{ Å}, \beta = 114.89(6)$ ). Pomiar ten dał bardziej dokładne wyniki.

Wykonane badania oraz zebrane dane literaturowe [3,4,5] pozwoliły wyznaczyć bardziej dokładny diagram fazowy, ilustrujący różnorodność polimorficzną siarki.

Obliczono, także rozmieszczenie potencjału elektrostatycznego na powierzchni pierścienia  $S_8$  siarki i podjęto próbę wyjaśnienia znaczenia tego rozkładu dla oddziaływań międzycząsteczkowych w krysztale rombowym. Ze wstępnej analizy rozkładu potencjału elektrostatycznego na powierzchni i kierunków najbliższych oddziaływań można stwierdzić, że cząsteczki stykają się głównie różnoimiennymi obszarami.

#### Literatura

- Rettig S.J.; Trotter J.: Refinement of the Structure of Orthorhombic Sulfur, α-S<sub>8</sub>. Acta Cryst. C43 (1987) 2260-2262
- [2] Merrill L.; Bassett W. A.; Miniature diamond anvil pressure cell for single x-ray diffraction studies. *Rev. Sci. Instrum.* 45 (1974) 290-294
- [3] Crichton W.A.; Vaughan G. B. M.; Mezouar M.: In situ solution of helical sulphur at 3 GPa and 400°C. *Zeitschrift für Kristallographie* 216 (2001) 417-419
- [4] Degtyareva O.; Gregoryanz E.; Somayazulu M.; Dera P.; Mao Ho Kwang; Hemley R. J.: Novel chain structures in group VI elements. *Nature Materials* 4 (2005) 152-155
- [5] Crapanzano L.; Crichton W. A.; Monaco G.; Bellissent R.; Mezouar M.: Alternating sequence of the ring and chain structures in sulphur at high pressure and temperature. *Naure Mater.* 4 (2005) 550-552

# ROZWÓJ TEKSTURY W SPŁASZCZANYCH DRUTACH ZE STALI AUSTENITYCZNEJ AISI 302

## Joanna Kowalska, Wiktoria Ratuszek, Krzysztof Chruściel

Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Przeróbka plastyczna ma na celu otrzymanie materiału o odpowiednim kształcie poprzez np. walcowanie, tłoczenie, ciągnienie czy spłaszczanie. Spłaszczane druty są szeroko stosowane na brzeszczoty pił, sprężyny, pierścienie tłokowe. Są one produkowane w procesie walcowania spłaszczającego. W tym procesie drut o przekroju kołowym jest walcowany na zimno w jednym lub kilku przepustach do osiągnięcia żądanej grubości w stosunku do szerokości. Aby wytwarzać spłaszczane druty o jednorodnych mechanicznych, fizycznych i metalurgicznych właściwościach bardzo ważne jest optymalne zaprojektowanie procesu spłaszczania drutu. Okrągły drut podczas spłaszczania nie jest odkształcany w płaskim stanie naprężenia, ponieważ występuje poszerzenie. Niewłaściwy przebieg procesu może prowadzić do niepożądanego poszerzenia podczas walcowania. Duży wpływ odgrywa rodzaj materiału, współczynnik tarcia, szybkość walcowania, charakter narzędzia. Na własności gotowego wyrobu wpływ będą miały zjawiska zachodzące w materiale. W stalach austenitycznych podczas odkształcenia na zimno może zachodzić przemiana martenzytyczna indukowana odkształceniem i tworzy się tekstura, która wpływa na własności (anizotropia własności - moduł Younga).

Przedmiotem badań był spłaszczany drut ze stali AISI 302 o składzie chemicznym zamieszczonym w tabeli 1.

Skład chemiczny [% masowe]								
C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	Р	S	Fe
0.094	17.62	7.75	0.89	0.7	0.42	0.026	0.003	Bal.

Tabela 1. Skład chemiczny stali AISI 302

Drut o średnicy  $\phi$ =2.98 mm otrzymany w procesie ciągnienia na zimno wyżarzano w temperaturze 1050°C i następnie wielostopniowo walcowano na zimno według schematu przedstawionego na rysunku 1. Stal po odkształceniu 71.81% (h=0.84 mm) wyżarzano w temperaturze 500, 550, 650, 750°C przez 1 godzinę.



Rys. 1. Schemat przedstawiający proces walcowania drutu.

Na podstawie przeprowadzonej dyfrakcyjnej analizy składu fazowego stwierdzono, że odkształcenie plastyczne na zimno indukuje przemianę martenzytyczna  $\gamma \rightarrow \alpha'$ (rys.2a). Następne wyżarzanie prowadzi do zachodzenia przemiany odwrotnej  $\alpha' \rightarrow \gamma$ . Podczas wyżarzania przemiana odwrotna  $\alpha' \rightarrow \gamma$  nie zachodzi jednak do końca (rys. 2b). W stanie wyjściowym przed walcowaniem drut posiadał czysto austenityczną strukturę. Podczas walcowania zachodziła przemiana fazowa i miał miejsce rozwój tekstury zarówno austenitu jak i martenzytu. Tekstura austenitu była słaba, posiadała włóknisty charakter <111>+<100>. W wyniku spłaszczania drutu o wyjściowej teksturze włóknistej otrzymano taśmę o nietypowej teksturze walcowania: {110}<111> różniącą się od tekstury walcowania stopu: {110}<112> występującą w metalach o strukturze regularnej ściennie centrowanej. W teksturze martenzytu występowały orientacje charakterystyczne dla tekstury odkształcenia ferrytu. Po wyżarzaniu w temperaturze 500 i 550°C obserwowano wzrost wartości FRO dla poszczególnych orientacji austenitu i martenzytu co związane było z zachodzącymi procesami zdrowienia.Wyżarzanie przy temperaturze 650 i 750°C prowadziło do spadku wartości FRO dla martenzytu co tłumaczy się zachodzeniem przemiany odwrotnej  $\alpha' \rightarrow \gamma$ . Znaczny spadek wartości FRO dla austenitu stali wyżarzanej przy temperaturze 750°C jest efektem zachodzącego procesu rekrystalizacji. Zależności krystalograficzne pomiędzy martenzytem i austenitem najlepiej opisuje relacja Kurdjumowa-Sachsa (K-S)  $\{111\}\gamma || \{110\}\alpha i < 110 > \gamma || < 111 > \alpha (rys.3).$ 



Rys. 2. Dyfraktogramy spłaszczanego na zimno drutu ze stali AISI302 po różnych stopniach odkształcenia -  $\lambda_{Co}$ =1.79Å (a) oraz dyfraktogramy drutu po odkształceniu 71.81% i wyżarzaniu w różnych temperaturach  $\lambda_{Cu}$ =1.54Å (b).



Rys. 3. Funkcje rozkładu orientacji (FRO) dla austeniu i martenzytu po odkształceniu 71.81%, po transformacji K-S martenzytu oraz po wyżarzaniu.

Praca finansowana w ramach badań statutowych KBN nr 11.11.110.712

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF BaHfO<sub>3</sub>:Ce

# <u>Aleksandra Grezer</u><sup>1</sup>, Eugeniusz Zych<sup>1</sup>, Leszek Kępiński<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Wroclaw, Faculty of Chemistry 14 F .Joliot-Curie Street, 50-383 Wroclaw <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS 2 Okólna Street, 50-422 Wrocław

High density (8,5 g/cm<sup>3</sup>) and high effective atomic number ( $Z_{eff}$ =64,58) makes BaHfO<sub>3</sub>, having perovskite cubic structure, an attractive material for new X-ray phosphors. Barium hafnate transparent ceramics activated with Ce<sup>3+</sup> ions were found to be very efficient scintillators with fast decaying luminescence due to the allowed  $5d\rightarrow 4f$  transition of the dopant. The ceramics are usually prepared by hot-pressing technique from powders made with solid-state reaction [1]. We decided to try to convert powders of Ce-doped BaHfO<sub>3</sub> into ceramics using vacuum sintering, which is a cheaper technology. The starting powders of the barium hafnate containing 0,5% of cerium were prepared using Pechini method.

Figure 1a shows the diffraction patterns of BaHfO<sub>3</sub>:Ce calcined at different temperatures. Above  $1000^{\circ}$ C the powders are crystallographically pure, but at lower temperatures an additional line matching BaCO<sub>3</sub> is seen. It turned out that even powders prepared at low temperatures have complex morphology and consist of single crystals with high variety of sizes and rather agglomerated. Yet, significant fraction of crystallites have sizes in nano-range, as Figure 1b presents.

Spectroscopic measurements proved that  $Ce^{3+}$  luminescence cannot be observed unless the materials are treated at high temperatures-roughly above 1500°C. This suggests that  $Ce^{3+}$  entered the BaHfO<sub>3</sub> host lattice with some difficulty and high temperature is needed to effectively stimulate diffusion of  $Ce^{3+}$  into the host lattice.



Figure 1. XRD patterns of BaHfO<sub>3</sub>:Ce made at various temperatures (a),\* indicates diffraction line of BaCO<sub>3</sub>. TEM images and SAED patterns of BaHfO<sub>3</sub>:Ce powders prepared at 700°C with Pechini process (b).

#### References

 E.V. van Loef, W.M. Higgins, J. Glodo, C. Brecher, A. Lempicki, V. Venkataramani, W.W. Moses, S.E. Derenzo, K.S. Shah, IEEE T. Nucl. Sci. 2007, 54, 741-743.

## STRUCTURAL ANALYSIS OF DERIVATIVES OF COUMARIN

## <u>Aleksandra Drzewiecka<sup>1</sup></u>, Anna E. Kozioł<sup>1</sup>, Marta Struga<sup>2</sup>, Jerzy Kossakowski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Crystallography, UMCS, 20-031 Lublin, Poland <sup>2</sup>Department of Medical Chemistry, Medical University, 02-007 Warsaw, Poland

The crystal structure of compounds **1** and **2** was determined. **1** crystallize in the orthorhombic space group  $Pna2_1$  with the unit cell parameters a = 9.618(2) Å, b = 8.431(2) Å, c = 13.938(3) Å. The coumarin ring system is planar with the acetyl group essentially perpendicular to it. The methoxy group is coplanar to the aromatic fragment. **2** crystallize in the triclinic space group P-1 with a = 8.185(2) Å, b = 9.423(2) Å, c = 10.200(2) Å,  $\alpha = 67.09(3)^\circ$ ,  $\beta = 87.41(3)^\circ$ ,  $\gamma = 76.77(3)^\circ$ . One of the methoxy groups is coplanar to the coumarin ring whereas the second one is perpendicular. The relative orientation of the substituent at C8 is described by the torsion angle being 71.49°. The crystal structure of both compounds is stabilized by a numerous weak intermolecular C-H...O interactions.



The solid-state structure of **1** and **2** obtained from an X-ray crystallography was compared with data obtained from theoretical calculation in the gas phase. The calculations have been afforded by B3LYP method with the basis set 6-31G\*. The calculated molecular structures of analyzed compounds were in good agreement with those observed in the crystal. It was not surprising as the crystal structure is stabilized by weak intermolecular contacts.

This observation allow us to study geometry of two other compounds (3,4) using quantum chemical methods. At the same level of theory the conformational analysis was done for all molecules. Thus, the Total Energy Surfaces (TES) were calculated for the rotation of different substituents. Several conformers have been obtained. The studies of the geometry of different conformers and its comparison with molecular structure of 1 and 2 from solid phase will be presented.

# ANALITYCZNA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA W BADANIU METEORYTU NWA 4967

## Marian Szurgot\*, Krzysztof Polański\*\* i Janusz W. Kosiński\*\*\*

\*Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl \*\*Katedra Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu Łódzkiego, Pomorska 149/153, 90 236 Łódź, kpolanski@mvii.uni.lodz.pl \*\*\*ul. Pułaskiego 19, 07-202 Wyszków, meteoryty@vp.pl

Badania składu pierwiastkowego, izotopowego i mineralnego meteorytów dostarczają informacji o procesach tworzenia i ewolucji materii Układu Słonecznego. Celem pracy było określenie składu pierwiastkowego i mineralnego oraz przeprowadzenie analizy chondr i ciasta skalnego meteorytu NWA 4967. NWA 4967 to nowy meteoryt, znaleziony w 2007 r w północno-zachodniej Afryce, w Algierii. Meteoryt został wstępnie sklasyfikowany jako chondryt węglisty CO3.2 [1].

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS produkcji Oxford Instruments, a do badań mikrostruktury mikroskopy optyczne Zeissa i skaningowy mikroskop elektronowy Tescan VEGA 5135. Badania przeprowadzono na okazie meteorytu w postaci wypolerowanej płytki (Rys. 1).



Rys. 1. Chondryt węglisty NWA 4967. (a) Widok meteorytu w świetle widzialnym, (b) obraz BSE meteorytu uzyskany pod mikroskopem elektronowym. Obrazy pokazują chondry i ciasto skalne. Wymiary płytki meteorytu NWA 4967: 2 mm x13 mmx 14 mm.

(a)

Analiza średniego składu meteorytu NWA 4967 z wykorzystaniem analitycznej mikroskopii elektronowej ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego chondrytu są: O (48 % wag.), Fe (19 %), Si (14 %) oraz Mg (12 %), które obejmują 93 % całego składu mineralnego NWA 4967. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym około 7 % są : Ca (1.5%), S (1.3), Cr (0.4%), Al (1.4%), Ni (1.1%) oraz C (około 1-2%). Ten skład pierwiastkowy i stosunki atomowe pierwiastków: Al./Si, Fe/Si, Ni/Si, Mg/Si, Ca/Si oraz Ca/Al są zbliżone do składu wcześniej badanych chondrytów węglistych grupy CO [2].

Ujawniono i zanalizowano typowe dla tej klasy meteorytów struktury - chondry (Rys.1,2,3). Stwierdzono, że rozmiary chondr określone ich średnicą wynoszą od 0.1 do

2 mm, a najczęściej występującymi są chondry małe 0.1-0.3 mm. Ujawniono różne teksturalne typy chondr, z których najczęściej występowały chondry oliwinowo-porfirowe (Rys 2a) i pasiaste-oliwinowe (Rys. 2b).

Oprócz oliwinów ((Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) i piroksenów ((Mg,Fe)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], stanowiących główny składnik chondr i ciasta skalnego, wykryto także inne minerały, m.in.: kamacyt (Fe,Ni) i troilit (FeS).W cieście skalnym stwierdzono obecność inkluzji wysokotemperaturowych (CAI) oraz ameboidalnych kryształów oliwinów.

Żyłki i globule troilitowe obecne w chondrycie NWA 4967 (Rys. 2a,3a) są dowodem ogrzania kolizyjnego i stopienia minerałów niskotemperaturowych tego meteorytu, wskutek przejścia fali uderzeniowej. Troilit (FeS) jest minerałem o niskiej temperaturze topnienia i łatwiej niż inne minerały ulega stopieniu.



Rys.2. Obrazy BSE chondr i otaczającego je ciasta skalnego w meteorycie NWA 4967 widziane pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Oliwiny i pirokseny są reprezentowane przez kolor szary, a troilit przez kolor bardzo-jasno-szary. Kolor ciemno-szary chondr i okruchów drobnokrystalicznej struktury ciasta skalnego świadczy o większej zawartości forsterytu w oliwinie, a kolor jasno-szary o większej zawartości fajalitu w oliwinie.



Rys.3. Obrazy ciasta skalnego i chondr w meteorycie NWA 4967. (a) Obraz BSE, (b) obraz Cameo.

Skład pierwiastkowy i skład mineralny ciasta skalnego i chondr, obecność chondr oraz globul troilitowych i żyłek potwierdzają pozaziemskie pochodzenie badanej skały, jej kolizyjne ogrzanie oraz przynależność do grupy chondrytów węglistych CO3.2.

#### Literatura

[1] T. Bunch, J. Wittke, M. Cimała, informacja prywatna 2009.

[2] R. Hutchison, Meteorites; a petrologic, chemical, and isotopic synthesis, Cambridge 2004.

# BADANIA METEORYTU KSIĘŻYCOWEGO DaG 400 ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII RAMANA

## Marian Szurgot\*, Izabela Tszydel\*\* i Marcin Kozanecki\*\*

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

Badania meteorytów księżycowych oraz próbek materii księżycowej pobranych podczas misji kosmicznych dostarczają cennych informacji o procesach tworzenia i ewolucji materii Księżyca. Meteoryt Dar al Gani 400 znaleziono w 1998 roku na pustyni w Libii. W ostatniej dekadzie meteoryt ten był przedmiotem wszechstronnych badań [1-3]. Ustalono, że jest on meteorytem księżycowym i pochodzi z terenów gór księżycowych. Nasze poprzednie badania składu pierwiastkowego i mineralnego tego achondrytu przeprowadzono wykorzystując analityczną mikroskopię elektronową [4]. Celem tej pracy było określenie składu mineralnego meteorytu DaG 400 przy pomocy mikrospektroskopii Ramana.

Do identyfikacji minerałów meteorytu zastosowano spektrometr Ramana T-64000 firmy Jobin-Yvon wyposażony w mikroskop konfokalny BX-40 Olympus. Badania przeprowadzono na okazie meteorytu o wymiarach około 3mm x 2mm (Rys. 1).



Rys. 1. Meteoryt księżycowy DaG 400. Ciemniejsze minerały to pirokseny, a jaśniejsze to plagioklazy.

Przykładowe widma Ramana minerałów wzbudzonch linią 514.5 nm lasera argonowego są prezentowane na Rys. 2, 3 i 4. Prezentowane widma ujawniają obecność: piroksenów jednoskośnych (Fe,Mg,Ca)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (klinopiroksenów), głównie pigeonitu (Rys. 1), skalenia wapniowego anortytu CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Rys.3b,4), skalenia sodowo-wapniowego plagioklazu NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> zawierającego znaczną ilość anortytu (Rys. 1, 2a), grafitu C (Rys. 1b, 4), withlockitu Ca<sub>9</sub>MgH(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> (Rys.4), ilmenitu FeTiO<sub>3</sub> (Rys. 4), spinelu Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Rys. 4) oraz oliwinów (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Rys.1b,4) i ortopiroksenów (Fe,Mg)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]. Identyfikacji minerałów meteorytu dokonano wykorzystując piki charakterystyczne obecnych w tym achondrycie składników krystalicznych. Zgodnie z przewidywaniami i naszymi wcześniejszymi ustaleniami dominują w tym achondrycie klinopirokseny, plagioklaz i anortyt.



Rys. 2. Widma Ramana ujawniające obecność: klinopiroksenu (Cpx), plagioklazu (PL), oliwinu (OL) oraz grafitu (Gr) w meteorycie DaG 400.



Rys.3. Widma Ramana ujawniające plagioklaz (PL) i anortyt (An).



Rys. 4. Widmo Ramana ujawniające obecność: anortytu (An), ilmenitu (IL), spinelu (Sp), piroksenu (Px), withlockitu (Wth), oliwinu (OL) oraz grafitu(Gr) w meteorycie DaG 400.

Mikrospektroskopia Ramana potwierdziła, że skład mineralny naszego okazu meteorytu księżycowego DaG 400 jest zbliżony do składu mineralnego wcześniej badanych próbek tego meteorytu innymi metodami analitycznymi [1-3], także używaną przez nas analityczną mikroskopią elektronową [4].

Wyrażamy Serdeczne Podziękowanie Panu mgr Tomaszowi Jakubowskiemu za ofiarowanie okazu meteorytu DaG 400 do badań.

#### Literatura

- [1] J. Zipfel i in., MAPS 33 (1998) A171, 61 Annual Meteoritical Society Meeting
- [2] M. Bukovanska i in., MAPS, **34** (1999) A21
- [3] A.S. Semenova i in., Lunar Planetary Science XXXI (2000) 1252.pdf
- [4] M. Szurgot, K. Polański, T. Jakubowski, 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2008, Streszczenia komunikatów, s. 264.
### BADANIA METEORYTU NWA 4435 ZA POMOCĄ MIKROSPEKTROSKOPII RAMANA

### Marian Szurgot<sup>\*</sup> i Izabela Tszydel<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

Spektroskopia Ramana jest jedną z ważniejszych, współczesnych metod identyfikacji minerałów. Celem naszej pracy było wykrycie, zidentyfikowanie i zanalizowanie minerałów obecnych w meteorycie NWA 4435 za pomocą mikrospektroskopii Ramana. Meteoryt NWA 4435 to chondryt węglisty CV3 znaleziony w lutym 2006 r w Maroku [1]. Badania meteorytu przeprowadzono wykorzystując spektrometr T-64000 firmy Jobin-Yvon wyposażony w mikroskop konfokalny BX-40 Olympus. Nasze wcześniejsze badania tego meteorytu za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej i fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej dotyczyły jego składu pierwiastkowego oraz składu mineralnego [2,3].



Rys. 1. Chondryt zwyczajny NWA 4435. (a) Wygląd meteorytu, (b) obraz minerałów w płytce cienkiej meteorytu. Obrazy pokazują chondry, ciasto skalne i inkluzje wysokotemperaturowe (CAI).

Przykładowe widma ramanowskie wzbudzone linią 514.5 nm lasera argonowego przez minerały obecne w różnych obszarach meteorytu są pokazane na Rys. 2, 3 i 4. Prezentowane widma ujawniają obecność krzemianów magnezu i żelaza: ortopiroksenów (Fe,Mg)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] i oliwinów (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Rys. 2, 3a), krzemianów magnezu, żelaza i wapnia: klinopiroksenów (Fe,Mg,Ca)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (Rys. 3b), skalenia sodowo-wapniowego plagioklazu NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, grafitu (Rys. 2, 3b), magnetytu (Rys. 4a), kalcytu (Rys. 3a, 4a), perowskitu (Rys. 4b) i prawdopodobnie nanodiamentu (Rys. 3b). Każdy minerał ma swoje piki charakterystyczne. Cechą charakterystyczną widm oliwinów jest występowanie dubletu 820 i 850 cm<sup>-1</sup>, a położenia pików tego dubletu zależą od zawartości forsterytu i fajalitu, co umożliwia określenie składu oliwinu [4]. Z położeń pików w widmie piroksenów można określić zawartość enstatytu, ferrosilitu i wollastonitu [5].



Rys. 2. Widma Ramana ujawniające obecność oliwinu, ortopiroksenu i grafitu w chondrycie NWA 4435. (a) Obszar chondry, (b) obszar ciasta skalnego. Piki 666 i 686 cm<sup>-1</sup> to charakterystyczny dublet ortopiroksenu (Opx), piki 816-820 i 843-851 cm<sup>-1</sup> to dublet oliwinu (OL), a piki 1348-1358 i 1600-1608 cm<sup>-1</sup> to pasma D i G grafitu (Gr).



Rys.3. Widma Ramana ujawniające: (a) ortopiroksen (piki 664 i 682 cm<sup>-1</sup>), oliwin (piki 821 i 854 cm<sup>-1</sup>) i kalcyt (linia 1088 cm<sup>-1</sup>) we wnętrzu chondry, (b) klinopiroksen (Cpx, linie 663 i 391 cm<sup>-1</sup>), grafit (Gr, linia 1615 cm<sup>-1</sup>) i prawdopodobnie nanodiament (D, linia 1307 cm<sup>-1</sup>) z obszaru inkluzji CAI.



Rys.4. Widma Ramana ujawniające: (a) magnetyt (lina 690 cm<sup>-1</sup>) i kalcyt (linia 1087 cm<sup>-1</sup>) we wnętrzu chondry, (b) perowskit (Per) w cieście skalnym (linie 642, 784 oraz 467 i 502 cm<sup>-1</sup>).

Mikrospektroskopia Ramana ujawniła, że zidentyfikowane minerały są w większości podstawowymi składnikami chondrytów. Oliwiny obecne w meteorycie NWA 4435 zawierają na ogół znaczną ilość forsterytu  $Mg_2SiO_4$ , ale w niektórych oliwinach dominuje fajalit. W ortopiroksenach dominuje enstatyt  $Mg_2[Si_2O_6]$ , a przedstawicielem klinopiroksenów jest diopsyd. Analityczna mikroskopia elektronowa ujawniła obecność oliwinów, piroksenów, grafitu, troilitu i kamacytu w chondrycie NWA 4435 [2].

- [1] M.K. Weisberg et al., Meteoritical Bull. 94 (2008) 1551.
- [2] M. Szurgot, K. Polański, Sci. Bull. Techn. Univ. Lodz, No 1030, Physics 29 (2008) 75.
- [3] M. Szurgot, I. Tszydel, H. Młodecka, M. Kozanecki, 50 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2008, Streszczenia komunikatów, s. 270.
- [4] K.E. Kuebler, B.L. Jolliff, A. Wang, L.A. Haskin, Geochim. Cosmochim. Acta 70 (2006) 6201.
- [5] E. Huang, C.H. Chen, T. Huang, E.H. Lin, Ji-An-Xu, Amer. Mineral. 85 (2000)473.

### BADANIA METEORYTU NWA 4528 TECHNIKĄ PŁYTEK CIENKICH

### Marian Szurgot

Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

Technika płytek cienkich jest ważną metodą analizy petrograficznomineralogicznej skał i minerałów ziemskich i pozaziemskich. Przy stosowanych grubościach szlifów 0.03 mm wiele minerałów jest przezroczystych dla światła widzialnego, a ich fizyczne charakterystyki, takie jak barwa interferencyjna, dwójłomność, typ wygaszenia optycznego, morfologia kryształów, zbliźniaczenia i płaszczyzny łupliwości umożliwiają identyfikację składników skał pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle spolaryzowanym, przechodzącym i odbitym.

Chondryty są meteorytami utworzonymi w początkach formowania się Układu Słonecznego, a analiza ich minerałów krystalicznych i amorficznych dostarcza wiedzy o historii, ewolucji oraz o przeobrażeniach materii naszego układu planetarnego. Meteoryt NWA 4528 został odkryty we wrześniu 2006 roku w Maroku i sklasyfikowany jako chondryt zwyczajny H5 [1]. Litera H oznacza wysoką zawartość żelaza w meteorycie, a cyfra 5 oznacza jego typ petrologiczny. Celem niniejszej pracy było zidentyfikowanie minerałów tego nowego meteorytu oraz zbadanie jego tekstury za pomocą techniki płytek cienkich.

Rysunek 1 prezentuje okaz płytki cienkiej badanego chondrytu i jego mikrostrukturę widzianą w świetle przechodzącym niespolaryzowanym, a rysunki 2 i 3 ujawniają teksturę skały widzianą w świetle przechodzącym, spolaryzowanym. Cechą charakterystyczną tej grupy meteorytów jest obecność chondr złożonych najczęściej z agregatów kryształów oliwinów i piroksenów, ale chondry w tym meteorycie ze względu na wysoki typ petrologiczny są słabiej rozróżnialne. Ciasto skalne otaczające chondry zawiera różnorodne minerały, zwykle te same minerały, które są obecne w chondrach, także fragmenty przetworzonych chondr i minerały przedsłoneczne.



Rys. 1. a) Płytka cienka chondrytu NWA 4528 z widocznymi chondrami i ciastem skalnym. b) Tekstura meteorytu widziana w świetle przechodzącym nie spolaryzowanym.



Rys.2. a) i c) Chondry porfirowe enstatytowe (PP). b) Chondra porfirowa oliwinowo-piroksenowa (POP) z otaczającym ciastem skalnym. Mikroskop polaryzacyjny. a) i c) Polaroidy równoległe, b) polaroidy skrzyżowane.



Rys.3. a) Chondra porfirowa piroksenowa (PP) i chondra złożona z otaczającym je ciastem skalnym. b) Chondra piroksenowa-radialna (PR). C) Duży, spękany, euhedralny kryształ klinopiroksenu o znacznej zawartości wapnia. Mikroskop polaryzacyjny, polaroidy skrzyżowane.

W meteorycie NWA 4528 stwierdzono występowanie różnych teksturalnych typów chondr:porfirowych-piroksenowych (Rys.2a,c), porfirowych oliwinowopiroksenowych (POP) (Rys. 2b), porfirowych piroksenowych (Rys. 3a), chondr złożonych (Rys. 3a), chondr piroksenowych-radialnych (Rys. 3b) i chondr kryptokrystalicznych. Zidentyfikowano kryształy oliwinu, kryształy ortopiroksenu o dużej zawartości enstatytu, kryształy enstatytu oraz kryształy piroksenu jednoskośnego klinoenstatytu. Minerały te są głównymi składnikami chondrytów [2]. Minerały meteorytu NWA 4528, które uległy stopieniu i szybkiemu wystudzeniu występują w postaci szkliwa lub tworzą chondry kryptokrystaliczne. Szkliwo to przy skrzyżowanych polaroidach jest czarne. Fazy metaliczne, głównie kamacyt, także są czarne podczas obserwacji w świetle przechodzącym, ponieważ są nieprzezroczyste dla tego promieniowania, ale łatwo je można zidentyfikować w świetle odbitym.

Dziękuję Panu Januszowi Witoldowi Kosińskiemu za udostępnienie meteorytu do badań i Panu Michałowi Jankowiakowi za wykonanie płytek cienkich meteorytu.

- [1] H.C. Connolly et al., Meteoritical Bull. 92 (2007) 1647.
- [2] M. Szurgot, K. Polański, M. Krystek, Cyst. Res. Technol. 43 (2008) 656.

### BADANIA METEORYTU NWA 4560 ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII RAMANA

### Marian Szurgot<sup>\*</sup>, Krzysztof Kisiel<sup>\*\*</sup> i Renata Kisiel<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

Spektroskopia Ramana wykorzystująca zjawisko nieelastycznego rozpraszania światła jest jedną z ważniejszych metod identyfikacji minerałów. Identyfikacja minerału tą techniką jest dokonywana przez porównanie otrzymanego widma Ramana z widmem wzorcowym minerału umieszczonym w bazach widm i w publikacjach. Celem naszej pracy było wykrycie, zidentyfikowanie i zanalizowanie minerałów obecnych w meteorycie NWA 4560 za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Meteoryt NWA 4560 to chondryt zwyczajny LL3.7 znaleziony w czerwcu 2006 r w Erfoud w Maroku [1]. Badania meteorytu przeprowadzono wykorzystując spektrometr T-64000 firmy Jobin-Yvon wyposażony w mikroskop konfokalny BX-40 Olympus.



Rys. 1. Chondryt zwyczajny NWA 4560. (a) Wygląd meteorytu, (b) obraz minerałów w płytce cienkiej meteorytu. Obrazy pokazują chondry i ciasto skalne.

Przykładowe widma ramanowskie wzbudzone linią 514.5 nm lasera argonowego przez oliwiny obecne w różnych badanych okazach są pokazane na Rys. 2, 3 i 4. Prezentowane widma ujawniają obecność krzemianów magnezu i żelaza: ortopiroksenów (Fe,Mg)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] i oliwinów (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Rys. 2), krzemianów magnezu, żelaza i wapnia: klinopiroksenów (Fe,Mg,Ca)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (Rys. 3), skalenia sodowo-wapniowego plagioklazu NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Rys. 3), a także koezytu, wysokociśnieniowej odmiany krzemionki (Rys. 4). Są to typowe widma tych minerałów, co można stwierdzić przez porównanie z widmami literaturowymi. Każdy minerał ma swoje piki charakterystyczne. Cechą charakterystyczną widm oliwinów jest występowanie dubletu 820 i 850 cm<sup>-1</sup>, a położenia pików tego dubletu są zależne od zawartości forsterytu i fajalitu, co umożliwia określenie składu oliwinu [2]. Z położeń pików w widmie piroksenów można określić zawartość enstatytu, ferrosilitu i wollastonitu [3].



Rys. 2. Widma Ramana ujawniające obecność: (a) ortopiroksenu, i (b) oliwinu w z chondrycie **NWA 4560**. Piki 664 i 680 cm<sup>-1</sup> to charakterystyczny dublet ortopiroksenu, a piki 822-825 i 852-857 cm<sup>-1</sup> to dublet oliwinu.



Rys. 3. Widma Ramana ujawniające plagioklaz, klinopiroksen i oliwin. Dominujące linie 480-481 cm<sup>-1</sup> i 510-512 cm<sup>-1</sup> pochodzą od plagioklazu, linie 821cm<sup>-1</sup> i 851-853 cm<sup>-1</sup>od oliwinu, a linie 667 i 1012 cm<sup>-1</sup>od klinopiroksenu.



Rys..4. Widmo Ramana ujawniające koezyt (linia 553 cm<sup>-1</sup>).

Wyniki pokazują, że obecne w meteorycie NWA 4560 oliwiny są wzbogacone w forsteryt  $Mg_2SiO_4$ , ortopirokseny w enstatyt  $Mg_2[Si_2O_6]$ , a zidentyfikowane minerały są podstawowymi składnikami chondrytów [4].

- [1] Meteoritical Bulletin Database, 2009.
- [2] K.E. Kuebler, B.L. Jolliff, A. Wang, L.A. Haskin, Geochim. Cosmochim. Acta 70 (2006) 6201.
- [3] E. Huang, C.H. Chen, T. Huang, E.H. Lin, Ji-An-Xu, Amer. Mineral. **85** (2000)473.
- [4] M. Szurgot, Kryształy w meteorytach, w: Kryształy w przyrodzie i technice, Przewodnik po świecie kryształów, red. L. Wojtczak, J. Ziomek, Wyd. UŁ, Łódź 2008, s.209-230.

### BADANIA MINERAŁÓW METEORYTU NWA 4560 TECHNIKĄ PŁYTEK CIENKICH

### <u>Marian</u> Szurgot

### Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

Technika płytek cienkich jest metodą klasyczną w analizie petrograficznomineralogicznej skał i minerałów ziemskich i pozaziemskich. Przy standardowych grubościach szlifów 0.03 mm znaczna część minerałów jest przezroczysta dla światła widzialnego, a ich optyczne, mechaniczne i inne fizyczne charakterystyki, takie jak dwójłomność, barwa interferencyjna, typ 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 należą do grupy meteorytów, 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. W naszej poprzedniej pracy prezentowaliśmy wyniki badań minerałów meteorytu NWA 4560 za pomocą mikro-spektroskopii Ramana [1]. Meteoryt NWA 4560 został odkryty w 2006 roku w Maroku i sklasyfikowany jako chondryt zwyczajny LL3.7 [2]. Celem niniejszej pracy było zidentyfikowanie minerałów tego nowego meteorytu oraz zbadanie jego tekstury za pomocą techniki płytek cienkich.

Rysunek 1 prezentuje okaz płytki cienkiej badanego chondrytu i jego mikrostrukturę widzianą w świetle przechodzącym, niespolaryzowanym, a rysunki 2 i 3 ujawniają teksturę skały widzianą w świetle przechodzącym spolaryzowanym. Cechą charakterystyczną tej grupy meteorytów jest obecność dobrze rozróżnialnych chondr, złożonych z agregatów kryształów oliwinów i piroksenów oraz drobnokrystaliczna struktura otaczającego chondry ciasta skalnego



Rys. 1. a) Płytka cienka chondrytu NWA 4560 z widocznymi chondrami i ciastem skalnym. b) Tekstura meteorytu widziana w świetle przechodzącym nie spolaryzowanym.



Rys.2. a) Chondra porfirowa oliwinowa (PO), b) Chondra belkowa oliwinowa (BO), c) euheralne kryształy oliwinów z otaczającym je ciastem skalnym. Mikroskop polaryzacyjny, polaroidy skrzyżowane. Pole widzenia 0.2 mm x 0.2 mm.



Rys.3. a) Chondra porfirowa piroksenowa (PP) złożona z rombowych kryształów enstatytu i jednoskośnych kryształów klinoenstatytu. b) Kryształy klinoenstatytu. c) Fragment ciasta skalnego z chondrami i euhedralnymi kryształami oliwinów i piroksenów. W prawym, dolnym rogu widoczna ciemna chondra kryptokrystaliczna (C). Mikroskop polaryzacyjny, polaroidy skrzyżowane. Pole widzenia: (a) 0.08 mm x 0.08 mm, b) 0.08 mm x 0.04 mm, c) 0.2 mm x 0.2 mm.

W meteorycie NWA 4560 stwierdzono występowanie różnych teksturalnych typów chondr: porfirowych-oliwinowych (Rys. 2a), belkowych oliwinowych (Rys. 2b), porfirowych piroksenowych (Rys. 3a) i kryptokrystalicznych (Rys. 3c). Zidentyfikowano kryształy oliwinów, kryształy ortopiroksenu o dużej zawartości enstatytu, oraz kryształy piroksenu jednoskośnego klinoenstatytu. Minerały te są głównymi składnikami chondrytów [3], a ich obecność została potwierdzona za pomocą mikro-spektroskopii Ramana [1]. Niektóre minerały meteorytu NWA 4650 zostały stopione podczas kosmicznych kolizji i bardzo szybko wystudzone, dlatego występują w postaci szkliwa, lub tworzą chondry kryptokrystaliczne.

- [1] M. Szurgot, K. Kisiel, R. Kisiel, 51 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2009.
- [2] Meteoritical Bulletin Database, 2009.
- [3] M. Szurgot, K. Polański, M. Krystek, Cyst. Res. Technol. 43 (2008) 656.

### FLUORESCENCYJNA SPEKTROSKOPIA RENTGENOWSKA W BADANIACH METEORYTU MORASKO

Marian Szurgot<sup>\*</sup> i Halina Młodecka<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl <sup>\*\*</sup>Muzeum Archeologiczne i Etnograficzne, Pl. Wolności 14, 91 415 Łódź, h.mlodecka@maie.art.pl

Fluorescencyjna spektroskopia rentgenowska to jedna z klasycznych metod spektralnej analizy chemicznej służąca do oznaczenia zawartości pierwiastków na podstawie ich rentgenowskich widm fluorescencyjnych.

Meteoryt żelazny Morasko odkryto w 1914 roku i sklasyfikowano jako oktaedryt gruboziarnisty należący do grupy IAB [1]. Mikrostruktura i termofizyczne właściwości tego meteorytu były przedmiotem naszych wcześniejszych badań [2]. Celem tej pracy było określenie składu pierwiastkowego wybranego okazu meteorytu Morasko za pomocą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej i porównanie z danymi literaturowymi.

Badania średniego składu pierwiastkowego prowadziliśmy stosując energodyspersyjny spektrometr fluorescencyjny EDXRF typu PW 4030 produkcji holenderskiej.



Rys. 1. Meteoryt Morasko i jego mikrostruktura ujawniona trawieniem chemicznym w nitalu. (a) Płytka meteorytu Morasko, (b) Powiększony fragment meteorytu z nodulą cohenitową. Ka-kamacyt, Ta-taenit, Coh- cohenit, N-linie Neumanna. Skala milimetrowa.

Rysunek 1 prezentuje okaz badanego meteorytu w postaci płytki płaskorównoległej. Ujawnia on teksturę skały widzianą w świetle odbitym. Ukazuje dobrze rozróżnialne belki kamacytu, wstążki taenitu oraz nodule cohenitowe zawierające również grafit i schreibersyt. Obrazy te potwierdzają, że w meteorycie Morasko dominują dwa minerały żelazo-niklu: kamacyt oraz taenit [3]. Techniką EDX ustaliliśmy, że okaz ten zawiera 92.63 % wagowych żelaza, 6.77 % niklu, 0.23 % fosforu i 0.26 % krzemu [2].

Widmo EDXRF badanego meteorytu jest pokazane na rysunku 2. Pokazuje ono, że dominującym pierwiastkiem jest żelazo, którego zawartość wagowa, zgodnie z tą analizą, wynosi 91.1 %. Zawartość niklu w tym okazie wynosi 5.8 %, a kobaltu 1.1%. Żelazo, nikiel i kobalt stanowią 98 % wagi tego okazu meteorytu. Ponadto występują: Cu (0.04 %), S (0.06%), Cr (0.13 %), Sc (0.06 %), Ca (0.03 %), Mn (0.05%), Ti (0.06 %), Cl (0.25%), Pd (0.83 %), Cs (0.33%) oraz Ge (0.056%) i Ir (0.04%). Podany skład obejmuje zarówno pierwiastki główne jak i śladowe występujące w tym meteorycie i dla głównych pierwiastków i niektórych śladowych, np. Ge jest zbliżony do składu wcześniej badanych okazów meteorytu Morasko i zbliżony do składu innych meteorytów żelaznych klasy IAB [3-5]. Jednak stosowany spektrometr nie może ujawnić pierwiastków lekkich (Z<11), m.in. węgla oraz tlenu. Fluorescencja rentgenowska nie ujawniła występowania Si i P, obecnych w tym okazie meteorytu i wykrytych metodą EDX, natomiast wykazała zawyżoną zawartość Pd oraz Ir.



Rys.2. Widmo EDXRF meteorytu Morasko.

Duża głębokość wnikania wzbudzającego promieniowania rentgenowskiego generowanego przez lampę w spektrometrze fluorescencyjnym umożliwiła stwierdzenie obecności szeregu pierwiastków, których wcześniej w tym okazie meteorytu nie stwierdziliśmy wykorzystując analityczną mikroskopię elektronową i wzbudzanie atomów wiązką elektronową. Dane nasze wskazują, że ilościowe dane o zawartości pierwiastków śladowych określonych metodą EDXRF są obarczone dużymi błędami i należy traktować je tylko jako dane orientacyjne, ale użyteczne. Do celów klasyfikacji meteorytów żelaznych potrzebne są dokładne zawartości wybranych pierwiastków śladowych, głównie Ge, Ga oraz Ir i właściwymi technikami są INNA i ICP-MS.

- [1] M. Grady, Catalogue of Meteorites, Cambridge, 2000.
- [2] M. Szurgot, K. Rożniakowski, T. Wojtatowicz, K. Polański, Cryst. Res. Technol. 43 (2008)921.
- [3] B. Dominik, "Mineralogical and Chemical Study of Coarse Octahedrite Morasko (Poland)", Wyd. PAN, Prace Mineralogiczne No. 47, Kr aków, 1976.
- [4] B. Choi, X. Ouyang, J.T. Wasson, Geochim. Copsmochim. Acta 59(1995)593.
- [5] W. Luecke, A. Muszyński, Z. Berner, Chemie der Erde 66(2006)315.

### IDENTYFIKACJA MINERAŁÓW METEORYTU NWA 4505 ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII RAMANA

### Marian Szurgot<sup>\*</sup>, Renata Kisiel<sup>\*\*</sup> i Krzysztof Kisiel<sup>\*\*</sup>

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

Identyfikacja minerału za pomocą spektroskopii Ramana jest dokonywana przez porównanie otrzymanego widma Ramana z widmem wzorcowym minerału umieszczonym w bazach widm i w publikacjach. Celem naszej pracy było wykrycie, zidentyfikowanie i zanalizowanie minerałów obecnych w meteorycie NWA 4505 za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Meteoryt NWA 4505 to nowy chondryt zwyczajny znaleziony w styczniu 2006 r w Erfoud w Maroku [1]. Meteoryt wstępnie przyporządkowano do grupy chondrytów L4. Litera L oznacza niską zawartość żelaza w meteorycie, a cyfra 4 czwarty typ petrologiczny. Badania meteorytu przeprowadzono wykorzystując spektrometr T-64000 firmy Jobin-Yvon wyposażony w mikroskop konfokalny BX-40 Olympus.



Rys. 1. Chondryt zwyczajny NWA 4505. (a) Wygląd meteorytu, (b) tekstura minerałów w powiększeniu. Obrazy pokazują chondry i ciasto skalne. Białe plamki to kamacyt, pozaziemski stop żelazo-niklu. Pole widzenia: (a) 60 mm x 40 mm, (b) 8 mm x 6 mm. Średnica chondr pokazanych na Rys.(b): 1.5 mm i 2 mm.

Okaz badanego meteorytu pokazano na Rys. 1, a przykładowe widma ramanowskie minerałów wzbudzonch linią 514.5 nm lasera argonowego są prezentowane na Rys. 2, 3 i 4. Prezentowane widma ujawniają obecność krzemianów magnezu i żelaza: oliwinów (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Rys. 2) i ortopiroksenów (Fe,Mg)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (Rys. 3), skalenia sodowo-wapniowego plagioklazu NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Rys. 3b), grafitu (Rys. 4b), merrillitu Ca<sub>9</sub>MgNa(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> lub/i whitlockitu Ca<sub>9</sub>MgH(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> (Rys. 4a), koezytu SiO<sub>2</sub> (Rys. 4a,b) oraz grafitu (Rys. 4b). Są to typowe widma tych minerałów, co można stwierdzić przez porównanie z widmami literaturowymi. Minerały mają swoje piki charakterystyczne. W widmie grafitu występują pasma 1350 cm<sup>-1</sup> (pasmo D) i pasmo 1600 cm<sup>-1</sup> (pasmo G), a widmie merrillitu występują linie 960 i 975 cm<sup>-1</sup>. Cechą charakterystyczną widm oliwinów jest występowanie dubletu 820 i 850 cm<sup>-1</sup>, a położenia pików tego dubletu ujawniają różną zawartość forsterytu i fajalitu. Położenia pików w widmie piroksenów wykazują zmienną zawartość enstatytu w ortopiroksenach tego chondrytu.



Rys. 2. Widma Ramana ujawniające obecność oliwinu w z chondrycie NWA 4505. Piki 823-825 i 854-857 cm<sup>-1</sup> to dublet oliwinu.



Rys.3. Widma Ramana ujawniające:(a) ortopiroksen (b) ortopiroksen i plagioklaz. Dominujące linie 658-664, 679-684 cm<sup>-1</sup> pochodzą od ortopiroksenu, a linie 479 i 513 cm<sup>-1</sup> pochodzą od plagioklazu.



Rys. 4. Widma Ramana ujawniające: (a) merrillit (whithlockit, dublet 960 i 975cm<sup>-1</sup>oraz 1086), koezyt (linia 553 cm<sup>-1</sup>), oliwin 821 i 852 cm<sup>-1</sup>), klinopiroksen (linia 683 cm<sup>-1</sup>), (b) grafit (linie 1358 i 1605 cm<sup>-1</sup>) i koezyt (linia 553 cm<sup>-1</sup>).

Mikrospektroskopia Ramana pokazuje, że zidentyfikowane minerały są w większości podstawowymi składnikami chondrytów, a niektóre z nich składnikami akcesoryjnymi. Oliwiny obecne w meteorycie NWA 4505, tak jak w przypadku innych chondrytów, są wzbogacone w forsteryt  $Mg_2SiO_4$ , a ortopirokseny w enstatyt  $Mg_2[Si_2O_6]$ . Obecność pozaziemskiego minerału żelazo-niklu kamacytu oraz pozaziemskiego siarczku żelaza troilitu (FeS) została wykryta z obserwacji mikroskopowych w świetle odbitym (Rys. 1). Dane spektroskopii Ramana wskazują na obecność magnetytu  $Fe_3O_4$  i krzemianu magnezu, żelaza i wapnia: klinopiroksenu (Fe,Mg, $Ca)_2[Si_2O_6]$  (Rys. 3a), ale wymagają potwierdzenia. Chondryt NWA 4505 jest ciekawym obiektem pozaziemskim i jego dalsze badania różnymi technikami analitycznymi będą kontynuowane. Niniejsza praca jest pierwszym doniesieniem literaturowym na temat tego meteorytu.

Literatura: [1] Meteoritical Bulletin Database, 2009.

### UJAWNIANIE MINERAŁÓW METEORYTU NWA 4967 ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII RAMANA

Marian Szurgot<sup>\*</sup> i Izabela Tszydel<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

Identyfikacja minerału za pomocą spektroskopii Ramana jest dokonywana przez porównanie otrzymanego widma Ramana z widmem wzorcowym minerału. Celem tej pracy było wykrycie i zidentyfikowanie minerałów obecnych w meteorycie NWA 4967 za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Meteoryt NWA 4967 to nowy materiał pozaziemski znaleziony w 2007 r w północno-zachodniej Afryce, w Algierii [1]. Meteoryt został wstępnie przyporządkowany do grupy chondrytów węglistych CO3.2 [1]. Badania składu pierwiastkowego, składu mineralnego i tekstury tego chondrytu za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej potwierdziły jego przynależność do grupy CO3.2 [2]. Badania ramanowskie minerałów meteorytu NWA 4967 przeprowadzono wykorzystując spektrometr T-64000 firmy Jobin-Yvon wyposażony w mikroskop konfokalny BX-40 Olympus.



Rys. 1. Chondryt węglisty NWA 4967. (a) Widok meteorytu w świetle widzialnym, (b) obraz BSE meteorytu uzyskany pod mikroskopem elektronowym. Obrazy pokazują chondry i ciasto skalne. Wymiary płytki meteorytu NWA 4967: 2 mmx13 mmx 14 mm.

Okaz badanego meteorytu pokazano na Rys. 1, a przykładowe widma ramanowskie minerałów wzbudzonch linią 514.5 nm lasera argonowego są prezentowane na Rys. 2 i 3. Prezentowane widma ujawniają obecność: oliwinów (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (Rys. 2,3), ortopiroksenów (Fe,Mg)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (Rys. 2a,3), skalenia sodowo-wapniowego plagioklazu NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (Rys. 2a,b), grafitu (Rys. 2b,3), withlockitu Ca<sub>9</sub>MgH(PO<sub>4</sub>)<sub>7</sub> (Rys. 2), magnetytu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Rys. 2b), nanodiamentu C (Rys. 2b) oraz grafitu C (Rys. 3). Minerały mają swoje piki charakterystyczne umożliwiające ich identyfikację. W widmie grafitu występują pasma 1350 cm<sup>-1</sup> (pasmo D) i pasmo 1600 cm<sup>-1</sup> (pasmo G), w widmie diamentu linia 1331 cm<sup>-1</sup>, w widmie

withlockitu linie 960 i 975 cm<sup>-1</sup>. Cechą charakterystyczną widm oliwinów jest występowanie dubletu 820 i 850 cm<sup>-1</sup>, widm ortopiroksenów dubletu 660 i 680 cm<sup>-1</sup>, a widm plagioklazu linii 479 i 512 cm<sup>-1</sup>.



Rys. 2. Widma Ramana ujawniające obecność różnych minerałów w chondrycie NWA 4967. OL-oliwin, Opx-ortopiroksen, PL-plagioklaz, Wth-witholockit, M-magnetyt, Gr-grafit, D-diament.



Rys.3. Widmo Ramana ujawniające grafit (Gr), piroksen rombowy (Opx) i oliwin.(OL).

Mikrospektroskopia Ramana pokazuje, że zidentyfikowane w NWA 4967 minerały są podstawowymi oraz akcesoryjnymi składnikami chondrytów [3]. Obecność oliwinów, piroksenów, kamacytu (Fe,Ni) oraz troilitu (FeS) w meteorycie NWA 4967 ujawniono za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej [2]. Dane spektroskopii Ramana i analitycznej mikroskopii elektronowej uzupełniają się i weryfikują, potwierdzają dużą przydatność różnych metod analitycznych w badaniach składników krystalicznych materii pozaziemskiej. Chondryt NWA 4967 jest ciekawym obiektem pozaziemskim i jego dalsze badania różnymi technikami analitycznymi będą kontynuowane.

Autorzy dziękują Panu Januszowi Witoldowi Kosińskiemu za udostępnienie meteorytu do badań.

- [1] T. Bunch, J. Wittke, M. Cimała, informacja prywatna 2009.
- [2] M. Szurgot, K. Polański, J.W. Kosiński, 51 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2009.
- [3] M. Szurgot, M. Kozanecki, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum, 1 (2009)151.

### WPŁYW AZOTU NA WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE (Ga, In)(As, Sb)

#### Jarosław Serafińczuk, Janusz Kozłowski, Teodor P. Gotszalk

Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Politechnika Wrocławska, ul. Janiszewskiego 11/17 50-372 Wrocław

Roztwory stałe rozrzedzonych azotków z uwagi na ich właściwości są potencjalnymi materiałami pozwalającymi tworzyć urządzenia pracujące na długości fali 1,3  $\mu$ m [1-3]. Stało się to możliwe dzięki dodaniu azotu do InGaAs [4]. Azot w warstwie GaAs przeciwnie do zachowania większości półprzewodników z grup III-V, powoduje zmniejszanie zarówno stałej sieci jak i przerwy wzbronionej [5]. Niestety, dalsze zwiększanie zawartości indui azotu w tych warstwach, pozwalające na dojście do technologicznie ważnej długości fali 1,55  $\mu$ m, stało się problematyczne [6]. Jest to spowodowane spadkiem zarówno parametrów optycznych jak i strukturalnych (aspekt segregacji faz i relaksacji warstwy) [7]. Ten problem technologiczny można rozwiązać stosując domieszkę antymonu. Jest to pierwiastek, który dotychczas był stosowany w celu poprawy jakości zarówno warstwy epitaksjalnej jak i jej powierzchni [8]. Badając wzajemny wpływ antymonu i azotu w warstwie GaAs zauważono, że antymon w tym stopie znacząco poprawia jakość warstwy zawierającej azot [9].

W pracy przedstawiono wyniki badań strukturalnych warstw epitaksjalnych podłożu wysokorozdzielczej GaNAs(Sb) na GaAs przy użvciu dvfrakcii rentgenowskiej. Dodatkowo warstwy te poddano procesowi wygrzewania. Stwierdzono przesuniecie refleksu warstwy na krzywej odbicia, zmianie parametrów sieciowych komórki elementarnej naprężeń w warstwie pod wpływem wygrzewania struktury. Ponadto zaobserwowano asymetryczne zmiany powyższych parametrów przy pomiarach refleksów i map węzłów sieci odwrotnej płaszczyzn (115) i (-115). Świadczy to o zmianie składu stopu pod wpływem wygrzewania oraz o preferowanym kierunku wbudowywania się atomów azotu i antymonu w strukturę krystaliczną GaAs.





Rys. 1. Mapa węzła sieci odwrotnej (004) i krzywa odbić od płaszczyzny (004) warstwy GaNAsSb przed wygrzaniem i po wygrzaniu.

- [1] M. C. Larson, C. W. Coldren, S. G. Spruytte, H. E. Petersen, and J. S. Harris, Jr., IEEE Photon. Technol. Lett. **12**, (2000) 1598.
- [2] N. Tansu, N. J. Kirsch, and L. J. Mawst, Appl. Phys. Lett. 81, (2002) 2523.
- [3] R. Johnson *et al.*, Proc. SPIE **4994**, (2003) 222.
- [4] M. Kondow, K. Uomi, A. Niwa, T. Kitatani, S. Watahiki, and Y. Yazawa, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 35, (1996) 1273.
- [5] M. Weyers, M. Sato, and H. Ando, Jpn. J. Appl. Phys., Part 2 31, (1992) L853.
- [6] V. Gambin, W. Ha, M. A. Wistey, H. B. Yuen, S. R. Bank, S. M. Kim, and J. S. Harris, Jr., IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 8, (2002) 795.
- [7] P. Krispin, V. Gambin, J. S. Harris, and K. H. Ploog, J. Appl. Phys. 93, (2003) 6095.
- [8] M. Copel, M. C. Reuter, E. Kaxiras, and R. M. Tromp, Phys. Rev. Lett. 63, (1989) 632.
- [9] H. B. Yuen, S. R. Bank, M. A. Wistey, J. S. Harris, Jr., Maeng-Je Seongb, Seokhyun Yoonc, R. Kudrawiec, J. Misiewicz, J. Appl. Phys 97, (2005) 113510.

### FAZY KRYSTALICZNE WYSTĘPUJĄCE W POPIOŁACH KOMINOWYCH ELEKTROWNI "TURÓW" W BOGATYNI

### Czesław August<sup>1</sup>, Tomasz Chmielewski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego (august@ing.uni.wroc.pl) <sup>2</sup>Wydział Chemiczny Poltechniki Wrocławskiej

Stałymi produktami spalania węgli w elektrowniach są popioły. W elektrowni "Turów" procesie spalania wraz z węglem brunatnym do pieców dostaje się również pewna ilość skał płonych, głownie ilastych zawierających m.in. krzemiany (kwarc -  $SiO_2$ ) i glinokrzemiany uwodnione (kaolinit -  $Al_4[Si_4O_{10}]$  (OH)<sub>8</sub>). Ponadto, w procesie odsiarczania spalin stosowany jest wapień skała zasobna w kalcyt (CaCO<sub>3</sub>).

W końcowym etapie spalania, w filtrach odpylających przechwytywane są popioły lotne, podczas gdy w dolnej części kominowej gromadzą się popioły frakcji dennej.

Badania mineralogiczne z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej wykazały stosunkowo urozmaicony skład mineralny popiołów [1]. Powtarzającymi się fazami krystalicznymi w większości zanalizowanych próbek (ponad 100 z każdej frakcji popiołowej) są: kwarc (SiO<sub>2</sub>), wapno (lime - CaO), anhydryt (CaSO<sub>4</sub>), kalcyt (CaCO<sub>3</sub>), mullit (Al<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), nefelin (KAlSiO<sub>6</sub>) i hematyt  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Charakterystykę widm rentgenowskich popiołów lotnych i popiołów dennych przestawiają dyfraktogramy na figurach 1 i 2.



Fig.1. Dyfraktogram próbki popiołu lotnego z komina Elektrowni Turów. Warunki analizy:Co K $\alpha$ . Filtr Fe, napięcie 40 kV, krok 0,04°, czas 1 sec.



Fig.2. Dyfraktogram próbki popiołu dennego z komina Elektrowni Turów. Warunki analizy:Co K $\alpha$ . Filtr Fe, napięcie 40 kV, krok 0,04°, czas 1 sec.

Skład fazowy popiołów frakcji lotnej i frakcji dennej umożliwia zastosowanie ich jako surowca w produkcji materiałów budowlanych.

#### Literatura

[1] C.August, T. Chmielewski, (niepublikowane) (2009).

### Spis uczestników i autorów prac List of participants and authors

(czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium)

Michał	Andrzejewski	Poznań	
Barbara	Anielska	Pszów	
Katarzyna	Aranowska	Łódź	A-10, A-12
Czesław	August	Wrocław	B-87
Lech Tomasz	Baczewski	Warszawa	B-54
Wojciech	Badziąg	Gdańsk	<b>B-46</b>
Katarzyna	Baranowska	Gdańsk	A-32, A-38, B-35, B-36, B-37, B-38, B-39, B-40,
Łukasz	Baranowski	Wrocław	B-43
Wojciech	Bartkowiak	Wrocław	A-40
Maciej	Barys	Wrocław	A-25, B-49
Joanna M.	Bąk	Warszawa	A-37
Jadwiga	Bąk-Misiuk	Warszawa	B-69
Julia	Bąkowicz	Wrocław	A-34
Barbara	Becker	Gdańsk	A-19, A-85, B-19
Barbara	Bednarczyk-Cwynar	Poznań	A-05
Gabriela	Bednarek	Katowice	A-68
<i>M</i> . <i>J</i> .	Bellemare	Kanada	A-02
Marek	Berkowski	Warszawa	<i>B-53</i>
Agata	Białońska	Wrocław	B-10, B-11, B-12, B-43, S-07
Artur	Biela	Kraków	A-16, B-01
Elżbieta	Bielańska	Kraków	A-69, A-71
Agnieszka	Bigos	Kraków	A-14
Renata	Bilewicz	Warszawa	A-35
Zdzisław	Błaszczak	Poznań	B-66, B-67, B68
Jerzy	Błażejowski	Gdańsk	A-29, A-30, B-25, B-45, B-46

Dorota	Bobik	Wrocław	A-52
Marek	Boczar	Kraków	S-04
Włodzimierz	Bogdanowicz	Katowice	A-77
<i>D</i> . <i>S</i> .	Bohle	Kanada	<i>O-02</i>
В.	Bojanowski	Szczecin	A-59
Janusz	Bojarczuk	Warszawa	A-64
Joanna	Bojarska	Łódź	<b>B-71, B-72</b>
Jolanta	Borysiuk	Warszawa	<b>B-57</b>
Danuta	Branowska	Siedlce	A-42
Robert	Bronisz	Wrocław	A-68, B-10, B-11, B-12
Wiesława	Bronowska	Wrocław	
Ryszard	Buczko	Warszawa	<i>B-54</i>
Armand	Budzianowski	Poznań	0-21
Maciej	Bujak	Opole	A-43, A-44, A45
Małgorzata	Bukała	Warszawa	<i>B-54</i>
Ewa	Bukowska	Wrocław	<b>B-47</b>
Adam	Bunsch	Kraków	A-81
<i>W</i> .	Caliebe	Germany	B-69
<i>S</i> .	Carlson	Szwecja	A-59
<i>Y</i> .	Cerenius	Szwecja	A-59
Michał	Chański	Wrocław	A-51
Jarosław	Chojnacki	Gdańsk	A-19, A-38, A-85, B-19
Magdalena	Chrabąszczewska	Poznań	A-08
Krzysztof	Chruściel	Kraków	<i>O-18, B-74</i>
М.	Cieslak-Golonka	Wrocław	A-02, A-03
Monika	Cieślikiewicz	Kraków	A-41
Leszek Zbigniew	Ciunik	Wrocław	B-49
Zbigniew	Ciunik	Wrocław	S-07, A-25
Anthony W.	Coleman	Francja	A-01, B-28
Michał K.	Cyrański	Warszawa	<b>B-50</b>
Danuta	Czakis-Sulikowska	Łódź	A-11
Agnieszka	Czapik	Poznań	B-26
Tomasz	Czeppe	Kraków	A-70
Żaneta	Czyżnikowska	Warszawa	<i>S-05</i>

Jolanta	Darul	Poznań	A-21, A66
Marek	Daszkiewicz	Wrocław	A-02, A-03, B-13, B-14
Zdzisław	Daszkiewicz	Opole	A-43
Н.	Dąbkowska	Kanada	A-59
J.	Dec	Katowice	A-80
Jolanta	Deda	Kraków	A-69, A-70
М.	Dembowa	Wrocław	A-02, A-03
Monika	Denisiuk	Siedlce	A-14
<i>G</i> .	Dercz	Katowice	A-74
Ryszard	Diduszko	Warszawa	B-53, B-57
Piotr	Dłużewski	Warszawa	<i>B-54</i>
Anna	Dobrowolska	Wrocław	B-55
Danuta	Dobrzyńska	Wrocław	B-02, A-52
Anna	Dołęga	Gdańsk	A-38
<i>J.Z</i> .	Domagala	Warszawa	B-69
Sławomir	Domagała	Warszawa	A-35
Katarzyna	Domańska	Częstochowa	B-61
Andrzej	Domański	Opole	A-44
Paulina M.	Dominiak	Warszawa	A-37, A-39, S-05
Viktor	Domuchowski	Warszawa	B-53, B-54
Krzysztof	Drabent	Wrocław	B-43
Henryk	Drozdowski	Poznań	O-16, B-65, B-66, B-67, B-68
Aleksandra	Drzewiecka	Lublin	A-22, B-76
Michał	Duda	Kraków	<b>O-07</b>
Łukasz	Dudek	Kraków	A-15
Krzysztof	Durka	Warszawa	A-13
Izabela	Dybała	Lublin	<b>B-20</b>
Alicja	Dycfeld	Wrocław	B-02
Е.	Dynowska	Warszawa	B-69
Piotr	Dziawa	Warszawa	<i>B-54</i>
Kamil	Dziubek	Poznań	S-08
Julita	Eilmes	Kraków	A-15
Krzysztof	Ejsmont	Opole	A-43, A-44, A-45, B-06
Marta	Filipowska	Kraków	B-22

Jan	Fink-Finowicki	Warszawa	<b>B-53</b>
Magdalena	Fraitak	Łódź	B-59
Anna	Froelich	Poznań	A-05
Inga	Gajewska	Wrocław	B-51
Wojciech	Galej	Warszawa	<i>S-05</i>
Marta	Galicka	Warszawa	<b>B-54</b>
Е.	Garcia	Hiszpania	<i>0-18</i>
Р.	Garczarek	Wrocław	<b>B-34</b>
Anna	Gągor	Wrocław	A-87
Maria	Gdaniec	Poznań	B-26, B27
Isabelle	Gillaizeaui	Francja	A-41
Tadeusz	Glenc	Pszów	<b>O-14</b>
Michał	Głowacki	Warszawa	<b>B-53</b>
Marek L.	Główka	Łódź	O-10, A-33
Grzegorz	Gołaszewski	Siedlce	A-42
М.	Goły	Kraków	0-18
Edward A.	Görlich	Kraków	
Teodor P.	Gotszalk	Wrocław	<b>B-86</b>
Manuel Fernández	Gómez,	Hiszpania	A-22
Ludwik	Górski	Otwock- Świerk	A-64, B-56
Sławomir J.	Grabowski	Łódź	<b>B-06</b>
Aleksandra	Grezer	Wrocław	<b>B-75</b>
Jarosław	Grolik	Kraków	A-15
Rafał	Grubba	Gdańsk	<b>B-36</b>
Marlena	Gryl	Kraków	A-18
<i>L</i> . <i>D</i> .	Gulay	Wrocław	<b>B-14</b>
Wojciech	Gurdziel	Katowice	A-73, A-74
Andrzej K.	Gzella	Poznań	A-05
Barbara	Hachuła	Katowice	<b>B-16</b>
Tomasza	Hałas	Poznań	<b>B-68</b>
Jerzy	Hanuza	Wrocław	B-56
Beata	Herbaczyńska	Warszawa	<i>O-03</i>
Stanisław	Hodorowicz	Kraków	

Małgorzata	Hołyńska	Wrocław	A-49, A-50
Maria	Horst	Poznań	B-67
Anna A.	Hoser	Warszawa	A-39
Eric	Hovestreydt	Niemcy	0-11
Aneta	Idczak	Poznań	A-75
Agnieszka	Iwan	Wrocław	A-53
Józef	Iwaszko	Częstochowa	A-84
Katarzyna	Jakóbek	Poznań	A-79
Ewa	Jakubczyk	Częstochowa	B-70
Mieczysław	Jakubczyk	Częstochowa	<i>B-70</i>
Jan	Janczak	Wrocław	O-04, A-23, A-24, B-34, B-47, B-48
Jarosław	Janik	Opole	A-45
Elżbieta	Jankowska	Poznań	<i>B-52</i>
Katarzyna N.	Jarzembska	Warszawa	S-05
Marcin	Jasiński	Łódź	<i>B-06</i>
Mariusz	Jaskólski	Poznań	B-52
Said	Jebors	Francja	A-01
Lucjan B.	Jerzykiewicz	Wrocław	A-48, A-52, B-02
Grzegorz	Jezierski	Opole	
Damian	Jęczmiński	Poznań	
Wojciech Kazimierz	Jóźwiak	Łódź	<i>B-72</i>
Natalia	Juszczyk	Kraków	<i>B-23</i>
Perła	Kacman	Warszawa	<i>B-54</i>
Karolina	Kafarska	Łódź	A-11
Przemysław	Kalicki	Warszawa	B-18, A-42
Radosław	Kamiński	Warszawa	O-03, A-13, A-35
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	A-42, A-47
Stanisław	Karski	Łódź	B-59, B-60
Zbigniew	Kaszkur	Warszawa	
Andrzej	Katrusiak	Poznań	<i>O-21, A-75, A-78, A-79,</i> <i>B-15, B-73, S-08</i>
Leszek	Kępiński	Wrocław	A-58, A-65, B-75

Tatyana	Kharlamova	Kazachstan	<i>B-27</i>
Ryszard	Kierzek	Poznań	<i>O-01</i>
Rusudan	Kikaleshvili	Warszawa	<i>B-53, B-54</i>
Agnieszka	Kiliszek	Poznań	O-01
Vasyl	Kinzhybalo	Wrocław	O-04
Krzysztof	Kisiel	Łódź	<i>B-81, B-84</i>
Renata	Kisiel	Łódź	<i>B-81, B-84</i>
Ireneusz	Kocemba	Łódź	<i>B-71</i>
Andrzej	Kochel	Wrocław	A-46
Magdalena	Kołaczyńska	Opole	A-44
Radosław	Kołkowski	Wrocław	B-31
Robert	Kołodziejczyk	Poznań	B-86
Bohdan	Korybut-Daszkiewicz	Warszawa	A-35
А.	Kosar	Kanada	<i>O-02</i>
Janusz W.	Kosiński	Wyszków	<i>B-77</i>
Jerzy	Kossakowski	Warszawa	A-22, B-76
Konga	Kościewicz	Warszawa	B-57
Joanna	Kowalska	Kraków	A-81, B-74
Andrzej	Kowalski	Wrocław	
Maciej	Kozak	Poznań	A-08, A-09
Anna	Kozakiewicz	Toruń	A-28
Bartłomiej	Kozakowski	Kraków	<i>O-07, A-61</i>
Marcin	Kozanecki	Łódź	<b>B-78</b>
Anna E.	Kozioł	Lublin	A22, B-17, B-20, B-76
Janusz	Kozłowski	Wrocław	<i>B-86</i>
Ζ.	Krajczyk	Wrocław	<i>B-70</i>
Jan	Krasoń	USA	A-82
Anna	Krawczuk	Kraków	A-18, W-02
Jacek	Krawczyk	Katowice	A-77
Marta S.	Krawczyk	Wrocław	<b>B-04</b>
Monika K.	Krawczyk	Wrocław	B-03
Natasza	Krawczyk	Łódź	<b>B-60</b>
Rafał	Kruszyński	Łódź	A-04, B-09, B-29, B-30, B-32, B-33
Karol	Krzymiński	Gdańsk	<b>B-45</b>

Włodzimierz	Krzyżosiak	Poznań	0-01
Maria	Kubiak	Wrocław	A-49
Ryszard	Kubiak	Wrocław	B-47, B-48
Maciej	Kubicki	Poznań	B-05, S-02
Damian	Kucharczyk	Wrocław	
Barbara	Kucharska	Częstochowa	O-17, B-61, B-62
Małgorzata	Kucharska	Wrocław	
Paweł	Kuczera	Kraków	A-61
Edyta	Kulej	Częstochowa	O-17
Dagmara	Kulesza	Wrocław	A-67
Agnieszka	Kuna	Kraków	<i>O-20</i>
Katarzyna	Kurpiewska	Kraków	A-31, A-16, B-01
Joachim	Kusz	Katowice	A-68, B-09, B-16, B-29, B-30, B-32, B-33
Anna	Kwiecień	Wrocław	A-25, B-49
Paulina	Kwintal	Łódź	<i>B</i> -72
Janusz B.	Kyzioł	Opole	A-45
С.	Lathe	Niemcy	A-66
<i>A. N</i> .	Lazar	Francja	<b>B-28</b>
Janusz	Leciejewicz	Warszawa	<i>B-07, B-08</i>
Marta	Lenkiewicz	Opole	A-43
Barbara	Leśniewska	Warszawa	A-01
Wiesława	Lewgowd	Łódź	A-33
Krzysztof	Lewiński	Kraków	A-16, A-31, A-41, B-01
Ksymena	Liadis	Gdańsk	<b>B-40</b>
Teodozja	Lipińska	Siedlce	A-14
Janusz	Lipkowski	Warszawa	S-01
Tadeusz	Lis	Wrocław	A-50, A-51, B-03, B-04, B-41, B-51
Joanna	Loch	Kraków	A-16, A-31
Sergiusz	Luliński	Warszawa	A-13
Ł.	Lupa	Katowice	A-87
Agnieszka	Łapczuk-Krygier	Gdańsk	B-37
Wiesław	Łasocha	Kraków	A-57, B-21, B-22, B-23
Paweł	Ławniczak	Poznań	A-06, A-07

К.	Ławniczak- Jabłońska	Warszawa	O-02
Т.	Łukasiewicz.	Warszawa	A-80
Kazimierz	Łukaszewicz	Wrocław	
Elżbeta	Łusakowska	Warszawa	<i>B-54</i>
Barbara	Machura	Katowice	B-09, B-29, B-30, B-32, B-33
<i>G</i> .	Maciejewska	Wrocław	A-03
Izabela	Madura	Warszawa	<b>B-44</b>
Magdalena	Makarewicz.	Kraków	
Ewa	Malicka	Katowice	A-87
Agnieszka	Malinowska	Warszawa	
Maura	Malińska	Warszawa	A-36
К.	Maliszewska	Wrocław	A-03
Magdalena	Małecka	Łódź	
Małgorzata	Małecka	Wrocław	
Paulina	Małecka	Poznań	A-04
Jan	Małecki	Katowice	
Grzegorz			
Hanna	Małuszyńska	Poznań	A-26
Waldemar	Maniukiewicz	Łódź	B-59, B-60, B-71, B-72
Magdalena	Mansfeld	Poznań	B-73
Aneta	Marcinkowska	Wrocław	A-58
Zorica	Marinković- Stanojević	Serbia	A-56
Liliana	Mazur	Lublin	B-17
Ζ.	Mazurak	Zabrze	A-04
Mathias	Meyer	Wrocław	W-03
Marek	Michalec	Kraków	A-69, A-70, A-71, A-72
Anna	Michta	Katowice	
Andrzej J	Miecznikowski	Wrocław	A-82
Witold	Mielcarek	Wrocław	A-53, A-83
Anna	Mietlarek- Kropidłowska	Gdańsk	A-19, A-85
Piotr	Milart	Kraków	B-31
Grzegorz	Mlostoń	Łódź	<i>B-06</i>

Halina	Młodecka	Łódź	<i>B-83</i>
Bożena	Modzelewska- Banachiewicz	Bydgoszcz	<i>B-17</i>
Mariusz	Mojzych	Siedlce	<i>A-47</i>
Naroa	Molina	Hiszpania	A-81
Izabela	Mossakowska	Wrocław	A-40, A-27
Lucyna	Natkaniec-Nowak	Kraków	A-17
Wiktor	Niedzicki	Warszawa	0-21
Adam	Niemira	Opole	A-45
Wojciech	Nitek	Kraków	A-20, B-21
Zygmunt	Nitkiewicz	Częstochowa	<i>O-17, B-62</i>
Jacek	Nowacki	Warszawa	A-36
Maria	Nowak	Katowice	B-16
Marzena	Nowak	Opole	A-44
Krzysztof	Nowakowski	Poznań	B-66
Waldemar	Nowicki	Poznań	A-21, A-66, B-58
Justyn	Ochocki	Łódź	A-10, A-12
Andrzej	Okuniewski	Gdańsk	B-19
Andrzej	Olczak	Łódź	O-08, O-10
Andrzej	Olech	Wrocław	O-09
Anna	Olejniczak	Poznań	A-75, A-78
Barbara	Oleksyn	Kraków	A-14, A-20
Marta	Orlikowska	Poznań	B-52
Natalia	Orlińska	Katowice	A-86
Kinga	Ostrowska	Poznań	A-78
Marcin	Oszajca	Kraków	B-23
Piotr	Ozga	Kraków	A-69, A-71, A-72
Р.	Pacek	Katowice	A-80
Aleksander	Padewski	Lublin	<i>B-26</i>
Karolina	Pająk	Kraków	A-57
Zdzisław	Pająk	Poznań	A-26
Damian	Paliwoda	Gdańsk	A-85
Agata	Palusiak	Łódź	<i>B-06</i>

Marcin	Palusiak	Łódź	<i>B-06</i>
Wojciech	Paszkowicz	Warszawa	A-59
Marek	Paściak	Wrocław	
Agnieszka	Paul	Poznań	B-05
Cz.	Pawlaczyk	Poznań	A-07
Monika	Pędras	Katowice	<i>B-16</i>
Zuzanna	Pietralik	Poznań	A-08
Adam	Pietraszko	Wrocław	O-19, A-56, A-07
Antoni	Pietrzykowski	Warszawa	<i>O-03</i>
Jerzy	Pikies	Gdańsk	<i>B-36</i>
Paweł	Piszora	Poznań	A-59, A-66
Vasyl G.	Pivovarenko	Ukraina	B-25
Natalia	Piwowarska	Gdańsk	<b>B-38</b>
Agnieszka	Pladzyk	Gdańsk	A-32
Agnieszka	Plutecka	Poznań	S-06
Katarzyna	Pogorzelec Glaser	Poznań	A-06, A-07
Krzysztof	Polański	Łódź	<b>B-77</b>
Wojciech	Prochwicz	Częstochowa	B-63
Krystyna	Prociów	Wrocław	A-83
Władysław	Proszak	Rzeszów	A-62, A-63
М.	Puszyńska- Tuszkanow	Wrocław	A-02, A-03
Adrianna	Radulska	Gdańsk	A-09
Piotr	Radzio	Otwock-Świerk	A-64
Alicja	Rafalska-Łasocha	Kraków	B-21, A-57
Wiesław	Rakowski	Kraków	A-81
Wiktoria	Ratuszek	Kraków	A-81, B-64, B-74
Paweł	Roman	Gdańsk	B-35, B-39
Anna	Romaniuk	Poznań	B-65
Grzegorz	Romanowski	Gdańsk	<i>B-24</i>
Р.	Romanowski	Warszawa	B-69
Alexander D.	Roshal	Ukraina	<b>B-25</b>
Mikołaj F.	Rudolf	Wrocław	B-11, B-12
М.	Ruf	USA	0-11

Tomás Peña	Ruiz	Hiszpania	A-22
Andrzej	Rykowski	Siedlce	A-42
Wojciech	Rypniewski	Poznań	O-01
Janusz	Ryś	Kraków	<i>B-64</i>
Janusz	Sadowski	Warszawa	B-54, B-69
Janusz	Serwatowski	Warszawa	A-13
<i>V. Ya.</i>	Shemet	Ukraina	<i>B-14</i>
Oleksandr	Shkurenko	Warszawa	B-28
Miłosz	Siczek	Wrocław	B-04, B-41
А.	Sienkiewicz	Szwajcaria	<i>O-02</i>
Lesław	Sieroń	Łódź	O-10, A-15
М.	Sikora	Kraków	<i>O-02</i>
Wiesława	Sikora	Kraków	O-20
Artur	Sikorski	Gdańsk	A-29, A-30, B-24, B-25, B-45, B-46
Tadeusz	Skarżyński	Wielka Brytania	0-12
Agnieszka	Skórska-Stania	Kraków	A-14
Stanisław Jan	Skrzypek	Kraków	O-18, A-81
Julia	Skumiel	Poznań	
А.	Smaoune	Francja	<i>B-28</i>
Przemysław	Sobieszczyk	Łódź	B-06
Piotr	Sobota	Wrocław	A-48
Justyna	Socha	Gdańsk	B-35, B-39
Katarzyna	Sowińska	Łódź	<i>O-05</i>
Dorota	Spychała	Warszawa	B-50
Katarzyna	Stadnicka	Kraków	A-17, A-18, B-42, W-04
<i>D</i> .	Starosta	Wrocław	A-02
Wojciech	Starosta	Warszawa	B-07, B-08
Wiktoria	Staszak	Wrocław	A-55
Grzegorz	Stefański	Poznań	B-15
Zdzisław M.	Stępień	Częstochowa	B-63, B-70
Julia	Stępień-Damm	Wrocław	
Szymon	Stolarek	Warszawa	O-13

Tomasz	Story	Warszawa	<i>B-54</i>
Kazimierz	Stróż	Katowice	A-76
Marta	Struga	Warszawa	B-76
Radek	Strzałka	Kraków	A-61
Wioleta	Strzelczyk	Łódź	B-06
L.	Suárez	Kanada	<i>O-02</i>
Marzena	Suder	Kraków	B-42
С.	Sułkowski	Wrocław	A-86
Kinga	Suwińska	Warszawa	A-01, B-28
Małgorzata	Szczesio	Łódź	A-33
Przemysław	Szklarz	Wrocław	A-51
Janusz	Szklarzewicz	Kraków	A-17
Krzysztof	Szostek	Katowice	A-73, A-74
Krzysztof	Sztanke	Lublin	<i>B-20</i>
Marian	Szurgot	Łódź	B-77, B-78, B-79, B-80, B-81, B-82, B-83, B-84, B-85
Władysława	Szuszkiewicz	Wrocław	A-54
Aneta	Szymańska	Poznań	B-86
Aneta	Szymańska	Gdańsk	A-09
Andrzej	Szytuła	Kraków	
Katarzyna	Ślepokura	Wrocław	A-51
Magdalena	Śliwa	Kraków	A-69,A-71
Zbigniew	Świątek	Kraków	A-69, A-70, A-71, A-72
А.	Świetlicka	Katowice	<i>B-09</i>
Anna	Świtlicka	Katowice	B-32, B-33
Badri	Taliashvili	Warszawa	<i>B-54</i>
Michał	Taube	Poznań	A-09
Tomasz	Toboła	Kraków	A-17
Dmytro	Trots	Niemcy	A-21
Bartosz	Trzewik	Kraków	W-01
Elżbieta	Trzop	Wrocław	
Damian	Trzybiński	Gdańsk	A-29, B-45, B-46
Izabela	Tszydel	Łódź	B-78, B-79, B-85
Ilona	Turowska-Tyrk	Wrocław	A-34

Małgorzata	Tyszka-Czochara	Kraków	<i>B-42</i>
Zbigniew	Urbanek	Kraków	A-20
Zofia	Urbańczyk- Lipkowska	Warszawa	A-42, A-47, B-18
Józef	Utko	Wrocław	A-48
Veneta	Videnova- Adrabińska	Wrocław	A-23, A-24
<i>M.S.</i>	Walczak	Warszawa	<i>O-02B-42</i>
Wiktor	Walerczyk	Wrocław	A-55, A-56
Joanna	Warycha	Wrocław	A-83
Alicja	Waśkowska	Wrocław	
Iwona	Wawer	Warszawa	B-50
Michał	Wera	Gdańsk	A-30, B-24, B-25
Grzegorz	Wesela-Bauman	Warszawa	
Marek	Weselski	Wrocław	B-11, B-12
Andrzej	Węsek	Pszów	O-15
Barbara	Wicher	Poznań	B-27
Edyta	Wierzbicka	Warszawa	
Magdalena	Wilk	Wrocław	A-23, A-24
Piotr	Wilk	Wrocław	A-54
Zbigniew	Wiśniewski	Świerk	A-64
Małgorzata	Witkowska	Kraków	A-81, B-64
Stanisław	Witkowski	Białystok	B-50
Izabela	Witońska	Łódź	B-59, B-60
Anna	Wnęk		A-60
Agnieszka	Wojciechowska	Wrocław	A-52, B-02, B-13
Jakub	Wojciechowski	Łódź	O-05, O-10, A-10, A-11, A-12
Tomasz	Wojciechowski	Warszawa	B-54, B-69
Wiesław	Wojnowski	Gdańsk	B-40
Andrzej	Wojtczak	Toruń	A-28
Krystyna	Wokulska	Katowice	A-80
Zygmunt	Wokulski	Katowice	A-73, A-74, A-86
Wojciech M.	Wolf	Łódź	O-05, A-10, A-11, A-12
Mariusz	Wolff	Katowice	B-09, B-29, B-30, B-32

Michał	Wolniak	Warszawa	B-50
Janusz	Wolny	Kraków	O-07, A-60, A-61
А.	Wolska	Warszawa	<i>O-02</i>
Marek	Wołcyrz	Wrocław	
К.	Wołyńska	Wrocław	A-02
Krzysztof	Woźniak	Warszawa	O-03, A-13, A-35, A-36, A-37, A-39, S-03
Dominik	Wójcik	Warszawa	
Grażyna Maria	Wójcik	Wrocław	A-27, A-40
Marcin	Wójtowicz	Wrocław	A-65
Anna	Wróbel	Częstochowa	B-62
Magdalena	Wróbel-Jędrzejewska	Łódź	B-71
Waldemar	Wysocki	Siedlce	A-42
<i>F</i> .	Yokaichiya	Niemcy	<i>B-58</i>
Janusz	Zachara	Warszawa	O-06, B-44
Beata	Zadykowicz	Gdańsk	A-29, A-30, B-45
Jacek	Zaleski	Opole	A-45
Robert	Zaleśny	Wrocław	A-40
Lucjusz	Zaprutko	Poznań	A-05
Dariusz	Zasada	Otwock-Świerk	A-64
Joanna	Zawadzka	Gdańsk	B-46
Mirosław	Zawadzki	Wrocław	A-55
Sylwia	Zelek	Kraków	A-17
Jerzy	Zieliński	Warszawa	
Jerzy	Zon	Wrocław	A-23, A-24
J.	Zoń	Wrocław	<i>B-34</i>
Maciej	Zubko	Katowice	A-68
Krzysztof	Zwoliński	Kraków	A-15
Eugeniusz	Zych	Wrocław	A-58, A-65, A-67, B-55, B- 75
Natalia	Żaczek	Siedlce	A-47
Józef	Żmija	Warszawa	



# SuperNova™

### The Fastest, Most Intense Dual Wavelength X-ray System

- Automatic wavelength switching between Mo and Cu X-ray micro-sources
- 50W X-ray sources provide up to 3x more intensity than a 5kW rotating anode
- Fastest, highest performance CCD.
   Large area 135mm Atlas<sup>™</sup> or highest sensitivity Eos<sup>™</sup> 330 (e-/X-ray Mo) gain
- Full 4-circle kappa goniometer
- AutoChem<sup>™</sup>, automatic structure solution and refinement software
- Extremely compact and very low maintenance



driving X-ray innovation www.oxford-diffraction.com sales@oxford-diffraction.com



## SuperNova<sup>TM</sup> Highest Quality & Reliability Protein System

- High intensity, Nova micro-focus X-ray source
- 4-circle kappa goniometer
- Fastest, highest performance,165 mm CCD
- Automated strategy driven data collection & parallel data reduction
- Low cost of ownership & low maintenance

### driving X-ray innovation



www.oxford-diffraction.com

sales@oxford-diffraction.com



driving X-ray innovation

## Making crystallography easier



- Easy to use Graphical User Interface
- Superb quality data using profile fitting
- Fully automatic data collection, parallel reduction and finalisation
- Intelligent strategy software
- Specialist 'Power Tools' for problematic data sets
- Command line access to 100's of specialist commands
- Choice of full manual control
- Remote control of cryo-devices and X-ray generators
- Real time data summary reports
- Free to ALL our existing users





### Supplied with the Oxford Diffraction range of diffractometers

#### $sales@oxford-diffraction.com \ www.oxford-diffraction.com$

 Europe
 Tel: +44 (0)1865 291600
 Fax: +44 (0)1865 291601

 North America
 Tel: +1 540 443 9272
 Fax: +1 540 443 3672

 Asia
 Tel: +852 2571 9188
 Fax: +852 2571 9855



## Why wait? X-ray through the plate!




Bruker Polska Sp. z o.o.



Odwiedź nas na stronie internetowej www.bruker.pl lub zadzwoń (61) 868 90 08



NMR/EPR/MS/X-RAY/OES/CS-ONH



**Bruker AXS** 



- Designed for smallest, most challenging crystals
- Combines 30 W IµS<sup>TM</sup> microfocus sealed tube X-ray source with APEX II CCD detector
- Exceeds the performance of a 5 KW rotating anode system with graphite monochromator

www.bruker-axs.com

think forward	 SC-XRD

## **PIXCEL**



Rastrowy detektor półprzewodnikowy

Najwyższa liniowość zliczeń

Najwyższa rozdzielczość kątowa

Możliwość zastosowania jako detektor punktowy i liniowy

Praca w trybie statycznym i skaningowym

Solidny i bezobsługowy

Stworzony przy współpracy z CERN Medipix2 konsorcjum



The Analytical X-ray Company

PANalytical



\_\_\_\_\_ notatki \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ notatki \_\_\_\_\_

