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

# 52 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting

Walne Zebranie i Panel Dyskusyjny PTK

Wrocław, 24 - 26 VI 2010

# 52 Konwersatorium Krystalograficzne

Walne Zebranie i Panel Dyskusyjny PTK Wrocław, 24 – 26 czerwca 2010 r.

> Program Streszczenia komunikatów Lista uczestników i autorów prac

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

#### Sponsor:

Oxford Diffraction / a part of Agilent Technologies (www.oxford-diffraction.com)

#### 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)

#### Komitet Organizacyjny Konwersatorium:

Adam Pietraszko - przewodniczący, Kazimierz Łukaszewicz - honorowy przewodniczący, Ewa Bukowska, Marek Daszkiewicz, Anna Gągor, Wasyl Kindżybało, Dorota Komornicka, Małgorzata Kucharska, Ryszard Kubiak, Jan Janczak, Marek Wołcyrz.

#### Komitet Organizacyjny Panelu Dyskusyjnego PTK:

Janusz Lipkowski, Zbigniew Kaszkur.

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 52 Konwersatorium Krystalograficznego oraz Walnego Zebrania i Panelu Dyskusyjnego PTK dziękują wszystkim uczestnikom za udział w konferencji. Życzymy owocnych obrad i miłego pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

*Na okładce:* Potencjał elektrostatyczny mapowany na izopowierzchni gęstości elektronowej (0.07e/Å) dla jednoskośnej odmiany polimorficznej chlorowodorku DMANu.

Z komunikatu O-7: Anna A. Hoser, Łukasz Dobrzycki, Matthias Gutmann, Krzysztof Woźniak, "Zastosowanie eksperymentalnie i teoretycznie wyznaczonych rozkładów gęstości elektronowych w badaniach polimorfizmu". Rysunek został wykonany w programie Mollso [C.B. Hübschle and P. Luger, J. Appl. Cryst. 39 (2006) 901-904].

# PROGRAM KONWERSATORIUM, WALNEGO ZEBRANIA I PANELU DYSKUSYJNEGO PTK

Czwartek, 24 czerwca 2010 r.

9:00 - 9:10 O	TWARCIE KONWERSATORIUM
---------------	------------------------

9:10 – 9:35	<u>Kazimierz Łukaszewicz</u> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Rozpraszanie dyfuzyjne, uporządkowanie bliskiego zasięgu i struktury nanodomenowe"	0-1
9:35 – 10:00	<u>Anna Bujacz</u> , Grzegorz Bujacz, Izabela Redzynia Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka <b>"The crystal structure of β-fructofuranosidase from <i>Bifidobacterium</i> <i>longum</i>"</b>	0-2
10:00 – 10:30	<u>Agnieszka Kiliszek</u> , Ryszard Kierzek, Włodzimierz Krzyżosiak, Wojciech Rypniewski Zespół Struktury i Funkcji Biomolekuł, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań "Struktura powtórzeń CAG w dupleksach RNA. Implikacje dla badań nad chorobami TREDs"	0-3
10:30 – 10:50	<u>Wojciech Białek</u> , Szymon Krzywda, Andrzej Szczepaniak, Mariusz Jaskólski Zakład Biofizyki, Wydział Biotechnologii, Uniwersytet Wrocławski; Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań; Centrum Badań Biokrystalogra- ficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań <b>"Wysokorozdzielcze struktury utlenionego i zredukowanego</b> <b>cytochromu </b> <i>c</i> <sub>6</sub> "	O-4
10:50 – 11:20	PRZERWA	
11:20 – 11:45	<u>Marek Główka</u> , Andrzej Olczak, Małgorzata Szczesio, Jolanta Gołka Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka <b>"Planarność a aktywność tuberkulostatyczna estrów kwasów</b> ditiokarbazowych"	O-5
11:45 – 12:05	<u>Anna Krawczuk-Pantula</u> , Katarzyna Stadnicka Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Rozkład gęstości elektronowej w strefie koordynacyjnej atomów cynku w solach z kwasem jabłkowym"</b>	0-6

12:05 – 12:30	Anna Hoser, Łukasz Dobrzycki, Matthias Gutmann, Krzysztof Woźniak Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; Wydział Chemii, Uniwersytet Duisburg-Essen, Niemcy; Rutherford Appleton Laboratory, Didcot, Wielka Brytania "Zastosowanie eksperymentalnie i teoretycznie wyznaczonych rozkładów gęstości elektronowych w badaniach polimorfizmu"	0-7
12:30 – 12:55	<u>Joanna Bąk</u> , Paulina Dominiak Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski "Verification of the structural and electrostatic properties obtained by the use of the different aspherical scattering factors databases"	O-8
12:55 – 13:20	<u>Kazimierz Stróż</u> Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice <b>"Kryterium podziału sieci na 14 typów komórek Bravais'go"</b>	0-9
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:30	Bernd Hasse, Jörg Wiemann, Carsten Michaelsen, Alexandra Hembd, Uwe Heidorn, Steffen Kroth, Frank Hertlein Incoatec GmbH, Geesthacht, Germany "State-of-the-art multilayer optics for X-ray analytics"	O-10
15:30 – 16:00	<u>Marcus Winter</u> , <u>Mathias Meyer</u> Oxford Diffraction Ltd., Yarnton, United Kingdom; Oxford Diffraction Poland, Wrocław <b>"Oxford Diffraction: recent advances in crystallography and optimal</b> data collection strategies for area detector diffractometers"	0-11
16:00 – 16:30	Bernd Hinrichsen, Martin Adam, Michael Carr, Dieter Schollmeyer Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany; Bruker UK Ltd., Coventry, United Kingdom; Institute of Organic Chemistry, Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany "Automated single crystal structure determination – a crystallography tool for synthetic chemists?"	0-12
16:30 – 17:00	<u>Mark Benson</u> Rigaku Europe, Kemsing, Sevenoaks, United Kingdom <b>"Latest developments for the home laboratory from Rigaku"</b>	0-13
17:00 – 17:30	<u>Szymon Stolarek</u> PANalytical B.V. Oddział w Polsce, Warszawa <b>"Świat dyfrakcji przestał być płaski</b> "	0-14
17:30 – 19:30	SESJA PLAKATOWA – A	

19:30 – 21:30 SPOTKANIE TOWARZYSKIE – ZAPRASZA OXFORD DIFFRACTION

# Piątek, 25 czerwca 2010 r.

9:00 – 9:25	<u>Henryk Drozdowski</u> Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań <b>"X-ray analysis of soft matter"</b>	0-15
9:25 – 9:55	S. Baran, M. Bałanda, Ł. Gondek, A. Hoser, K. Nenkov, B. Penc, D. Kaczorowski, <u>Andrzej Szytuła</u> Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków; Instytut Fizyki Jądrowej PAN, Kraków; Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków; BENSC, Helmholtz-Zentrum, Berlin, Niemcy; Leibniz Institute for Solid State and Materials Research, Dresden, Niemcy; Międzynarodowe Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur, Wrocław; Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław <b>"Strukturalne aspekty megnetycznych przejść fazowych w związkach</b> <b>międzymetalicznych"</b>	0-16
9:55 – 10:20	<u>Paweł Tomaszewski</u> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław " <i>p</i> , <i>T</i> , <i>x</i> , a może także <i>d</i> ?"	0-17
10:20 – 10:45	<u>Bartosz Trzewik</u> , Marlena Gryl, Tomasz Seidler, Ewa Brocławik, Katarzyna Stadnicka Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków; Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Kraków "Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej – koniec czy początek badań chemika organika?"	0-18
10:45 – 11:10	<u>Janusz Lipkowski</u> , Anna Bielejewska, Monika Asztemborska Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa <b>"Solwatacja cyklodekstryn w fazie stałej"</b>	0-19
11:10 – 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 – 15:30	WALNE ZEBRANIE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO	
15:30 – 16:15	Wykład na zaproszenie Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego	
	<u>Krzysztot Królas</u> Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków <b>"Informacja o stanie prac nad polskim synchrotronem"</b>	W-1

16:15 – 16:35 PRZERWA

16:35 – 16:40	WRĘCZENIE NAGRÓD PRZEWODNICZĄCEGO KOMITETU KRYSTALOGRAFII PAN ZA NAJLEPSZE PREZENTACJE PLAKATOWE KONWERSATORIUM	
16:40 – 17:05	<u>Julia Bąkowicz</u> , Ilona Turowska-Tyrk Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska <b>"Monitorowanie wewnątrzcząsteczkowej reakcji fotochemicznej w kryształach wybranych związków"</b>	O-20
17:05 – 17:20	<u>Przemysław Kalicki</u> , Zofia Urbańczyk-Lipkowska, Masashi Yokoyama, Koichi Tanaka Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa; Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering & High-Tech Research Centre, Kansai University, Suita, Osaka, Japan <b>"Dwie formy 1,4-bis(1,3-dioxo-2-indenylideno)cykloheksanu:</b> własności termo- i fotochromowe"	0-21
17:20 – 17:40	<u>Katarzyna Jarzembska</u> , Paulina Dominiak Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski "Estimation of intermolecular interactions of the nucleic acids bases with the aid of the UBDB databank and some atom-atom potentials. Validation of the available methods"	0-22
17:40 – 18:05	Agata Błażewicz, Zbigniew Fijałek, <u>Jan Maurin</u> , Adam Mazurek Narodowy Instytut Leków, Warszawa; Instytut Energii Atomowej <i>Polatom</i> , Otwock-Świerk "Leki sfałszowane – badania za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej i spektrometrii mas"	0-23

18:05 ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM

# Sobota, 26 czerwca 2010 r.

PANEL DYSKUSYJNY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO "PRZYSZŁOŚĆ KRYSTALOGRAFII EKSPERYMENTALNEJ"

#### 9:00 – 11:00 REFERATY WPROWADZAJĄCE – Z PERSPEKTYWY GŁÓWNYCH DOSTAWCÓW APARATURY

Bernd Hinrichsen, Bruker AXS GmbH Mark Benson, Rigaku Europe Szymon Stolarek, PANalytical Damian Kucharczyk, Oxford Diffraction

- 11:00 11:15 PRZERWA
- 11:15 13:00 Dyskusja panelowa moderowana przez Janusza Lipkowskiego i Zbigniewa Kaszkura.
  Mile widziane będą przygotowane wystąpienia dyskutantów w postaci krótkich (5-10 min.) prezentacji, jak również krótsze głosy prezentujące własną wizję trendów rozwojowych, największe wyzwania naukowe, czy przewidywania przełomowych osiągnięć technologicznych.

13:00 - 14:00 OBIAD

REFERATY PLENARNE ORAL SESSIONS

### ROZPRASZANIE DYFUZYJNE, UPORZĄDKOWANIE BLISKIEGO ZASIĘGU I STRUKTURY NANODOMENOWE

#### Kazimierz Łukaszewicz

#### Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Obrazy dyfrakcyjne struktur uporządkowanych, jak również całkowicie nieuporządkowanych zawieraja tylko refleksy braggowskie. Natomiast uporządkowanie bliskiego zasięgu sprawia, że oprócz refleksów braggowskich, pomiędzy węzłami sieci odwrotnej pojawia się rozpraszanie dyfuzyjne, które dyfraktometr rentgenowski pomija. Pomiary rozpraszania dyfuzyjnego wymagają specjalnej procedury. Nie ma natomiast utartych metod prowadzenia dalszych obliczeń. Dla każdego przypadku dobrać trzeba odpowiednie metody. Strukturę nanodomenowa można obliczyć i pokazać metodą RMC (Reverse Monte Carlo). Położenia poszczególnych atomów trzeba zmieniać w sposób przypadkowy tak długo, aż osiągnie się zgodność pomiędzy obliczonym i zmierzonym rozpraszaniem dyfuzyjnym.

Przykłady rozpraszania dyfuzyjnego, uporządkowania bliskiego zasięgu i struktury nanodomenowej podane zostaną na przykładzie wybranych prac wykonanych w Zakładzie Krystalografii INTiBS PAN.

- [1] J. Krawczyk, A. Pietraszko and K. Łukaszewicz (2002). Diffuse X-ray Scattering and Reverse Monte Carlo Simulation of the Short Range Order in Ytterbium Iodine Phthalocyanine [YbPc<sub>2</sub>]I<sub>2</sub>, *Acta Cryst.* **B58**, 632.
- [2] K. Łukaszewicz, A. Pietraszko, and M. Kucharska (2005). Diffuse scattering and ordering in the short-range modulated paraelectric phase of sodium nitrite, NaNO<sub>2</sub> *Acta Cyst.* **B61**, 473-480.
- [3] K. Łukaszewicz, A. Pietraszko and M. Kucharska (2008). Diffuse scattering, short range order and nanodomains in the paraelectric SbSI, *Ferroelectrics* **375**, 170-77.

### THE CRYSTAL STRUCTURE OF β-FRUCTOFURANOSIDASE FROM *Bifidobacterium longum*

#### Anna Bujacz, Grzegorz Bujacz, Izabela Redzynia

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

The first crystal structure of  $\beta$ -fructofuranosidase from *Bifidobacterium longum* is reported. It is a unique enzyme that allows probiotic bacteria to function in the human digestive system. The crystal structure of the complex of the  $\beta$ -fructofuranosidase with product of hydrolysis – fructose, produced by soaking *apo* crystals in raffinose is also presented. Both described X-ray structures were determined at the resolution of ~1.8 Å.

To choose the search model for molecular replacement we aligned all 4  $\beta$ -fructofuranosidase crystal structures available in PDB to which our enzyme had sequence identity from 22% to 28%. The search model was constructed based on the biggest sequence similarity and the smallest difference in length of the loop connecting the secondary structure elements from 2 structures. The catalytic domain used came from *Thermotoga maritima* (1W2T), while *Aspergillus awamori* (1Y4W) provided the  $\beta$  sandwich domain. Both structures were superposed and an artificial model was built by cutting the side chains of amino acids and leaving the common part with our protein sequence.

Having the artificial model from combined domains from the two structures mentioned above, a solution of the crystal structure of the native  $\beta$ -fructofuranosidase was performed by molecular replacement using *Phaser*. The crystal structure of the complex of  $\beta$ -fructofuranosidase with fructose was solved by molecular replacement using the crystal structure of the native enzyme.

In both cases, the structure refinement was carried out in *Refmac5* using the maximum-likelihood targets and additionally in *Phenix*. TLS parameters, defined separately for each polypeptide chain, were also optimized during the refinement.

This enzyme belongs to the glycoside hydrolase family 32 (GH32) on the sequence-based classification. All these enzymes share a similar fold, containing two domains: an N-terminal five-bladed  $\beta$ -propeller and a C-terminal  $\beta$ -sandwich module. The enzyme investigated by us has an additional N-terminus 19 amino acid  $\alpha$ -helix, which distinguishes it from other already known members of the GH32 family. Structural comparison can highlight the modifications of the enzyme that allow the bacteria to be active in the digestive system of a human host. The GH32 family shows a wide range of substrate specificity. The active site is located in the center of the  $\beta$ -propeller domain, in the bottom of the "funnel". This binding site, -1, responsible for tight fructose binding, is very conserved. The other binding places located in the entrance of the "funnel"; +1, +2 and +3, show lower sequence homology and interact with the substrate less tightly.

- [1] Hopkins, M. J. & MacFarlane, G. T. Journal of Medical Microbiology 51, (2002) 448-454.
- [2] Alberto, F., Jordi, E., Henrissat, B. & Czjzek, M. Biochemical Journal 395, (2006) 457-462.
- [3] Nagem, R. A. P., Rojas, A. L., Golubev, A. M., Korneeva, O. S., Eneyskaya, E. V., Kulminskaya, A. A., Neustroev, K. N. & Polikarpov, I. *JMB* **344**, (2004) 471-480.

## STRUKTURA POWTÓRZEŃ CAG W DUPLEKSACH RNA. IMPLIKACJE DLA BADAŃ NAD CHOROBAMI TREDS

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

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

Trakty powtórzeń CAG, które znajdują się w kodującej części niektórych genów, mogą ulec ekspansji, co powoduje rozwój nieuleczalnych neurodegeneracyjnych chorób poliglutaminowych (polyQ). Prawdopodobny mechanizm rozwoju choroby opiera się na współistnieniu dwóch zjawisk: patogennej obecności zmutowanego białka zawierającego wydłużony łańcuch poliglutaminowy oraz zmianie właściwości transkrytpów zawierających długie trakty CAG (1).

Patogenny RNA tworzy stabilną strukturę drugorzędową typu spinka, składającą się z par G-C i C-G, pomiędzy którymi znajdują się niekanoniczne pary A-A. Ustrukturalizowane trakty CAG są rozpoznawane przez regulator splicingu MBNL1 (2). Udowodniono, że białko to oddziałuje również z powtórzeniami CUG i że może nadmiernie wiązać się z nimi powodując rozwój dystrofii miotonicznej i ataksji móżdżkowo-rdzeniowej typu 8. Patogenne działanie traktów CAG znajdującym się w regionie nie ulegającym translacji zostało również zaobserwowane *in vivo* u *Drosophila melanogaster* (3).

W celu poznania struktury powtórzeń CAG przeanalizowaliśmy strukturę krystaliczną oligomeru GGCAGCAGCC. Otrzymaliśmy dwie różne formy krystaliczne, z których romboedryczna rozpraszała do 0.95 Å a trygonalna do 1.9 Å. Dupleksy zawierają niekanoniczne pary A-A, które doskonale dopasowują się do regularnej helisy A-RNA. Wszystkie reszty adenozynowe są w konformacji *cis* i oddziałują ze sobą pojedynczym wiązaniem wodorowym: C2-H2...N1. Obie zasady tworzące parę A-A są przesunięte w kierunku bruzdy większej, przy czym ta, która jest donorem atomu wodoru, jest bardziej eksponowana i została opisana jako konformacja "kciuk do góry" (ang. *thumb up*). Na podstawie sieci wiązań wodorowych, rozkładu potencjału elektostatycznego i kształtu powierzchni określiliśmy cechy powtórzeń CAG oraz podjęliśmy próbę wyjaśnienia przyczyn powinowactwa białka MBNL1.

- 1. P. K. Todd et al. (2010) Ann Neurol. 67, 291-300
- 2. Y. Kino et al. (2004) Hum. Mol. Genet.13, 495-507
- 3. L. Li et al. (2008) Nature 453, 1107-1112

### WYSOKOROZDZIELCZE STRUKTURY UTLENIONEGO I ZREDUKOWANEGO CYTOCHROMU c<sub>6</sub>

Wojciech Białek<sup>1</sup>, Szymon Krzywda<sup>2</sup>, Andrzej Szczepaniak<sup>1</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Zakład Biofizyki, Wydział Biotechnologii, Uniwersytet Wrocławski <sup>2</sup>Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM <sup>3</sup>Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN w Poznaniu

Struktury przestrzenne cytochromu  $c_6$  z mezofilnej sinicy Synechococcus sp. PCC7002 zostały rozwiązane za pomocą krystalografii rentgenowskiej. Białko wykazuje właściwości spektralne i biochemiczne ( $E_{m,7} = +319 \text{ mV}$ ) identyczne z właściwościami innych cytochromów c<sub>6</sub>. Pomimo iż cytochrom c<sub>6</sub> z Synechococcus sp. PCC7002 jest typowym białkiem tej klasy przenoszącym elektrony między kompleksem cytochromów  $b_6 f$  a fotosystemem I, pod pewnymi względami jest białkiem wyjątkowym. Dwie najmniejsze reszty aminokwasowe, glicyna i alanina, stanowią aż 36% wszystkich reszt tego białka. Dodatkowo w przeciwieństwie do innych cytochromów tej klasy przedstawiany cytochrom c<sub>6</sub> zawiera wstawkę K<sub>44</sub>DGSKSL<sub>50</sub>, która jest całkowicie odmienna od wstawki niedawno odkrytej w podklasie roślinnych i glonowych cytochromów  $c_{6A}$ . Mimo obecności nietypowej wstawki ogólna struktura białka jest bardzo podobna do pozostałych cytochromów  $c_6$ . Opisywany cytochrom  $c_6$ zawiera cztery helisy  $\alpha$ , z których helisa I i IV sa najdłuższe i są prawie prostopadłe względem siebie. Wstawka zlokalizowana jest między helisami II i III - w regionie najbardziej zmiennym, najmniej konserwowanym w cytochromach c<sub>6</sub>. Pierwsze sześć reszt wstawki tworzą wyeksponowaną pętlę, a ostatnia reszta wstawki jest pierwszą resztą helisy III. Pomiędzy resztami wstawki, a także między resztami wstawki a resztą białka, występują liczne oddziaływania niekowalencyjne.

Cytochrom  $c_6$  został wykrystalizowany w obu stanach redoks. Rozdzielczości struktur zredukowanego i utlenionego cytochromu wynoszą odpowiednio 1,22Å i 0,83Å, a wskaźniki *R* wynosiły odpowiednio 0,107 oraz 0,095. Zredukowany cytochrom  $c_6$  zawiera trzy kopie cząsteczek białka na jednostkę asymetryczną w grupie przestrzennej  $P3_2$ , a utleniony krystalizował jako monomer w grupie przestrzennej  $P12_11$ .

# PLANARNOŚĆ A AKTYWNOŚĆ TUBERKULOSTATYCZNA ESTRÓW KWASÓW DITIOKARBAZOWYCH

#### Marek L. Główka, Andrzej Olczak, Małgorzata Szczesio, Jolanta Gołka

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

W ostatnich latach zanotowano raczej niespodziewany wzrost zachorowalności na gruźlicę także w tzw. krajach wysokorozwiniętych, związany z pojawieniem się szczepów *Mycobacterium tuberculosis* odpornych na stosowane dotychczas leki. Spowodowało to rozpoczęcie poszukiwania nowych substancji czynnych przez wiele ośrodków naukowych i przemysłowych. Między innymi zespół prof. Henryka Foksa z Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego zaprojektował i otrzymał szereg estrów kwasów ditiokarbazowych, zawierających funkcje występujace w popularnych, od dawna znanych i stosowanych tuberkulostatykach tioamidowych (górny szereg na schemacie).

Pierwsze otrzymane związki występowały w kryształach w formir dipolarnej, charakteryzującej się rozwidlonym wiązaniem wodorowym oraz szeregiem sprężeń utrzymujących planarność całej cząsteczki, co sugerowało jej znaczenie dla wystąpienia aktywności tuberkulostatycznej. Rentgenograficzne określenie budowy molekularnej wynikającej z kolejnych modyfikacji (w tym również proponowanej na podstawie badań strukturalnych) oraz wyznaczenie ich aktywności tuberkulostatycznej (MIC) w postaci hamowania rozwoju prątków gruźlicy, zwłaszcza szczepów opornych, rzuciły nowe swiatło na zależność pomiędzy strukturą zbadanych związków a ich aktywnością, o czym opowiem.

Praca finansowana z Grantu MNiSW Nr N N204 111735.



# ROZKŁAD GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W STREFIE KOORDYNACYJNEJ ATOMÓW CYNKU W SOLACH Z KWASEM JABŁKOWYM

#### Anna Krawczuk-Pantula, Katarzyna Stadnicka

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

Struktury krysztaliczne jednoskośnego trihydratu jabłczanu cynku(II) oraz tetragonalnego dihydratu wodorojabłczanu cynku(II) zostały rozszyfrowane w latach 1976 oraz 2004 [1,2]. Obecnie w oparciu o niskotemperaturowe (100K) pomiary dyfraktometryczne (dyfraktometr Nonius KappaCCD z przystawką Oxford Cryostream 700 Series Cooler) wyznaczono eksperymentalne rozkłady gęstości elektronowej w kryształach wyżej wymienionych soli korzystając z multipolowego formalizmu Hansena-Coppensa [5] zaimplementowanego w pakiecie programów XD2006 [6]. W oparciu o teorię AIM Badera [7] dokonano topologicznej analizy rozkładu gęstości elektronowej w obrębie cząsteczek oraz w obszarach międzyatomowych oddziaływań elektrostatycznych.

W soli jednoskośnej (I) dwu-ujemny jon jabłczanowy o konfiguracji S jest ligandem mostkującym wielościany koordynacyjne jonów cynku w ten sposób, że jon centralny  $Zn^{2+}$  jest koordynowany przez trzy atomy tlenu pochodzące od tego samego anionu, jeden od jonu jabłczanowego w pozycji -x+1, y+1/2, -z+2 oraz atomy tlenu dwóch cząsteczek wody usytuowanych w pozycji *cis* względem siebie. Na skutek koordynacji anionu *S*-jabłczanowego do centralnego kationu  $Zn^{2+}$ , kwas przyjmuje nietypową konformację synklinalną. W soli tetragonalnej (II) jon centralny ma symetrię osi dwukrotnej i jest koordynowany czterema atomami tlenu reszt kwasowych dwóch anionów jabłczanowych oraz dwoma atomami tlenu cząsteczek wody w pozycji *cis*. W tej pseudo-oktaedrycznej soli, o symetrii obniżonej z O<sub>h</sub> do C<sub>2</sub>, anion kwasu *R*jabłkowego przyjmuje konformację antyperiplanarną. Tak różna koordynacja wokół jonu centralnego w wymienionych strukturach, skutkuje wyraźną różnicą deformacji gęstości elektronowej skoordynowanych atomów tlenu, przy czym dla (II) dodatkowy wpływ ma symetria osi dwukrotnej (Rys. 1 i 2).



**Rys. 1** Statyczne mapy gęstości elektronowej w otoczeniu kationu centralnego  $Zn^{2+}$  dla (I): (a), (b); oraz dla (II): (c), (d). Kontury dodatnie (linia czerwona) oraz ujemne (linia niebieska) są na poziomie 0.05eÅ<sup>-3</sup>.

Wartości gęstości elektronowej  $\rho(\mathbf{r})$  oraz wartości Laplasjanu  $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$  wskazują, że w obu strukturach wiązania chemiczne w obrębie jonów jabłczanowych mają charakter kowalencyjny, podczas gdy oddziaływania typu Zn...O wykazują charakter elektrostatyczny. W rejonie jonu centralnego Zn<sup>2+</sup> obserwuje się silną polaryzację par elektronowych koordynowanych atomów tlenu w kierunku kationu. Rozkład Laplasjanu wokół atomu cynku jest niemal sferyczny, co wskazuje na jego zamkniętopowłokowy charakter.



**Rys. 2** Statyczne mapy gęstości elektronowej w otoczeniu kationu centralnego  $Zn^{2+}$  w strukturze tetragonalnej. Kontury dodatnie (linia czerwona) oraz ujemne (linia niebieska) są na poziomie 0.05eÅ<sup>-3</sup>.

Ze względu na fakt, iż kryształy badanych soli cynkowych są aktywne optycznie podjęto również próbę korelacji chiralności strukturalnej z rozkładem gęstości elektronowych. W aspkecie teorii polaryzowalności [6,7] helikalne uporządkowania silnie polaryzowalnych atomów są odpowiedzialne za aktywność optyczną kryształów. Topologiczna analiza oddziaływań silnie polaryzowalnych atomów w obrębie helis strukturalnych badanych kryształów (I) i (II) tj. atomów tlenu, wskazała obecność punktów krytycznych (BCP) na spodziewanych ścieżkach oddziaływań. Wartości  $\rho(r)$ w zakresie 0.11–0.27 eÅ<sup>-3</sup> i wartości  $\nabla^2 \rho(r)$  w zakresie 2.28–5.17 eÅ<sup>-5</sup> wskazują na charakter elektrostatyczny tych oddziaływań i istnieje duże prawdopodobieństwo, że światło spolaryzowane liniowo poruszające się po helisie, będzie spowalniane na gęstościach takich oddziaływań.

- [1] T. Reed, A. Karipides (1976) Acta Cryst. B32, 2085-2088.
- [2] M. Fleck, E. Tillmanns, L. Bohatý, P. Held (2004) Z. Kristallogr. 219, 101-111.
- [3] Hansen N.K., Coppens P. (1972) Acta Cryst. B28, 1646-1648.
- [4] Volkov A., Macchi P., Farrugia L.J., Gatti C., Mallinson P.R., Richter T. and Koritsanszky T. (2006). XD2006 - a computer program for multipole refinement, topological analysis and evaluation of intermolecular energies from experimental and theoretical structure factors.
- [5] Bader R.F.W., "Atoms in Molecules A Quantum Theory", Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [6] V. Devarajan, A.M. Glazer (1986) Acta Cryst. A42, 560-569.
- [7] A.M. Glazer, K. Stadnicka. Acta Cryst. A45 (1989), 234-238.

## ZASTOSOWANIE EKSPERYMENTALNIE I TEORETYCZNIE WYZNACZONYCH ROZKŁADÓW GĘSTOŚCI ELEKTRONOWYCH W BADANIACH POLIMORFIZMU

#### Anna A. Hoser<sup>1</sup>, Łukasz Dobrzycki<sup>1,2</sup>, Matthias Gutmann<sup>3</sup>, Krzysztof Woźniak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chemistry Department, The University of Warsaw, 02093 Warszawa, ul. Pasteura 1 <sup>2</sup>Faculty of Chemistry, University Duisburg-Essen, Universitätsstr. 5, 45117 Essen, Germany <sup>3</sup>Rutherford Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton Didcot, OX11 OQX Oxfordshire, UK

Polimorfizm jest to występowanie tej samej substancji pod postacią różnych odmian krystalicznych. Wiele substancji aktywnych biologicznie, w tym leków, występuje w różnych odmianach polimorficznych. Celem mojej pracy było zweryfikowanie, czy analiza rozkładu gestości elektronowych uzyskanego badź poprzez przeprowadzenie statycznych periodycznych obliczeń kwantowo mechanicznych badź po przeprowadzeniu wysokorozdzielczego pomiaru rentgenowskiego może wnieść nowe istotne informacje do opisu różnych odmian polimorficznych tej samej substancji. W moim wystąpieniu najpierw pokrótce omówię metodę eksperymentalnych gestości elektronowych oraz opowiem o istniejących już pracach dotyczących badań gęstości elektronowych różnych odmian polimorficznych tej samej substancji [e. g. 1,2]. Następnie zaprezentuje wyniki, które uzyskałam dla zbadanych przez mnie dwóch odmian polimorficznych chlorowodorku DMANu oraz dwóch odmian polimorficznych chlorowodorku benzydyny. Okazało się iż, w przypadku chlorowodorku DMANu różnice pomiędzy różnymi odmianami polimorficznymi są niewielki i manifestują się głównie różnym przebieg ścieżek oddziaływań międzymolekularnych oraz niewielkimi różnicami w energiach sieci i potencjale elektrostatycznym (Rysunek 1) [3]. W przypadku chlorowodorku benzydyny różnice można zaobserwować już na mapach laplasjanu a różnice w energiach sieci oraz potencjale elektrostatycznym są duże (Rysunek 2).



Rysunek 1. Potencjał elektrostatyczny mapowany na izopowierzchni gęstości elektronowej (0.07e/Å) dla DMANu: lewa strona: odmiana jednoskośna, prawa: odmiana trójskośna.

# **O-7**



Rysunek 2. Potencjał elektrostatyczny mapowany na izopowierzchni gęstości elektronowej (0.07e/Å) dla benzydyny: lewa strona: odmiana trójskośna, prawa: odmiana rombowa.

- [1] P. Munshi, and T. N. Guru Row Crystal Growth & Design, 2006, 6 (3), 708-718
- [2] P. Munshi, C. Jelsh, V. R. Hathwar and T. N. Guru Row Crystal Growth & Design, 2010, 10 (4), 1517-1527
- [3] A. Hoser, Ł. Dobrzycki, M. Gutmann, K. Wozniak submitted to Crystal Growth & Design.

### VERIFICATION OF THE STRUCTURAL AND ELECTROSTATIC PROPERTIES OBTAINED BY THE USE OF THE DIFFERENT ASPHERICAL SCATTERING FACTORS DATABASES

#### Joanna M. Bak i Paulina M. Dominiak

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

The existing pseudoatom (aspherical scattering factor) databases: ELMAM [1], Invariom [2], UBDB [3], and ELMAM2 [4] offer a possibility to perform structure refinement with the use of aspherical scattering factors computed from transferred aspherical atom model (TAAM) as alternative to independent atom model (IAM) refinement. Currently, all of the databases can be transferred to the free of charge MoPro package which offer a possibility to perform TAAM refinement and estimate electrostatic properties of the compounds in the crystal environment. TAAM refinements give more precise structural parameters (e.g. X-H bond lengths, anisotropic displacement parameters ADPs), could be use to indicate the disorder and helps in deconvolution disordered groups.

On the basis of high resolution single crystal X-ray diffraction experiment on L-His-L-Ala dihydrate [5] and L-Ala we tested the quality of structural properties and deviations of the molecular electrostatic potentials obtained from the individual databases from the reference values. Two independent theoretical models were considered as reference: firstly wave functions based on the MP2 calculations for isolated molecules and properties obtained directly from these, and secondly the multipolar models refined against theoretical structure factors computed from density optimized in periodic DFT calculations. TAAM models were also compared to results of experimental multipolar refinements.

Additionally, for GlyHis dihydrate, D,L-His and the two above crystal structures the deviations of the molecular dipole moments and Coulombic intermolecular interaction energies (Ees) from the reference values were examined. Root mean square deviations (RMSDs) and correlation coefficients were used as a quantitative measure of the quality of the analyzed properties.

Geometries, especially X-H bond lengths, obtained from different database models are similar to each other and much closer to geometries obtained from theoretical periodic optimizations than the ones from IAM refinement (see in the Table 1). Also, contribution of bonding electron density and the systematic errors in ADPs as obtained from the TAAM refinements is minimized when comparing to IAM (see in the Figure 1).

The electrostatic potentials and Coulombic intermolecular interaction energies (Ees) estimated by using the databases substantially differ from each other and from the reference values. With respect to both reference results, the smallest RMSDs of Ees estimated from the database models were obtained for the UBDB database (15 kcal/mol; see in the Table 2), which is much lower than the one obtained from the experimental multipolar refinements. For UBDB results also the highest correlations with reference models were found (0.99). Currently, electrostatic properties estimated from multipolar models give only qualitative information.

Table 1. RMSDs of X-H bond lengths and X-H-Y angles obtained indifferent refinements of L-His-L-Ala and L-Ala structures relative to structural parameters from the geometries optimized in theoretical periodic calculations.

Refinement	ELMAM	ELMAM2	Invariom	UBDB	IAM
X-H bond lengths [Å]	0.04	0.02	0.03	0.03	0.12
X-H-Y angles [°]	3	2	2	2	2



(a)

Figure 1. PEANUT representations of the differences in ADPs between reference model and (a) IAM (b) TAAM\_UBDB. A scale of 10 was used for the representation of differences in root-mean-square deviation surfaces. An overestimation of the ADPs appears in blue.

Table 2. RMSDs and correlations of Ees [kJ/mol] estimated from database models calculated with respect to the results of MP2 calculations. The same reference geometry was used for all models.

N =24	CR	ELMAM	ELMAM2	Invariom	UBDB
RMSD (MP2 - X)	18	31	23	27	15
Correlations	0.96	0.91	0.93	0.92	0.99

#### References

- [1] B. Zarychta, V. Pichon-Pesme, B. Guillot, C. Lecomtea, Ch. Jelsch Acta Cryst A63 (2007) 108-125
- [2] P. M. Dominiak, A. Volkov, X. Li, M. Messerschmidt, P. Coppens J. Chem. Theory Comput. 3 (2007) 232–247.
- [3] B. Dittrich, C. B. Hübschle, P. Luger, M. A. Spackman Acta Cryst. D62 (2006) 1325-1335
- [4] S. Domagała, C. Jelsch, J. Appl. Cryst 41 (2008) 1140–1149
- [5] J. M. Bak, S. Domagała, C. B. Hübschle, C. Jelsch, B. Dittrich, P. M. Dominiak Acta Cryst. (2010) in preparation

# KRYTERIUM PODZIAŁU SIECI NA 14 TYPÓW KOMÓREK BRAVAIS'GO

#### Kazimierz Stróż

#### Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice (kazimierz.stroz@us.edu.pl)

Podstawą klasyfikacji ciał o periodycznej budowie jest symetria sieci. Sieci dzielone są na 7 układów krystalograficznych na podstawie parametrów metrycznych komórki, której symetria odbija symetrię sieci. Dodatkowa informacja o centrowaniu komórki, zazwyczaj przedstawiana graficznie, określa typ sieci Bravais'go. Definicje te mają charakter *kryterium warunkowego*, dzielącego sieci na typy dopiero po opisaniu ich za pomocą komórek Bravais'go. Istnieją sytuacje, jak np. analiza zmian symetrii deformowanych kryształów, gdzie istotnym staje się *kryterium (bezwarunkowe)* klasyfikacji dowolnie opisanych sieci, np.: a=b=1,3Å, c=1,358Å,  $\alpha=\beta=118,59^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ .

Badania literaturowe [1] pokazały, że brak jest kryterium prowadzącego bezpośrednio do 14 typów sieci; oryginalne "kryterium deformacyjne" Bravais'go rozróżnia tylko 11 typów, a późniejsze konstrukcje oparte są na analizie grup przestrzennych albo grup symetrii sieci. Można przypuszczać, że kluczowe znaczenie w rozważaniach Bravais'go odegrały koncepcje geometryczne, wykorzystywane także w interpretacji wyników badań dyfrakcyjnych monokryształów (symetria plamek = układ, wygaszenia = typ). W dyfraktometrii proszkowej i braku danych geometrycznych, komórki Bravais'go liczone są tylko na podstawie parametrów komórki prymitywnej:

- (a) metoda metryczna (Niggli, Delaunay) komórka redukowana jest do unikalnej postaci i transformowana znaną macierzą do postaci Bravais'go,
- (b) metoda macierzowa (Mighell) wyznaczana jest symetria dowolnie opisanej sieci i redukcja macierzy określa transformację do postaci Bravais'go,
- (c) metoda geometryczna (Le Page) w komórkach zredukowanych Buergera poszukiwane są zależności  $[uvw] \perp (hkl)$ , określana symetria sieci i transformacja do komórki o krawędziach wzdłuż osi symetrii.

Procedury te są zbyt złożone, aby służyć za kryterium klasyfikacji sieci. Informacje geometryczne zawarte w symbolach dualnych [2] upraszczają obliczenia.

Każda macierz o elementach ograniczonych do wartości 0,  $\pm 1$  w holoedrii arytmetycznej sieci, za wyjątkiem macierzy symbolizujących operację tożsamości lub inwersji, jest równoważna symbolowi  $n^{\pm}$  [*uvw*](*hkl*), gdzie *n* określa krotność osi, znak rozróżnia dodatnie i ujemne obroty, [*uvw*] podaje kierunek osi, a (*hkl*) definiuje płaszczyznę prostopadłą do osi. Symbole niosą między innymi informacje:

- *o centerowaniu sieci* w kierunku [*uvw*]. Gdy [*uvw*]·(*hkl*) = 2 lub 3, wtedy oś napotyka na punkty sieciowe na co drugiej lub co trzeciej płaszczyźnie,
- *o prostopadłości dwóch osi*, gdy [*uvw*]<sub>1</sub>·(*hkl*)<sub>2</sub> =[*uvw*]<sub>2</sub>·(*hkl*)<sub>2</sub> =0,
- *o wpływie deformacji d*<sub>(HKL)</sub> równoważnej zmianie metryki zredukowanej M' = M + ε(HH, KK, LL, KL, HL, HK) na daną oś symetri n[uvw](hkl). Gdy HKL=hkl oś jest zachowana, gdy HKL·uvw = 0, krotność osi może ulec zmianie.

#### Kryterium klasyfikacji zredukowanych sieci

Niech G oznacza zbiór dualnych symboli g macierzy symetrii sieci o metryce M, uzyskanych przez filtrowanie zbioru macierzy symetrii V o elementach  $0, \pm 1,$ czyli

 $G = \{ g(\mathbf{v}_i) \mid \mathbf{v}_i^T \mathbf{M} \mathbf{v}_i = \mathbf{M} \} \text{ gdzie } \mathbf{v}_i \in V$ 

i niech T jest macierzą transformacji do komórki Bravais'go, zbudowaną ze wskaźników [uvw] wzajemnie prostopadłych osi. Rząd grupy G, wyznacznik macierzy T i liczba centrowanych kierunków symetrii (Nc) w T określają typ sieci w/g schematu:

Rząd grupy $ G $	Układ	det(T)=1	det(T)=2		det(T)=4
48	regularny	cP	cI		cF
16	tetragonalny	tP	tI		
8	rombowy	oP	oC (Nc=2)	oI (Nc=3)	oF
4	jednoskośny	$mP^*$	mC*		
24	heksagonalny	hP			
12	romboedryczny	hR			
2	trójskośny	aP			

\* centrowanie (lub brak) w kierunku osi dwukrotnej wskazuje na jeden z dwóch typów

**Przykład**. Zredukowana sieć opisana jest za pomocą parametrów: a=b=1,3Å, c=1,358Å,  $\alpha=\beta=118,59^{\circ}$ ,  $\gamma=90^{\circ}$ . Z opisem sieci zgodnych jest 16 macierzy (układ tetragonalny). Macierze obrotów właściwych i ich symbole dualne zestawiono w tabeli:

$\begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \overline{1} & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \overline{1} & 1 \end{pmatrix}$
$\mathbf{v}_1 = \begin{vmatrix} 0 & 1 & \overline{1} \end{vmatrix}$	$\mathbf{v}_2 = \begin{bmatrix} 0 & \overline{1} & 1 \end{bmatrix}$	$\mathbf{v}_3 = \begin{vmatrix} \overline{1} & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$v_4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \overline{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \overline{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
2 [0,1,0](0,2,-1)	2 [1,1,2](0,0,1)	2 [1,-1,0](1,-1,0)	$4^{+}$ [1,1,2](0,0,1)
$\begin{pmatrix} 0 & 1 & \overline{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \overline{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
$v_5 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & \overline{1} \end{vmatrix}$	$\mathbf{v}_6 = \begin{bmatrix} \overline{1} & 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\mathbf{v}_7 = \begin{bmatrix} 0 & \overline{1} & 0 \end{bmatrix}$	$v_8 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \overline{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \overline{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$
2 [1,1,0](1,1,-1)	4 [1,1,2](0,0,1)	2 [1,0,0](2,0,-1)	1 []()

Macierze  $v_2$ ,  $v_4$ ,  $v_6$  i  $v_8$  definiują oś czterokrotną, a pozostałe cztery macierze łącznie z operacją tożsamości  $v_8$  określają osie dwukrotne. Oś odpowiadająca operacji  $v_1$  jest prostopadła do osi związanej z operacją  $v_7$ . Podobny związek jest pomiędzy operacjami  $v_3$  i  $v_5$ . Z kierunków prostopadłych osi symetrii można utworzyć dwie macierze transformacji

$$T_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \text{ lub } T_2 = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ \overline{1} & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix},$$

o wyznacznikach det $(T_1)=2$  i det $(T_2)=4$ . W układzie tetragonalnym typy *F* i *I* są równoważne i wybierana jest mniejsza komórka *I*. Komórka Bravais'go ma więc metrykę  $T_1^T M T_1$  lub parametry a=b=1,13Å; c=2Å;  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ , a ułamkowy wektor centrujący ( $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$ ) wynika z przemnożenia ( $T_1$ )<sup>-1</sup> i wektorów całkowitoliczbowych, np. (1,1,1). Holoedria geometryczna sieci opisana jest macierzami ortogonalnymi wynikającymi z transformacji  $T_1^{-1}v_iT_1$ , a cała procedura może być łatwo zaimplementowana w systemach komputerowych.

#### Literatura

[1] M. Pitteri, G. Zanotto, Acta Cryst. A52, (1996) 509

[2] K. Stróż, Inż. Mater. XXX (2009) 228

### STATE-OF-THE-ART MULTILAYER OPTICS FOR X-RAY ANALYTICS

#### <u>Bernd Hasse</u>, Jörg Wiesmann, Carsten Michaelsen, Alexandra Hembd, Uwe Heidorn, Steffen Kroth, Frank Hertlein

Incoatec GmbH, Max-Planck-Strasse 2, 21502 Geesthacht, Germany

In this contribution, we give an overview on current developments of multilayer optics for diffractometry in the lab as well as for synchrotron applications. We explain the manufacturing process of the optics, summarize the different types of optics and give some examples of typical applications which benefit from the new possibilities, especially in combination with modern microfocus X-ray sources.

The optics consist of bent substrates with shape tolerances below 100 nm, upon which multilayers are deposited with single layer thicknesses in the nanometer range and up to several hundreds of layer pairs. The multilayers were designed with lateral thickness gradients within  $\pm$  1% deviation of the ideal shape. We use sputtering technology for deposition, optical profilometry in order to characterize the shape and X-ray reflectometry in order to characterize the multilayer thickness distribution both laterally and as in-depth. The microstructure is investigated by transmission electron microscopy. The beam parameters like monochromaticity, flux, brilliance and divergence demonstrate the quality of the multilayer optics used for different applications in the home-lab as well as at synchrotrons.

We will present actual results of a combination of our new microfocus source I $\mu$ S with a new type of 2-dimensional beam shaping multilayer optics. These so called Quasar Optics are now developed for different wavelengths like Cu, Mo, Ag and Cr. They shape a focused or a collimated beam with a very high flux density as well as an adequate divergence directly at the sample position. Optics are also available, which focuses in one dimension and collimates in the other. This delivers a line-shaped beam profile. Some applications realized with an I $\mu$ S are (GI)SAXS, texture, stress analysis,  $\mu$ -diffraction or single crystal diffractometry to name but a few.

## OXFORD DIFFRACTION: RECENT ADVANCES IN CRYSTALLOGRAPHY AND OPTIMAL DATA COLLECTION STRATEGIES FOR AREA DETECTOR DIFFRACTOMETERS

### Marcus Winter<sup>1</sup>, Mathias Meyer<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Oxford Diffraction Limited, 10 Mead Road, Oxford Industrial Park, Yarnton, Oxfordshire OX5 1QU, U.K.
 <sup>2</sup>Oxford Diffraction (Poland) Sp. z o.o., Rogowska 117b; PL-54-440 Wrocław

Since the inception of Oxford Diffraction (from the earlier KUMA Diffraction) around 10 years ago, Oxford Diffraction has pioneered a number of revolutionary advances in crystallography: most notably in X-ray sources, CCD area detectors and 'in situ' crystal quality assessment. For instance, 'dual source' crystallography – with the Gemini concept in 2004, was an innovation from Oxford Diffraction, and then, more recently, the exploitation of microfocus X-ray sources: with the introduction of the successful Nova and SuperNova instruments. These developments will be reviewed and the current ranges of instruments – and their applications, will be outlined.

With any instrumentation, it is important for it to run in a most efficient way – and this, most desirably, entirely automatically! Top performance from modern area detector diffractometers is achieved by a proper combination of geometric data collection strategy and optimal experiment settings and exposure times during the experiment. We will highlight considerations around an optimal geometric strategy for various aspects: How to get the fastest data set? How to use redundancy efficiently? How to fill in data in left-over time? How to measure twins, when you know the twin law? Also, the choice of Cu K $\alpha$  – rather than Mo K $\alpha$ , can, for a very high proportion of work, lead to better data. Further experimental aspects such as binning, overload retakes and correlation can also have an important influence on data quality. The proper choice of exposure time(s) especially for multi-theta experiments is critical for good quality data sets. CrysAlisPro implements a sophisticated I/sig calculator to assist the user in this complex choice. We will offer a number of rules-of-thumb on a number of these important aspects.

### AUTOMATED SINGLE CRYSTAL STRUCTURE DETERMINATION – A CRYSTALLOGRAPHY TOOL FOR SYNTHETIC CHEMISTS?

### <u>Bernd Hinrichsen</u><sup>a</sup>, Martin Adam<sup>a</sup>, Michael Carr<sup>b</sup>, Dieter Schollmeyer<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany <sup>b</sup>Bruker UK Ltd., Coventry, United Kingdom <sup>c</sup>Johannes Gutenberg University, Institute of Organic Chemistry, Mainz, Germany E-mail: info@bruker-axs.de

During recent years large improvements in software functionality and its easeof-use have made single crystal X-ray structure determination easier than ever. These days most structures can be measured, processed, solved and refined using well selected defaults with no or little crystallographic knowledge. Recently, microfocus sources and CCD detectors both air-cooled, have entered the marketplace. Combining these innovations with an automated sample loader and an intelligent graphical user interface allows for the design of a table top single crystal diffractometer, which only requires a standard single phase power connection and no cooling water at all. An instrument taking advantage from these software and hardware developments would enable synthetic chemists or pharmacists to perform a complete single crystal structure analysis almost next to the reaction flask.

However, such an instrument might not provide the entirely correct structure and/or the data quality might not match established scientific standards. In order to elucidate the capabilities of the instrument we have measured a number of real-life samples [1] using the SMART X2S automated instrument (Figure 1). The results of a comparison with more conventional, currently installed systems are favourable towards the SMART X2S and will be presented. Potential limitations will be addressed and their solutions will be discussed.



Figure 1: SMART X2S table top SC-XRD solution.

#### References

[1] The authors are grateful to Prof. Dr. Stefan Laufer, Eberhard-Karls-University, Tübingen, Germany, for providing the samples.

### LATEST DEVELOPMENTS FOR THE HOME LABORATORY FROM RIGAKU

#### Mark Benson

#### Rigaku Europe

Protein crystallography is a powerful structural biology technique and Rigaku is a world leader in providing instrumentation that can improve productivity at many levels—from making crystallization solutions and growing crystals to automatically mounting crystals and collecting high resolution X-ray diffraction data sets.

Engineering and manufacturing advanced X-ray home labs is a core competency at Rigaku. To meet the various current and future needs of structural biology Rigaku offers a range of generators from compact second generation microfocus sealed tube system to the brightest microfocus rotating anode generator available today. Rigaku generators have a long-established reputation for outstanding reliability and performance. Of particular interest are the latest compact microfocus sources and integrated high performance optics which provide unparalleled X-ray beam brightness, with low divergence, for superior data quality.

Rigaku's CrystalMation is a modular platform for protein crystallization, automating every step from custom screen making to crystallization trial imaging and analysis. Due to its modular design, CrystalMation can be configured to meet a wide range of requirements and grow with your needs. Each of the innovative workstations is available as a stand-alone instrument or in combination with one or more additional components. In particular the recent advancements in technology for high quality combined visible and UV light imaging, applications, benefits and examples will be discussed.

# ŚWIAT DYFRAKCJI PRZESTAŁ BYĆ PŁASKI

#### Szymon Stolarek

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

Empyrean to nowa platforma analityczna XRD firmy PANalytical, zapewniająca ogromne możliwości analityczne w całym spektrum próbek. Nowy goniometr o wysokiej rozdzielczości kątowej 0,0001<sup>0</sup> zapewnia najlepszą na rynku rozdzielczość kąta 2 theta. Nowa seria lamp rentgenowskich umożliwia najszerszy wybór materiałów anody. Kompaktowe 5-osiowe koło ze wszystkimi osiami zmotoryzowanymi i sterowanymi z oprogramowania dyfraktometru pozwala na wykorzystanie wszystkich możliwości dyfraktometru.



**Zdjęcie 1**. Empyrean – nowa obudowa (a) i nowy goniometr w układzie transmisyjnym dla prób w kapilarch (b).

Dyfraktometr pozwala nam również na różne konfiguracje stosując nowe 5 osiowe koło ze wszystkim osiami zmotoryzowanymi i sterowanymi komputerowo:

- geometria w układzie Bragg-Brentano dla prób proszkowych polikrystalicznych i cienkich filmów.
- geometria w układzie transmisyjnym dla prób w kapilarach (analiza PDF) czy w uchwytach pomiędzy foliami



**Zdjęcie 2**. Empyrean w konfiguracji z 5 osowym kołem i podwójnym ramieniem detektora: analiza fazowa z detektorem PIXcel i reflektometria z detektorem proporcjonalnym.

Unikalny detektor PIXcel <sup>3D</sup> jako jedyny na świecie zapewnia pomiary we wszystkich wymiarach: 0D, 1D, 2D i 3D.



**Zdjęcie 3**. Możliwości detektora PIXcel we wszystkich wymiarach: reflektometria, analiza fazowa, widok okręgów Debye'a, tomografia komputerowa.

Nowoczesne rozwiązanie detektora czyli możliwość tomografii komputerowej (CT) pozwala zajrzeć do wnętrza próbki.



**Zdjęcie 4**. Obrazy z komputerowej tomografii kapsułki wykonanej poprzez aluminiowy blister i powłokę kapsułki.

### X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF SOFT MATERIALS

#### Henryk Drozdowski

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

*Complex liquids* and *soft matter* belong to a new category founded in the 1990s. These systems are characterized by complex dynamism which is due to a property all soft matters share, which is a tendency to a total or partial transformation into an amorphous glassy state. So far, many precise measuring methods [1] based on X-ray dispersion, diffraction, refraction, and interference have been developed to study the structure of crystalline solids. Recently, however, the major focus of structural studies in physics is on materials of completely or partially amorphous solid or liquid phase [2]. Hence the aim of examination has shifted into the complex and important study of major structural parameters (mean distances, coordination numbers, packing coefficients, orientations, arrangement, order parameter), which are characteristic of liquid phases and solid amorphous phases, and to the development of new measuring methods [3].

X-Ray Laboratory at the Department of Optics at Adam Mickiewicz University in Poznań conducts research using a wide angle X-ray diffraction (*WAXD*) in order to study the soft matter structure of the following molecular systems: 1. Complex molecular liquids; 2. Liquid two-component solutions; 3. Amorphous solids (ACF+  $H_2O$ ,  $ACF+C_6H_5NO_2$ ,  $ACF+CCl_4$ ); 4. Magnetc liquids ( $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$ ); 5. Blood serum of tumor-afflicted patients.

Studies of X-ray diffraction in liquids have given much information regarding the nature of the liquid state. The study of the structure of liquids and non-crystalline solids by X-ray diffraction involves the analysis of the scattering data to procedure a radial distribution function by means of a Fourier transform.

In the lecture a new way of calculating a translational diffusion coefficient of molecules for liquid chloroalkanes will be given. In the calculations a Cohen–Turnbull model for liquids was used, which was applied to the data obtained from a radial distribution function of electron density. Once the value of radius of coordination spheres obtained from the functions is known, then a critical volume of a hole and liquid free volume are calculated [4].

The structure of *ACF* (activated carbon fibres) 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  $MoK_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.071069 \text{ nm}$ ).

Fig. 1. shows pure *ACF*'s graphitic nanoparticle (basic structural unit of *ACF* – *BSU*) with denoted distances. Some of these change after water adsorption. Inter-planar distance is reduced to the value characteristic of bulk graphite (from 3.78 Å to 3.30 Å). There is also a deformation of hexagons building graphene sheets  $-C_1 \cdots C_3$  bond's length is reduced from 2.45 Å to 2.27 Å.



Fig. 1. The model of structure of ACF (activated carbon fibres)

When hydrophobic nanographite particles are surrounded by water molecules, suppression of paramagnetism of ACF was observed – low spin state is caused by internal pressure of adsorbed water molecules, causing the nanographites to shrink [5]. This result is in good agreement with the change of lattice constant observed in our experiments. Only localized spins can be observed in *EPR*, and number of localized spins in *ACF* increases with temperature lowering and after guest molecules adsorption.

#### References

- [1] D. Schwarzenbach, Crystallography, John Wiley & Sons Chichester, New York 1996.
- [2] H. Drozdowski, J. Mol. Struct., 783 (2006) 204.
- [3] H. Drozdowski, J. Mol. Liq., **122** (2005) 32.
- [4] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 41 (2003) 613.
- [5] 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.

## STRUKTURALNE ASPEKTY MAGNETYCZNYCH PRZEJŚĆ FAZOWYCH W ZWIĄZKACH MIĘDZYMETALICZNYCH

S. Baran<sup>a</sup>, M. Bałanda<sup>b</sup>, Ł. Gondek<sup>c</sup>, A. Hoser<sup>d</sup>, K. Nenkov<sup>e,f</sup>, B. Penc<sup>a</sup>, D. Kaczorowski<sup>g</sup>, <u>A. Szytuła</u><sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego im. M. Smoluchowskiego, 30-059 Kraków, Reymonta 4

<sup>b</sup> Instytut Fizyki Jądrowej PAN im. H. Niewodniczańskiego, 31-342 Kraków, ul. Radzikowskiego 152

<sup>c</sup> Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH, 30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30

<sup>d</sup> BENSC, Helmholtz-Zentrum Berlin, D-14-109 Berlin, Glienicker Str. 100

<sup>e</sup> Leibnitz Institute for Solid State and Materials Research, D01-171 Dresden, PoBox 270116

<sup>f</sup> Międzynarodowe Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych i Niskich Temperatur, 53-529 Wrocław, ul. Gajowiska 95

<sup>g</sup> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN im. W. Trzebiatowskiego, 50-950 Wrocław, skrytka pocztowa 1410

Kompleksowe badania wybranych związków międzymetalicznych ziem rzadkich wykazały złożoną sytuację fazową w niskich temperaturach. Badania objęły związki  $RCu_2X_2$  (R = Tb, Ho, Er; X = Si, Ge) i TbIrGe<sub>2</sub>.

Związki RCu<sub>2</sub>X<sub>2</sub> krystalizują w tetragonalnej strukturze typu ThCr<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, w której atomy ziemi rzadkiej zajmują jedną podsieć. Związek TbIrGe<sub>2</sub> krystalizuje w strukturze rombowej, gdzie atomy terbu zajmują dwa nierównoważne położenia.

Pomiary zależności temperaturowej podatności magnetycznej oraz ciepła właściwego wykazały w związkach RCu<sub>2</sub>X<sub>2</sub> istnienie dwóch anomalii (patrz Tabela 1). W celu wyjaśnienia tych anomalii przeprowadzono pomiary metodą dyfrakcji neutronów, obejmujące interesujący nas obszar temperatur.

Obserwowane na neutronogramach zmierzonych w temperaturze 1.5 K dodatkowe refleksy odpowiadają kolinearnej strukturze antyferromagnetycznej opisanej wektorem propagacji  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ , w której ferromagnetyczne płaszczyzny (101) są sprzężone antyferromagnetycznie. Ze wzrostem temperatury obserwuje się następujące efekty:

- 1) dla związków TbCu<sub>2</sub>X<sub>2</sub> obserwuje się tylko zmianę natężenia niektórych refleksów. Analiza natężeń wykazała, że jest to związane z reorientacją w temperaturze  $T_t$  kierunku momentu magnetycznego z [110] poniżej  $T_t$  do [010] powyżej  $T_t$ ,
- 2) w związkach HoCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> i ErCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> obserwuje się zmianę struktury magnetycznej od współmiernej o wektorze propagacji  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  do struktury niewspółmiernej opisanej wektorem propagacji  $\mathbf{k} = (k_x, 0, k_z)$ , gdzie  $k_x$  i  $k_z$  są większe od 0.5. Uporządkowanie to jest stabilne do temperatury Nèela z nieznaczną zmianą składowych wektora propagacji.

Temperaturowe zależności ciepła właściwego i podatności magnetycznej TbIrGe<sub>2</sub> wykazują anomalie w trzech temperaturach: 12, 10 i 9 K.

Pomiary metodą dyfrakcji neutronów pokazały, że momenty magnetyczne Tb w podsieciach: 4h i 4i porządkują się niezależnie w 12 i 10 K. Świadczy to o słabym oddziaływaniu między momentami w poszczególnych podsieciach. Anomalia w  $T_t =$ 

9 K związana jest ze zmianą uporządkowania w podsieciach 4h od struktury kolinearnej, współmiernej o wektorze propagacji  $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, 0, 0)$  poniżej T<sub>t</sub> do niekolinearnej i niewspółmiernej z  $\mathbf{k} = (0.45, 0, 0)$  powyżej T<sub>t</sub>.

Przeprowadzona analiza danych dyfrakcyjnych pozwoliła na określenie zależności temperaturowych parametrów sieciowych w niskich temperaturach. Uzyskane wyniki są następujące:

- w TbCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> obserwuje się wyraźne skokowe anomalie tak w parametrze a jak i c, związane ze zmianą orientacji momentu magnetycznego oraz w temperaturze Nèela,
- w związku HoCu<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> obserwuje się wyraźne minimum w zależności temperaturowej parametru a oraz w objętości komórki elementarnej V w pobliżu 6 K. Bliskie wartości T<sub>N</sub> i T<sub>t</sub> uniemożliwiają jednoznaczna interpretację,
- w związku ErCu<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub> obserwuje się wyraźne minimum w zależności a, c i V w  $T_t = 2.6$  K oraz dodatkowe słabsze minimum w zależności c i V w  $T_N = 3.05$  K,
- w związku z TbIrGe<sub>2</sub> wyraźne anomalie w zależnościach temperaturowych a, b, c, V i c/a obserwuje się w T<sub>N</sub> dla podsieci 4h. Pozostałe przejścia fazowe wzmiankowane powyżej znajdują słabe odzwierciedlenie w przebiegach temperaturowych parametrów sieciowych.

#### Wniosek końcowy

Prezentowane wyniki wskazują na powiązanie magnetycznych przejść fazowych z parametrami strukturalnymi, co świadczy o tym, że efekt magnetostrykcji należy uwzględnić przy opisie stabilności struktur magnetycznych badanych związków.

R/X	Si		G	le
	T <sub>N</sub> (K)	T <sub>t</sub> (K)	T <sub>N</sub> (K)	T <sub>t</sub> (K)
Tb	11.5	8.5	12.3	9.7
Но	6.4	5.1	6.5	-
Er	1.5	1.0	3.2	2.5

**Tabela 1**. Temperatury magnetycznych przejść fazowych w związkach  $RCu_2X_2$  (X = Si, Ge)

## p, T, x, A MOŻE TAKŻE d ?

#### Paweł E. Tomaszewski

#### Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, P. Nr 1410, 50-950 Wrocław

Wpływ wielkości ziaren na własności fizyczne i chemiczne materiałów jest znany od ponad pół wieku. Materiały nanorozmiarowe, zwane też nanocząstkami, nanokryształami czy kropkami kwantowymi, mają zazwyczaj inne własności niż ich odpowiedniki mikrokrystaliczne czy kryształy objętościowe. Jednym z ciekawszych zjawisk występujących w nanokryształach są tzw. *rozmiarowe przemiany fazowe* czyli strukturalne przemiany fazowe wywołane zmianą wielkości ziaren w próbce. W ten sposób do znanych dotychczas parametrów przemian fazowych, ciśnienia *p*, temperatury *T*, i składu *x*, można dołączyć nowy - wielkość ziarna *d* [1-3]. Przedstawiona została klasyfikacja przemian rozmiarowych oraz pokazano przykłady różnych przemian i sposobów ich prezentacji. Omówiono także tzw. parametry robocze (wtórne): temperatura i czas wygrzewania próbki w piecu, czas mielenia w młynku. Szczególną uwagę zwrócono na problemy pojawiające się przy interpretacji wyników badań dyfrakcyjnych.

Praca była częściowo finansowana w ramach grantów MNiSzW N209 0973 35 i N202 206637.

#### Literatura

[1] P.E. Tomaszewski - Ferroelectrics 375, 74-91 (2008)

- [2] P.E. Tomaszewski Postępy Fizyki 59, 200-203 (2008)
- [3] P.E. Tomaszewski Postępy Nanotechnologii 1, (2010) [w druku]
# 0-18

## WYNIKI RENTGENOWSKIEJ ANALIZY STRUKTURALNEJ – KONIEC CZY POCZĄTEK BADAŃ CHEMIKA ORGANIKA?

## <u>Bartosz Trzewik</u><sup>a</sup>, Marlena Gryl<sup>a</sup>, Tomasz Seidler<sup>a</sup>, Ewa Brocławik<sup>b</sup> i Katarzyna Stadnicka<sup>a</sup>

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

Określenie struktury kryształów produktów reakcji jest często zakończeniem badań chemika organika i dowodem właściwej interpretacji danych spektralnych, dostarczających pośrednich informacji o strukturze tych produktów. W tym kontekście pojawia się pytanie: Czy określenie struktury kryształów produktów zawsze stanowi koniec badań nad przemianami, które do tych związków doprowadziły?

Jest rzeczą wiadomą, że uzyskanie kryształu enzymu ze związaną cząsteczką substratu jest mocną podstawą do przewidywania mechanizmu działania tego enzymu. Jednak stosunkowo rzadko wyniki badań dyfrakcyjnych stanowią punkt wyjścia do określania mechanizmów prostych reakcji organicznych. Wydaje się, że istnieją przynajmniej dwie przyczyny takiego stanu rzeczy: (1) do określenia mechanizmu reakcji powinno się znać struktury zarówno substratu, produktu/ów, jak i związków pośrednich, (2) reakcje organiczne na ogół prowadzone są w roztworach. Warunek z punktu (1) daje się stosunkowo łatwo wypełnić, jeśli chodzi o określenie struktur substratów i produktów, choć zwykle robi się to tylko dla tych ostatnich. Większą trudność stanowi wydzielenie i zbadanie związków przejściowych. Problemu punktu (2) nie daje się bezpośrednio rozwiązać za pomocą metod dyfrakcyjnych. Jednakże w połączeniu z metodami spektroskopowymi oraz obliczeniami DFT metody dyfrakcyjne stanowią, jak zostanie pokazane w wystąpieniu, dobre narzędzie do potwierdzania mechanizmów, przewidzianych na podstawie intuicji chemicznej dla prostych reakcji organicznych.

W naszych badaniach wykorzystaliśmy niedawno odkryte  $\alpha$ -amido- $\alpha$ -aminonitrony, których struktura została potwierdzona metodami dyfrakcji promieni X na monokryształach [1]. Dzięki wysokiej funkcjonalizacji tych cząsteczek dostarczyły one szereg produktów. Wzory cząsteczek części z nich są przedstawione na Schemacie 1.

Struktura wyjściowych nitronów w stanie krystalicznym została jednoznacznie określona w badaniach dyfrakcyjnych dla związku **5a**, podobnie jak dla produktów **6a** i **11b** [1] oraz **6b**, **7a**, **7b** i **11a** [2]. Warto podkreślić, że dopiero wynik rentgenowskich badań strukturalnych pozwolił w sposób pewny określić strukturę wyjściowych nitronów, co okazało się bardzo ważne w aspekcie określenia mechanizmów badanych reakcji.

Chociaż konstytucję związków **6**, **7** i **11** da się wydedukować na podstawie analizy widm NMR, IR i MS oraz intuicji chemicznej, to jednak mechanizmy reakcji prowadzące do uzyskania takich produktów były początkowo jedynie postulatami. Szczególnie frapujące było otrzymanie, w niemal identycznych warunkach, produktów **6** i **7** o zupełnie różnych strukturach oraz fakt, że reakcje te były możliwe do przeprowadzenia jedynie w rozpuszczalniku o dużej polarności (DMF,  $\varepsilon$ =38,2), ale nie w toluenie ( $\varepsilon$ =2,4) lub THF ( $\varepsilon$ =7,5).



**Schemat 1** Wzory szkieletowe cząsteczek niektórych produktów otrzymanych z nitronów **5a,b**. Odczynniki i warunki: (a)  $(CH_2)_nI_2$ , NaH (2 równoważniki), bezw. DMF,  $-10 \, ^\circ C \rightarrow t.p.$ , 1,5 godz.; (b) bifenylo-2,2'-diamina, TsOH (kat.), AcCN, temperatura wrzenia, 2 godz. Geometria cząsteczek jest oddana w sposób przybliżony.

Wgląd w mechanizmy reakcji prowadzących do produktów 6 i 7 umożliwiła analiza wyników otrzymanych metodami dyfrakcyjnymi i spektroskopowymi oraz obliczenia DFT wykonane zarówno dla cząsteczek *in vacuo*, jak i w otoczeniu różnych rozpuszczalników (model COSMO). Wyniki tych obliczeń znakomicie odtworzyły geometrię substratu i produktów reakcji określoną dla cząsteczek w fazie krystalicznej oraz potwierdziły możliwość istnienia postulowanych związków pośrednich, dla których przeprowadzenie badań dyfrakcyjnych było niemożliwe (brak faz krystalicznych). Ponadto wyjaśniły one fakt małej reaktywności nitronów 5 w rozpuszczalnikach o niskiej polarności oraz pozwoliły na sformułowanie przesłanek pozwalających przewidzieć kierunek reakcji z odczynnikami dialkilującymi, które prowadzą odpowiednio do produktów 6 i 7.

Jak widać z powyższego opisu wyniki badań dyfrakcyjnych dla wyodrębnionych faz krystalicznych w połączeniu z analizą danych spektralnych i odpowiednimi obliczeniami mogą służyć do badania mechanizmów reakcji organicznych prowadzonych w roztworach.

Dodatkową korzyścią ze starannej analizy geometrii związków 7 i 11 było stwierdzenie występowania wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych typu N–H···N i N–H···O (zaznaczonych na Schemacie 1 przerywanymi liniami) – zamykających pseudo-pięcioczłonowe pierścienie. Wiązania te mają istotny wpływ na geometrię cząsteczek 7 i 11 (np. wiązanie  $C3_{sp^2}$ – $C4_{sp^2}$  wydłużone do 1,526 Å), na ich widma NMR i IR oraz ich reaktywność, chociaż ze względów geometrycznych kąt D–H···A wynosi zaledwie 110–113°. Wstępne wyniki badań tych wiązań wodorowych [3] zostaną również przedstawione.

- [1] B. Trzewik, D. Cież, M. Hodorowicz, K. Stadnicka, Synthesis (2008) 2977.
- [2] B. Trzewik, T. Seidler, E. Brocławik, K. Stadnicka, New J. Chem. 34 (2010), DOI: 10.1039/C0NJ00193G.
- [3] B. Trzewik, M. Gryl, T. Seidler, E. Brocławik, K. Stadnicka, New J. Chem. (w przygotowaniu).

# 0-19

# SOLWATACJA CYKLODEKSTRYN W FAZIE STAŁEJ

### Janusz Lipkowski, Anna Bielejewska i Monika Asztemborska

Instytut Chemii Fizycznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, klatrat@ichf.edu.pl

Cyklodekstryny są substancjami o naturalnej czystości enancjomerycznej i są wobec tego chętnie wykorzystywane w rozmaitych technikach rozdzielania substancji o różnej chiralności. Przy tym nieodzowne jest stosowanie rozmaitych rozpuszczalników, które uczestniczą w procesach kompleksowania albo jako konkurencja w wiązaniu rozdzielanych substancji albo jako czynnik promujący rozdzielanie. Dlatego zbadanie struktury oddziaływań w stałych solwatach może mieć szczególne znaczenie w interpretacji oddziaływań w roztworach.

W pracy przedstawione zostaną najnowsze wyniki badań strukturalnych solwatów cyklodekstryn. Podstawowym wnioskiem jest, że część solwatów wykazuje właściwości organicznych zeolitów. Oprócz wybranych wyników badań rentgenograficznych przedstawione zostaną filmowe ilustracje z przebiegu desorpcji rozpuszczalników z różnych solwatów.

Praca wykonana w ramach projektu 1206/GDR/207

# 0-20

## MONITOROWANIE WEWNĄTRZCZĄSTECZKOWEJ REAKCJI FOTOCHEMICZNEJ W KRYSZTAŁACH WYBRANYCH ZWIĄZKÓW

### Julia Bakowicz, Ilona Turowska-Tyrk

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

Reakcje fotochemiczne zachodzące w kryształach stanowią przedmiot zainteresowania zarówno ośrodków naukowych, jak i firm. Wiąże się to m.in. z rozwojem selektywnej syntezy organicznej, chemii przyjaznej środowisku oraz nowoczesnych technologii.

Monitorowanie zmian strukturalnych zachodzących w kryształach w wyniku reakcji fotochemicznych oraz poznanie i zrozumienie drogi transformacji od monokryształu substratu do monokryształu produktu stanowi główny cel naszych obecnych badań [1-5].

Badania tego typu wymagają wyznaczenia struktury monokryształów czystego substratu, czystego produktu oraz szeregu struktur kryształów częściowo przereagowanych, charakteryzujących się nieporządkiem substrat-produkt.



2-{[4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo]benzoilo]amino}-3-fenylopropanian metylu

Rys. 1. Przykładowa struktura mieszana kryształu zawierającego 28.6% produktu (puste wiązania). Poziom prawdopodobieństwa 10%.

Struktury kryształów badanych związków, zawierające w różnych proporcjach cząsteczki substratu i produktu, różnią się między sobą w sposób istotny statystycznie.

Analiza wewnątrz- i międzycząsteczkowych parametrów geometrycznych dla wielu etapów fotoreakcji dostarcza bardzo wielu informacji na temat zmian w centrum reakcji, zmian w cząsteczkach i krysztale. To natomiast pozwala zrozumieć dokładny przebieg takich reakcji, w tym zrozumieć powstawanie określonego rodzaju produktu.

Ponadto, monitorowanie reakcji fotochemicznych tego samego typu na przykładzie kryształów wielu związków pozwala znaleźć cechy charakteryzujące badany typ reakcji, poznać podobieństwa i różnice.

Badaniami zostały przez nas objęte związki chemiczne mogące ulegać wewnątrzcząsteczkowej reakcji Norrisha-Yanga, zgodnie z poniższym schematem:



Za pomocą rentgenowskiej analizy strukturalnej monitorowano zmiany:

- parametrów komórki elementarnej,
- zawartości cząsteczek fotoproduktu w krysztale,
- kształtu i geometrii cząsteczek w krysztale, głównie w centrum reakcji,
- orientacji fragmentów cząsteczek substratu i produktu w sieci krystalicznej,
- geometrii wiązań wodorowych.



### Przykładowe wyniki badań

Rys. 2. Zmiana objętości komórki elementarnej kryształu badanego związku wraz z postępem reakcji.

Rys. 3. Zmiana zawartości procentowej cząsteczek produktu badanego związku wraz z czasem działania promieniowania UV/Vis na kryształ.

- [1] I. Turowska-Tyrk, E. Trzop, J. R. Scheffer, S. Chen, Acta Cryst., B62 (2006) 128.
- [2] I. Turowska-Tyrk, J. Bąkowicz, J. R. Scheffer, W. Xia, CrystEngComm, 8 (2006) 616.
- [3] I. Turowska-Tyrk, I. Łabęcka, J. R. Scheffer, W. Xia, Pol. J. Chem. 81 (2007) 813.
- [4] I. Turowska-Tyrk, J. Bąkowicz, J. R. Scheffer, Acta Cryst., B63 (2007) 933.
- [5] E. Trzop, I. Turowska-Tyrk, Acta Cryst., B64 (2008) 375.

# 0-21

## DWIE FORMY 1,4-BIS(1,3-DIOXO-2-INDENYLIDENO)CYKLOHEKSANU: WŁASNOŚCI TERMO- I FOTOCHROMOWE

## <u>Przemysław Kalicki</u>,<sup>a</sup> Zofia Urbanczyk-Lipkowska,<sup>a</sup> Masashi Yokoyama,<sup>b</sup> Koichi Tanaka<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instytut Chemii Organicznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, <sup>b</sup>Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering & High-Tech Research Centre, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan.

Tytułowy związek został otrzymany w reakcji kondensacji 1,3-indanedionu i 1,4-cykloheksanedionu w wodzie z dodatkiem L-glicyny jako katalizatora. Eksperymenty krystalizacyjne pozwoliły otrzymać dwie formy: żółtą i pomarańczową.



Ryc. 1. Różnice w strukturze kryształu obydwu form (a i b) oraz synteza (c ).

Obydwie formy różnią się strukturą kryształu i wykazują inne własności termoi fotochromowe. Obydwie formy ogrzewane wykazują przejście fazowe w 210°C. Powyżej tej temperatury sublimują z jednoczesną dehydratacją. Monokryształy formy żółtej naświetlane promieniowaniem o długości fali powyżej 300 nm, wykazują pasmo na widmie ESR, na skutek tworzenia formy rodnikowej. Kryształy przechowywane w ciemności zachowują w pewnej proporcji strukturę rodnikową przez kilka tygodni.

# ESTIMATION OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF THE NUCLEIC ACID BASES WITH THE AID OF THE UBDB DATABANK AND SOME ATOM-ATOM POTENTIALS. VALIDATION OF THE AVAILABLE METHODS

## Katarzyna N. Jarzembska, Paulina M. Dominiak

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

The UBDB databank consists of all atom types found in peptides, proteins and some other biologically relevant molecules [1]. It has been already shown that the databank corresponds very well to the electron density in a number of amino acids when compared to conventional *ab initio* methods at the B3LYP/6-31G\*\* level, and also, reproduces quite well the electrostatic interaction energies (~1 kcal per mole).

Recently, the atom definition algorithm implemented in the lsdb programme has been modified so as to provide more precise atom's descriptions, and the databank itself has been extended by a set of over 50 new atom types. The aim was to calculate the aspherical atoms' parameters for atoms present in RNA and DNA molecules, and to enable the modelling of some other biological complexes of interest (e.g. minor groove binders). Reconstruction of the electron density enables us to perform interaction energy calculations for such systems.



Fig.1 Correlation of Ees UBDB vs theory (B3LYP/6-31G\*\*) [kcal/mol].



Fig 2. Energetical tendencies of Ees UBDB vs theory [kcal/mol].

Newly obtained pseudoatoms were first tested on a set of over 200 nucleic base pairs, and small charged molecular complexes (Fig.3). Electrostatic interaction energies were calculated for the densities reconstructed using UBDB (EPMM method) [2], and then compared with quantum calculations performed for the same systems (eg. adenine dimer, guanine-cytosine pair) at the two levels of theory *i.e.* first order electrostatic term HF- MP2/aug-cc-pVDZ (E10\_1, Fig.2) and B3LYP/6-31G\*\* (E10\_2, Fig.1,2) [3,4]. Correlation between the electrostatic interaction energy values obtained using those methods is high, while the linear coefficient is close to one (Fig.1). UBDB+EPMM satisfactorily reconstructs the electrostatic interaction energy and, what is particularly important, it closely reproduces the energetical trends [5].

# 0-22

The total interaction energy was estimated for the sample structures (containing DNA and RNA bases and their modifications) with the use of UBDB databank and other atom-atom potential methods (Spackman's approach [6], pixel program [7]). Quantum mechanical interaction energy calculations were also performed (PBE0/aug-cc-pVDZ- DFT-SAPT [8]). We compared all the results to get a clear idea about the accuracy and limits of all those approaches and generally to validate the available methods in this field. Good estimation of total interaction energy is very important in the potential applications of our method in the drug design and molecular biology.

- P. M. Dominiak, A. Volkov, X. Li, M. Messerschmidt, P. Coppens, J. Chem. Theory Comput. 2007, 3, 232-247
- [2] A. Volkov, T. Koritsanszky, P. Coppens, Chem. Phys. Lett. 2004, 391, 170
- [3] Gaussian 03 (2003), Revision B.01, M. J. Frisch et al. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003
- [4] A. Volkov, H.F. King, P. Coppens, J. Chem. Theory Comput. 2006, 2, 81-89
- [5] Z. Czyznikowska, R. Góra, R. Zalesny, P. Lipkowski, K. Jarzembska, P. Dominiak, J. Leszczynski, J. Phys. Chem. B accepted
- [6] M. Spackman, J. Chem. Phys. 1986, 85, 6579
- [7] A. Gavezzotti (2003) OPiX, A computer program package for the calculation of intermolecular interactions and crystal energies,
- [8] A. Hasselman, G. Jansen, J. Chem. Phys. 2005, 122, 014103

## LEKI SFAŁSZOWANE – BADANIA ZA POMOCĄ DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ I SPEKTROMETRII MAS

## Agata Błażewicz<sup>1</sup>, Zbigniew Fijałek<sup>1</sup>, Jan Maurin<sup>1,2</sup> i Adam Mazurek<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Narodowy Instytut Leków, Chełmska 30/34, 00-725 Warszawa, <sup>2</sup>Instytut Energii Atomowej Polatom, 05-400 Otwock-Świerk

Presja na zdrowie i długowieczność generuje na świecie zwiększony popyt na leki i tzw. suplementy diety. Wraz z ułatwieniami komunikacyjnymi, ekspansją internetu i popularyzacją handlu internetowego pojawił się problem niekontrolowanego obrotu różnymi produktami, w tym lekami. Z brakiem kontroli powiązane jest zjawisko towarów podrobionych i sfałszowanych. O ile problem ten nie jest groźny w przypadku wielu grup towarów takich jak tekstylia, kosmetyki, czy pirackie wydania muzyki i filmów, powodując oczywiste straty legalnych producentów, o tyle fałszerstwa leków niosą ze sobą poważne zagrożenia dla zdrowia i życia ludzi. Problem ten został zauważony przez gremia międzynarodowe takie jak WHO, czy Rada Europy, co spowodowało określone działania ustawodawcze (również w Polsce) mające na celu zwalczanie procederu nielegalnej produkcji i obrotu lekami.

Narodowy Instytut Leków od kilku lat uczestniczy aktywnie w zbieraniu informacji na temat skali zjawiska w Polsce i badaniu różnych produktów medycznych najbardziej narażonych, na fałszowanie, ze względu na popyt. Najczęściej do badań trafiają cztery grupy leków i produktów z pogranicza farmacji: leki i suplementy diety stosowane w dysfunkcji erekcji u mężczyzn, anaboliki, preparaty odchudzające i tzw. "dopalacze". Ze względu na złożoność produktów i różny charakter próbki w badaniach jakościowych posługujemy się na ogół dwoma metodami: rentgenowską dyfraktometrią proszkową (XRPD) [1] i spektrometrią mas o wysokiej rozdzielczości sprzężoną z wysokosprawną chromatografią cieczową (HPLC-MS/MS).

Zebrane wyniki wskazują na to, że przeważająca ilość próbek przechwycona przez organa ścigania na granicy i w przesyłkach pocztowych z zagranicy to produkty sfałszowane. Dotyczy to również dużej grupy "ziołowych" suplementów diety zawierających niedeklarowane aktywne substancje farmaceutyczne [2].

Całkiem nowym zagrożeniem na świecie i Polsce są tzw. "dopalacze" sprzedawane legalnie w "smart-shopach" dzięki lukom w prawie. Ze względu na brak deklaracji na temat składu i ciągłe zmiany nazw i opakowań stanowią one dodatkowe wyzwanie analityczne.

- [1] J.K. Maurin, F. Pluciński, A.P. Mazurek, Z. Fijałek. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 43/4 (2007) 1514.
- [2] J. Maurin, A. Mazurek, Medical Tribune Farmacja, 4 (2010), 4.

# PLAKATY – SESJA A POSTERS – SESSION A

## STRUCTURAL ANALYSIS OF HEMOLYMPH PROTEINS FROM MULBERRY SILKWORM Bombyx mori

## <u>Agnieszka Pietrzyk</u><sup>1</sup>, Anna Bujacz<sup>2</sup>, Małgorzata Łochyńska<sup>3</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>1</sup> and Grzegorz Bujacz<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Center of Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland <sup>2</sup>Technical University of Lodz, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Insitute of Technical Biochemistry, Lodz, Poland <sup>3</sup>Institute of Natural Fibres and Medicinal Plants, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland

Major hemolymph proteins are specific to final instar larvae of mulberry silkworm *Bombyx mori* L. and accumulation of these proteins occurs at this stage. The molecular weight of most of them is around 30 kDa [1]. These proteins are often essential for the development of the insect; an example is provided by juvenile hormone binding protein (JHBP), which is involved in protection and transport of the juvenile hormone (JH) from the site of its synthesis (*corpora allata*) to target tissues [2]. The presence of the hormone in the hemolymph maintains the larva stage of the insects, whereas decreased titre of JH in hemolymph leads to metamorphosis [3].

Two 30 kDa proteins from the fifth instar larvae hemolymph were isolated. The purification protocol involved two chromatography steps. First, gel filtration on Superdex 200 pg resin was carried out and the fractions containing 30 kDa proteins were collected. Next, the proteins were separated according to their pI by ion exchange chromatography on Q Sepharose resin. During this process, two protein peaks were obtained. One of them corresponds to JHBP, as confirmed by activity assay. The second peak, corresponds to a protein called by us BmX, which belongs to low-molecular-mass 30 kDa lipoprotein family. The crystallization conditions for these proteins were established using the vapor diffusion method (hanging drop technique) and a large set of crystallization buffers. The best results for JHBP were obtained with calcium chloride, Bis-Tris buffer, pH 6.5, and monoethyl PEG 550. To improve the morphology of the crystals, various additives were tried, such as NSDB. Crystals of BmX were obtained in potassium tiocyanate, HEPES buffer, pH 7.5, and PEG 3350. X-Ray diffraction experiments for these crystals were carried out using synchrotron radiation. The data resolution for the JHBP crystals was 3.0 Å and for the BmX crystals 1.9 Å. Integration and scaling of the intensity data allowed to determine unit cell parameters and space group symmetry. The crystals of JHBP are orthorhombic, space group  $C222_1$ and the crystals of BmX are triclinic (P1). Further analysis and optimization of crystallization conditions are in progress.

Project co-funded by European Union within European Regional Development Fund

- [1] Mori S., Izumi S., Tomino S., 1990; Complete nucleotide sequences of major plasma protein genes of Bombyx mori. Biochemica et Biophysica Acta 1090, 129–132.
- [2] Goodman W.E. and Chang E.S., 1985; Juvenile hormone cellular and hemolymph binding proteins. In Kerkut G.E. and Gilbert L.I. (eds.), Comprehensive insect physiology, biochemistry and pharmacology, Vol. 7, 491-510.
- [3] Riddiford L. M., Truman J.W., 1978; Biochemistry of insect hormones and growth regulators. Biochemistry of insects, 308-355.

## **COMPLEXES OF CYSTEINE PROTEASES WITH CHAGASIN**

## <u>Izabela Redzynia</u><sup>a</sup>, Anna Bujacz<sup>a</sup>, Anna Ljunggren<sup>b</sup>, Magnus Abrahamson<sup>b</sup>, Mariusz Jaskólski<sup>c,d</sup> and Grzegorz Bujacz<sup>a</sup>

 <sup>a</sup>Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Technical University of Łódź, Stefanowskigo 4/10, 90-924 Łódź, Poland
<sup>b</sup>Department of Laboratory Medicine, Lund University, University Hospital, SE-221, Sweden
<sup>c</sup>Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland
<sup>d</sup>Center for Biocrystallographic Res., Inst. Bioorg. Chem., Pol. Acad. Sci., Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań, Poland

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

Chagasin belongs to a new, recently defined structural family of inhibitors. Although it resembles in size and function some well-characterized cysteine protease inhibitors, such as cystatins, it has a unique amino acid sequence and a completely different structure. We have determined high-quality crystallographic structures of chagasin in complex with the human cysteine proteases cathepsin L [1] and B [2], which are potential target enzymes during *T. cruzi* infection as well as with plant cysteine protease – papain [3], the structure of which is almost identical to the catalytic domain of cruzipain.

Cathepsin B is a papain-like cysteine protease showing both endo- and exopeptidase activity, the latter due to a unique occluding loop restricting access to the active site cleft. To clarify the mode by which natural protein inhibitors manage to overcome this obstacle, we have determined a high-quality crystallographic structure of cathepsin B in complex with the *T. cruzi* inhibitor chagasin. Chagasin is a more potent inhibitor of cathepsin B than cystatins. Inhibition of this enzyme involves a conformational change of the occluding loop. Proper understanding of these changes is only possible with a reliable atomic model of the cathepsin B - inhibitor complex.

The inhibitory epitope of chagasin is composed of 3 loops, L4, L2 and L6, which interact with the catalytic cleft of the enzyme, with only the central loop (L2) inserted directly into the catalytic center. The two lateral loops are used for docking on target surfaces and exhibit different modes of interaction.

The structures of chagasin in complexes with proteolytic enzymes (Fig. 1) provide a detailed view of how the parasite protein inhibits host enzymes that may be of paramount importance as the first line of host defence. The high level of structural and functional similarity between cathepsins L and B and papain to cruzipain also offers interesting clues as to how the cysteine protease activity of the parasite could be targeted.

Nowadays designing the drugs on the basis of the crystallographic structure of proteins involved in pathological processes is very common. The structure of chagasin will help parasitologists explain its role in the life cycle of the parasite and drug designers to disrupt the molecular mechanism of Chagas' disease.



**Fig. 1** Alignment of all known chagasin complexes based on the superposition of the C $\alpha$  atoms of the enzyme components. Clockwise structure order starting from inhibitor C-terminus visible on the top: chagasin-cathepsin B (tetragonal form, 3CBK), chagasin-papain (PDB code 3E1Z), chagasin-falcipain (2OUL), chagasin-cathepsin B (monoclinic form, 3CBJ), chagasin-cathepsin L (PDB code 2NQD)

- [1] Ljunggren A., Redzynia I., Alvarez-Fernandez M., Abrahamson M., Krupa J., Mort J.S., Jaskolski M., Bujacz G., J. Mol. Biol., **371** (2007) 137.
- [2] Redzynia I., Ljunggren A., Abrahamson M., Mort J.S., Krupa J.C., Jaskolski M., Bujacz G., J. Biol. Chem., 283 (2008) 22815.
- [3] Redzynia I., Ljunggren A., Bujacz A., Abrahamson M., Jaskolski M., Bujacz G., FEBS J., 276 (2009) 793.

# KRYSTALICZNA STRUKTURA ZMUTOWANEJ FORMY ONKONAZY WYZNACZONA Z ROZDZIELCZOŚCIĄ ATOMOWĄ

## <u>Katarzyna Kurpiewska</u><sup>1</sup>, Gerard Torrent<sup>2</sup>, Joanna Loch<sup>1</sup>, Marc Ribó<sup>2</sup>, Maria Vilanova<sup>2</sup> i Krzysztof Lewiński<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zespół Krystalochemii Białek, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Polska

<sup>2</sup> Laboratori d'Enginyeria de Proteïnes, Departament de Biologia, Facultat de Ciències, Universitat de Girona, Campus de Montilivi, 17071 Girona, Spain

Onkonaza to białko z rodziny rybonukleaz, pochodzące z jaj żaby *Rana pipiens*, o udowodnionym działaniu antynowotworowym [1]. W związku z dużą skutecznością stosowania onkonazy w leczeniu nowotworów złośliwych, enzym ten znajduje się obecnie w II fazie badań klinicznych [2]. Istotną cechą onkonazy jest jej wysoka stabilność ( $T_{1/2}$ =90° C) istotnie przyczyniająca się do wysokiej nefrotoksyczności terapeutyku. Podejmowane są zatem próby otrzymania enzymu o obniżonej stabilności z jednoczesnym zachowaniem jego biologicznej aktywności. W tym celu wyprodukowano enzym pozbawiony jednego mostka disiarczkowego, wprowadzając alaninę w miejsce cystein Cys30 i Cys75 [3].

Materiał biologiczny w formie zliofilizowanych preparatów dzikiej i zmutowanej formy (C30A/C75A) onkonazy zostały otrzymane na drodze ekspresji w bakteriach *E. coli* we współpracy z Grupą Inżynierii Białek z Uniwersytetu w Gironie. Krystalizację białka przeprowadzono metodą wiszącej kropli w stałej temperaturze równej 4° z wykorzystaniem zmodyfikowanych warunków literaturowych [4]. Niskotemperaturowe (110 K) pomiary dyfraktometryczne wykonano na dyfraktometrze SuperNova przy użyciu promieniowania Cu ( $\lambda = 1.54$  Å, 50 kV, 1 mA). Struktury rozwiązano metodą podstawienia molekularnego i udokładniono przy użyciu oprogramowania CCP4 i COOT.



Rys.1 Porównanie struktur onkonazy formy dzikiej (szary) i zmutowanej C30/C75 A (czarny): A) nałożenie całych struktur, B) powiększenie miejsca mutacji.

Rozwiązano strukturę formy dzikiej z wysoką rozdzielczością równą 1.45 Å (wtONC) i formy zmutowanej z rozdzielczością atmową równą 1.05 Å (dmONC).

Mutacja w tym rejonie miała istotny wpływ na poprawę jakości kryształów, głównie poprzez utworzenie dodatkowego wiązania wodorowego pomiędzy Arg73 i Thr63 dwóch sąsiadujących cząsteczek.

Prezentowane struktury onkonazy wykazują duże podobieństwo, o czym świadczy wartość średniego odchylenia różnicy w pozycji atomów Cα równa 0.15 Å. Główne różnice w analizowanych strukturach dotyczą miejsca mutacji. W rejonie tym w strukturze dmONC zaobserwowano dwa alternatywne przebiegi łańcucha aminokwasowego w pozycjach od Arg73 do Lys76. Dla jednej z dwóch jednakowo obsadzonych konformacji łańcucha głównego struktury dmONC (współczynnik obsadzenia równy 0.5) w wyniku usunięcia mostka disiarczkowego Cys30-Cys75 doszło do znacznego odsunięcią pętli w porównaniu ze strukturą wtONC (Rys. 1). W obydwu strukturach onkonazy udokładniono również liczne alternatywne konformacje łańcuchów bocznych, aniony soli oraz ponad 200 cząsteczek wody.

- [1] A. Benito, M. Ribó, M. Vilanova, Mol Biosyst. 1(4) (2005), 294.
- [2] J. Costanzi, D. Sidransky, A. Navon, H. Goldsweig, Cancer Invest. 23 (2005), 643.
- [3] G. Torrent, A. Benito, J. Castro, M. Ribó, M. Vilanova, Biological Chemistry, 389 (8), 1127.

## X-RAY MARKERS OF BLOOD SERUM OF PATIENTS WITH NEOPLASMIC DISEASES

### Zdzisław Błaszczak, Henryk Drozdowski, Kamila Domin

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

Blood serum samples of patients who have suffered from neoplasmic diseases were studied by an X-ray diffraction method. The results of the investigations were compared with the diffraction patterns of liquid water.

A characteristic feature of the angular distribution of X-ray scattered for pure water is the occurence of the main maximum at ~  $6,6^{\circ}$  and the side maximum at ~  $9^{\circ}$ . This indicates that the structure of water has a tetrahedral arrangement [1].

Blood serum consists in majority of water and also of a low concentration of proteins and ions which are dissolved in water. Presence of ions istelf has a destructive effect on this characteristic arragment of water molecules. But a small amount of protein has a stabilization effect and the tetrahedral structure of water contained in serum is not disturbed. Thus, the diffraction patterns of water can be referred to those diffraction patterns of blood serum of healthy patients. However, when a neoplasmic disease occurs, the concentration of proteins in serum increases. While a small concentration of protein can stabilize the structure of water contained in blood serum, the bigger amount of proteins has a destructive effect on tetrahedral arrangement [2,3]. That is why the X-ray patterns obtained for blood serum samples do not show sharp side maximum (Fig. 1).



Fig. 1. The angular distribution functions of the scattered X-ray intensity for the investigated samples

To increase the accuracy of the determination changes in the side maximum of the curve of the angular distribution of X-ray scattered for samples, a coefficient  $\Omega_{rtg}$  has been calculated. For this purpose, a derivative of function of X-ray radiation intensity

# **A-4**

was determined by using a numerical Newton's method. The derivatives are presented on Figure 2. The results of investigations indicate that the values of  $\Omega_{rtg}$  tends to decrease due to the increase of neoplasm threat. Thus, the coefficient  $\Omega_{rtg}$  may be a useful tool in estimation of the condition of patient's health.



Fig. 2. Derivatives of the function of X-ray radiation intensity for the investigated samples

- [1] J. Morgan and B.E. Warren, J. Chem. Phys., 6 (1938) 666.
- [2] A. Mikusinska-Planner, M. Surma, Spectroch. Acta, A56 (2000) 1835.
- [3] J. Gagalska, A. Mikusińska-Planner, Phys. Chem. Liq., 41 (2003) 33.

## FOSFINOWE POCHODNE NIENATURALNYCH AMINOKWASÓW – SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE

## <u>Monika Cieślikiewicz</u><sup>a,b</sup>, Alexis Bouet<sup>b</sup>, Gérard Coudert<sup>b</sup>, Isabelle Gillaizeau<sup>b</sup>, Krzysztof Lewiński<sup>a</sup>

## (a) Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. R. Ingardena 3, 30-060, Kraków (b) Institite de Chimie Organique et Analytique, Université d'Orléans, Francja

Rozwój nowych metod syntetycznych nienaturalnych aminokwasów cieszy się olbrzymim zainteresowaniem, gdyż związki te znajdują zastosowanie w syntezie farmakologicznie przydatnych cząsteczek analogów bioaktywnych mimetyków peptydów. Aminokwasy zawierające pochodne fosforowe mogą być wbudowywane do białek [1], ale są również przydatne w syntezie P,N-heterocykli, proleków, w asymetrycznej katalizie oraz hybrydowych ligandach [2]. Odkrywanie nowych ścieżek syntetycznych w dziedzinie nienaturalnych aminokwasów pozostaje wielkim wyzwaniem.



Naszym celem było opracowanie nowej metody otrzymywania tych pochodnych w oparciu o nukleofilową addycję organolitowego związku (LiPPh<sub>2</sub>) do alifatycznych ene-karbaminianów. Kluczowym krokiem syntezy jest spontaniczna migracja wewnętrzna grupy alkoksykarbonylowej (N $\rightarrow$ C) [3]. Nowo zsyntezowane fosfinowe pochodne nienaturalnych aminokwasów scharakteryzowano spektroskopowo i przeprowadzono badania strukturalne trzech sposród nich [4].



Badania strukturalne wykonane zostały techniką dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach. Pomiary przeprowadzono na dyfraktometrach Nonius KappaCCD ( $\lambda$ = 0.7107 Å, 55 kV, 30 mA) i SuperNova ( $\lambda$ = 0.7107 Å, 50 kV, 1 mA) w 100K. 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. Dogłębnie przeanalizowano otrzymane struktury krystaliczne pod kątem oddziaływań wewnątrz- i międzycząsteczkowych ( $\pi$ - $\pi$  stacking, sieć słabych wiązań wodorowych, tworzenie warstw i łańcuchów).

- [1] Aminophosphonic and Aminophosphinic Acids; Kuhkar, V.P.; Hudson, H.R. Eds.; Wiley: Chichester, UK, 2000
- [2] (a) B.J. Cowen, S.J. Miller, J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 10988, (b) S.J.Miller, Acc. Chem. Res. 37 (2004) 601, (c) J. Holz, M.-N. Gensow, O. Zayas, A. Börner, Curr. Org. Chem., 11 (2007) 61, (d) T. Bunlaksananusorn, K. Polborn, P. Knochel, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 3941, (e) A. Agarkov, S. Greenfield, D. Xie, R. Pawlick, G. Starkey, S.R. Gilbertson, Biopolymers (Peptide Science) 84 (2006) 48, [3] B. Cottineau, I. Gillaizeau, J. Farard, M.-L. Auclair, G Coudert, Synlett (2007) 1925
- [4] A. Bouet, M. Cieslikiewicz, K. Lewinski, G.Coudert, I. Gillaizeau, Tetrahedron 66 (2010) 498

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

#### Zbigniew Karczmarzyk, Mariusz Mojzych, Artur Woźny

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

Wiele skondensowanych pochodnych 1,2,4-triazyny z pierścieniem pirazolu i/lub triazolu wykazuje aktywność biologiczną [1]. Stosunkowo niedawno odkrytą grupę związków wykazujących działanie cytostatyczne i przeciwbakteryjne stanowią pochodne układu pirazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazyny [2]. Opracowana metoda syntezy i funkcjonalizacji wspomnianego układu [3] daje możliwość syntezy pochodnych nowego układu pirazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazolo[4,3-*e*][1,2,4]triazyny.



Obecność acylohydrazynowego podstawnika w pozycji C-5 układu pirazolo[4,3e][1,2,4]triazyny (1) daje teoretyczną możliwość syntezy dwóch izomerycznych struktur, liniowej (2a) i angularnej (2b). Badania eksperymentalne wykazały tworzenie się tylko jednego produktu cyklizacji, a analiza rentgenowska związku (2) (R = CH<sub>2</sub>Cl) pokazała, że jest to izomer liniowy (2a). Możliwość cyklizacji substratu (1) na atomach N-2 i N-4 pierścienia 1,2,4-triazyny zbadano teoretycznymi metodami obliczeniowymi chemii kwantowej (*ab initio*, DFT/B3LYP/6-311G\*\*).

Dane krystalograficzne (2): C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>7</sub>Cl,  $M_r$  = 237.66, układ tetragonalny,  $I4_1/a$ , a = 20.1933(4), c = 9.9794(2) Å, V = 4069.29(14) Å<sup>3</sup>, Z = 16,  $D_x$  = 1.552 gcm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 0.359 mm<sup>-1</sup>, MoK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.71073 Å, T = 293 K, R = 0.043 dla 4225 refleksów.

- [1] G. Hajós, Z. Riedl, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Alan R. Katritzky, Christopher A. Ramsden, Eric F.V. Scriven, and Richard J.K. Taylor, Vol. 11, pp 847-893, 909-918.
- [2] V. V. Smirnov, E. A. Kiprianova, A. D. Garagulya, S. E. Esipov, S. A. Dovjenko. FEMS Microbiology Lett., 153 (1997) 357.
- [3] M. Mojzych, A. Rykowski, *Heterocycles*, **63**, 1829 (2004).

# BADANIA STRUKTURALNE HETEROMETALICZNYCH ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH MANGANOWO-TYTANOWYCH Z LIGANDAMI ALKOKSYLOWYMI

## Lucjan Jerzykiewicz, Agata Andrzejewska, Józef Utko i Piotr Sobota

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

W prezentowanej pracy zostaną przedstawione syntezy, badania strukturalne oraz właściwości magnetyczne nowych heterometalicznych związków kompleksowych manganu i tytanu.



Układ krystalograficzny	jednoskośny
Grupa przestrzenna	P 2 <sub>1</sub> /c
a [Å]	19,988(6)
b [Å]	11,566(4)
c [Å]	15,943(5)
β [°]	102,93(3)

 $[Mn_3Ti(\mu_3, \eta^2-L)_2(\mu, \eta^2-L_3)_3(\mu-Br)Br_2(O^iPr)_2]$ 



Układ krystalograficzny	trójskośny
Grupa przestrzenna	P1
a [Å]	13,626(4)
b [Å]	14,249(5)
c [Å]	34,695(7)
α[°]	90,73(3)
β [°]	94,75(3)
γ [°]	96,36(3)

 $[Mn_4Ti_4Br_4(\mu_4-O)_4(\mu,\eta^2-L)_8(L)_4]$ 

 $L = HOCH_2CH_2OCH_3$ 

Przedstawione badania są finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu N N204 152738.

# 1-NITROINDOLINA – JAKOŚĆ UDOKŁADNIENIA MULTIPOLOWEGO W ZALEŻNOŚCI OD NAŁOŻONYCH OGRANICZEŃ

## <u>Bartosz Zarychta</u><sup>\*</sup>, Jacek Zaleski<sup>\*</sup>, Janusz Koziol<sup>\*</sup>, Zdzisław Daszkiewicz<sup>\*</sup>, Christian Jelsch<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, ul. Oleska 48, 45–052 Opole, Polska
<sup>\*\*</sup> Laboratorium Krystalografii, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2)
CNRS, UMR 7036, Institut Jean Barriol. Faculté des Sciences et Techniques, Nancy University.BP 70239, 54506 Vandoeuvre–lès–Nancy CEDEX, Francja

Badania rozkładu gęstości elektronowej za pomocą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, stały się w ostatnich latach metodą bardzo popularną. Ze względu na to, ważnym elementem stało się rozwijanie i wprowadzanie ułatwień w obsłudze oprogramowania jak również optymalizacji i standaryzowania strategii udokładnienia multipolowego. Nitraminy aromatyczne wydają się interesującą grupą związków do tego typu badań ze względu na swoją budowę.

Jednym z aspektów projektu jest określenie wpływu wprowadzanych ograniczeń na symetrię parametrów multipolowych, na wartości współczynników rozbieżności struktury, a przede wszystkim na tzw. testowy wskaźnik rozbieżności R-free [1,2], rutynowo używany w przypadku badań strukturalnych makrocząsteczek. Ograniczenia te mogą być wprowadzane w procesie udokładnienia za pomocą oprogramowania MoPro [3]. Niemniej jednak wartości odchyleń standardowych mogą być modyfikowane manualnie w zależności od jakości pomiaru. Ustalenie optymalnych wartości odchyleń oraz wprowadzenie automatycznego modelu ich nakładania, może w znaczący sposób usprawnić proces udokładnienia. Prezentowane wyniki dotyczą danych eksperymentalnych otrzymanych z pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego jak również, rezultataów otrzymanych z obliczeń teoretycznych.

- [1] Brünger, A. T. (1992). Nature (London), 355, 472-474.
- [2] Brünger, A. T. (1993). Acta Cryst. D49, 24–36.
- [3] C. Jelsch, B. Guillot, A. Lagoutte, C. Lecomte, J. Appl. Cryst. 38 (2005) 38.

# NOVEL N,N'-BIS(SALICYLIDENE)-2-AMINOBENZAMINE OXOVANADIUM(IV) COMPLEX: SOLID AND SOLUTION STUDIES

### Katarzyna Koprek, Krzysztof Kurzak and Krzysztof Ejsmont

Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland

The oxovanadium(IV) complex [VO(salaba)MeOH], where  $H_2$ salaba is N,N'bis(salicylidene)-2-aminobenzamine (bidentate Schiff - base), was studied in variety of solvents. In the solid state, the complex is red. The complex has been characterized by the elemental analysis, solubility in common solvents, a molar conductivity, and ultraviolet (UV) and visible (Vis) spectroscopy. The crystals of [VO(salaba)MeOH] are monomeric and structural studies were carried out.



The combined multitechnique experiments have been applied to confirm the structure of the complex in the solutions. The molar conductivities their nonelectrolyte properties of the complexes in all these solvents. The spectroscopic measurements were used to study the coordination properties of donor atoms and their bonding abilities.

# A-10

## SYNTEZA I STRUKTURA CHLOROBIZMUTANÓW(III) N,N-DIMETYLOETYLENODIAMONIOWYCH

#### Jarosław Janik i Maciej Bujak

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

Synteza zasadowego weglanu bizmutu(III) z N,N-dimetyloetylenodiamina w wodnym roztworze kwasu solnego prowadzi do otrzymania dwóch rodzajów kryształów:  $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH_3][BiCl_5]$  (I) oraz  $[(CH_3)_2NH(CH_2)_2NH_3]_3[BiCl_6]_2$ (II). (I) krystalizuje w układzie rombowym. Podsieć anionowa zbudowana jest z polianionowych łańcuchów  $[{BiCl_5}_n]^{2n-}$  utworzonych z oktaedrów  $[BiCl_6]^{3-}$ połączonych ze sobą narożami (Rys. 1a). Podsieć kationową tworzą uporządkowane kationy N,N-dimetyloetylenodiamoniowe. (II) krystalizuje w układzie jednoskośnym, w strukturze występuje izolowany oktaedr  $[BiCl_6]^{3-}$  oraz nieuporządkowane kationy Kationy *N*,*N*–dimetyloetylenodiamoniowe *N*,*N*–dimetyloetylenodiamoniowe. tak w strukturze (I) jak i (II) biorą udział w tworzeniu wiązań wodorowych typu N(C)–H…Cl.

W obu strukturach obserwowane jest zjawisko deformacji oktaedrycznego otoczenia atomu bizmutu(III) [1]. Jest to związane zarówno z kondensacją oktaedrów [2] jak i z występowaniem wiązań wodorowych, głównie typu N-H…Cl (Rys. 1b) [3], które w znaczący sposób zmieniają długości wiązań Bi-Cl oraz wartości katów Cl-Bi-Cl w obrębie jednostek anionowych.



deformację struktury anionowej (**I**) (b). Kody symetrii:  ${}^{(I)} - 1/2 + x$ , 1/2 - y, 1 - z;  $({}^{(I)}) 1/2 + x$ , 1/2 - y, 1 - z;  $({}^{(II)}) - 1 + x$ , y, z.

- [1] A. G. Orpen, M. J. Quayle, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2001) 1601.
- [2] S. Chaabouni, S. Kamoun, J. Jaud, J. Chem. Cryst., 28 (1998) 209.
- [3] F. Benetollo, G. Bombieri, A. Del Pra, G. Alonzo, N. Bertazzi, *Inorg. Chim. Acta*, **319** (2001) 49.

# ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYDRAZONES PART II. FURAN-2-CARBOXALDEHYDE AND 2-ACETYLTHIOPHENE NICOTINOYLHYDRAZONE

#### Agata Trzęsowska-Kruszyńska

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

Particular class of hydrazones that have been studied extensively are the nicotinic acid hydrazide derivatives. The nicotinoylhydrazones can coordinate to the metal ions to produce stable metal complexes owing to their facile amide–imidic acid tautomerism. In general, they exist mainly in the amide form. The nicotinoylhydrazones molecules acting as a ligand undergo the proton transfer reaction and deprotonation, in a consequence they coordinate to the central metal ions in the imidol form. Their coordination properties have been utilized for the treatment of Fe overload diseases [1, 2]. The nickel 2,6-diacetylpyridine-bis(nicotinoylhydrazone) have been reported to have antimicrobial and genotoxic activities [3]. The nicotinoylhydrazones also have applications in analytical chemistry because of high sensitivity and selectivity toward metal cations [4, 5].

The origin of the selectivity of these compounds, acting as biologically active molecule or analytical reagent, has not yet been identified. Knowledge of the structural peculiarities such as charge distribution, geometrical parameters, stereoelectronic properties, conformation flexibility is crucial to investigate the coordination properties and for designing new compounds. In this context, the synthesis of new nicotinoylhydrazone derivatives is of interest. Hence, the solid state characterisation of new nicotinohydrazide-derived hydrazones: N'-(2-furfurylidene)pyridine-3-carbohydrazide and N-(1-(2-thienyl)ethylidene)pyridine-3-carbohydrazide, as well as the results of quantum mechanical calculations, are presented here. The hydrazones were obtained by the condensation reaction of nicotinohydrazide with furan-2-carbaldehyde and 2-acetylthiophene. These particular carbonyl compounds possessing the donor atoms were chosen to expand the coordination abilities of hydrazones.

The crystals of N-(2-furfurylidene)pyridine-3-carbohydrazide (1A) were yellow. Part of the product was dissolved in methanol–HCl solution (pH 2) and left to stand at 278 K. From this solution, yellow crystals of N-(2-furfurylidene)pyridinium-3carbohydrazide chloride dihydrate (2) were formed. Since the ionic strength of solution has effect on condensation reaction process, the reaction was repeated with addition of inorganic salt and resulting ionic strength of 0.15 mol/l. The resulting product, N-(2furfurylidene)pyridine-3-carbohydrazide, was obtained with 95% yield, but hydrazone has crystallised in the polymorphic form (1B). N-(1-(2-thienyl)ethylidene)pyridine-3carbohydrazide (3) was synthesized by the same procedure as compound 1A, but 2acetylthiophene was used instead of furan-2-carbaldehyde. In case of 3 the ionic strength does not influence the yield or crystal form. Attempts to grow single crystals of the protonated form of 3 were unsuccessful.



Fig.1. The perspective view of the furan-2-carboxaldehyde nicotinoylhydrazone (a) in two polymorphic forms, with the atom-numbering scheme, and the 2-acetylthiophene nicotinoylhydrazone (b). The displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level. The hydrogen atoms are draw as spheres of arbitrary radii.

- [1] P. V. Bernhardt, P. Chin, P. C. Sharpe, D. R. Richardson, Dalton Trans., (2007) 3232.
- [2] D. S. Kalinowski, P. C. Sharpe, P. V. Bernhardt, D. R. Richardson, J. Med. Chem., 51 (2008) 331.
- [3] B. Bottari, R. Maccari, F. Monforte, R. Ottanà, M. G. Vigorita, G. Bruno, F. Nicolò, A. Rotondo, E. Rotondo, *Bioorg. Med. Chem.*, 9 (2001) 2203.
- [4] S. Sivaramaiah, P. Raveendra Reddy, J. Anal. Chem., 60 (2005) 828.
- [5] K. Szabó, N. Marek, J. Biochem. Biophys. Methods, 53 (2002) 189.

# STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF ZINC(II) ION COMPLEX WITH L-TYROSINE AND IMIDAZOLE [Zn(L-tyr)<sub>2</sub>(Im)]·3H<sub>2</sub>O

### Agnieszka Wojciechowska<sup>a</sup> and Andrzej Kochel<sup>b</sup>

 <sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
<sup>b</sup> Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław

The complex with L-tyrosine and Zn(II) ion of the formula  $[Zn(tyr)_2]\cdot 2H_2O$  shows some antibacterial activity against *i.e. Serratia* and *P. aerouginosa* [1]. Here we present the crystal structure and spectroscopic properties of new L-tyrosinato complex  $[Zn(L-tyr)_2(Im)]\cdot 3H_2O$ .

The compound crystallizes in orthorhombic crystal system, P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2 space group, a = 21.475(3) Å, b = 10.713(3) Å, c = 11.447(5) Å, V=2633.5(14) Å<sup>3</sup>, Z=2. In structure the zinc(II) ion is five-coordinate with coordination sphere of distorted square pyramid geometry. Tyrosine ligand adopts the most plausible bonding mode, *i.e.* chelating with carboxylate O and amino–N atom, as well as coordination through imidazole N atom in axial position. The axial Zn1-N3 bond length is 1.981(3) Å, which is shorter than the equatorial Zn1-N1 bond length (2.043(4) Å) and Zn1-N2 bond length (2.53(4) Å). The Zn1-O1 and Zn1-O3 bond lengths are 2.133(3) and 2.130(3) Å, respectively. In the crystal structure water molecules of solvation are present, which are involved in a hydrogen bonding network. The complex molecules form columns along [001]. Between these columns water molecules are present, interacting with formation of a hydrogen bonding network. Along [010] alternate layers could be distinguished with pairs of tyrosine molecules arranged to form "pseudo-baskets".



In the region 28-50000 cm<sup>-1</sup>, the NIR-Vis-UV electronic diffuse-reflectance spectra of L-tyrosine sodium salt and imidazole show the intense and slight resolved bands with clearly markered maximas at *ca.* 32000 cm<sup>-1</sup> and 43000 cm<sup>-1</sup>, respectively.

In the spectrum of  $[Zn(L-tyr)_2(Im)]\cdot 3H_2O$ , those bands are blue-shifted upon coordination and are centered above 33000 cm<sup>-1</sup>. The bands are attributed to the intraligand charge transfer (ILCT)  $\pi - \pi^*$  and  $n - \pi^*$  transitions in the ligands [2].

The band assigned to the  $v_{as}$  COO<sup>-</sup> group vibration is found at 1600 cm<sup>-1</sup> for Ltyrosine salt and at 1619 cm<sup>-1</sup> for the complex. The  $v_s$  COO<sup>-</sup> vibration frequency equals 1422 cm<sup>-1</sup> for L-tyrosine, whereas for complex the  $v_s$  vibration is found at 1401 cm<sup>-1</sup>. For the complex the magnitude of separation  $\Delta v = v_{as} - v_s = 218$  cm<sup>-1</sup> and is 43 cm<sup>-1</sup> highest in comparison with the value for L-tyrosine salt (the ionic value is 175 cm<sup>-1</sup>). It suggested a monodentate coordination mode of the carboxylate [3].

- [1] M. S. Refat, S. A. El-Korashy, A. S. Ahmed, J. Mol. Struct. 881 (2008) 28.
- [2] A. Wojciechowska, M. Daszkiewicz, A. Bieńko, Polyhedron 28 (2009) 1481.
- [3] A. Stanila, A. Marcu, D. Rusu, M. Rusu, L. David, J. Mol. Struct. 834 (2007) 364.

## CRYSTAL STRUCTURE OF 2-PROPANOL SOLVATE OF *N*,*N*'-UNSYMMETRICALLY DISUBSTITUTED THIOUREA

## Barbara Mirosław<sup>a</sup>, Marta Struga<sup>b</sup>, Edyta Polańska<sup>a</sup>, Anna E. Kozioł<sup>a</sup>

a Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University, 20-031 Lublin, Poland b Department of Medical Chemistry, The Medical University, 02-007 Warsaw, Poland

Thiourea derivatives exhibit various biological activities [1-3]. The host molecule (Fig. 1) was synthesized during the search for compounds with potential biological activity [4-5].



Fig. 1 Molecular structure of thiourea derivative

This compound was used in the research in inclusion phenomenon. As a result of this study a new 1:1 solvate of N,N'-unsymmetrically disubstituted thiourea derivative (Fig. 1) with 2-propanol has been obtained. The plate-like single crystals were obtained from acetone : 2-propanol (1:3) solution. The crystallization was carried out by slow evaporation in a polypropylene tube at room temperature.

The solvate crystallizes in the space group  $P2_12_12_1$  with Z' = 2. Two symmetrically independent molecules (A and B) interact through N–H...S hydrogen bonding forming cyclic dimers  $R^2_2(8)$ . The molecules of 2-propanol are engaged in two contacts between molecules A and B through N–H...O and O–H...O bonds (Fig. 2).



Fig. 2 Intermolecular interactions in crystal structure of thiourea derivative solvate, hydrogen bonds are presented by dashed lines.

# A-13

The alcohol molecules are closed in cages between four molecules. Three of them lie in the "head-to-head" mode and the forth molecule is in the "head-to-tail" orientation (Fig. 3). They form layers in the (001) plane (Fig. 4).



Fig. 3 Molecule of 2-propanol closed in a cage built of four host molecules.



Fig. 4 Crystal packing of thiourea derivative solvate viewed along the *a* axis, the alcohol molecules are presented by van der Waals spheres.

- [1] T. K. Venkatachalam, C. Mao, F. M. Uckun, Bioorg. Med. Chem., 12 (2004) 4275.
- [2] P. P. Seth, R. Ranken, D. E. Robinson, S. A. Osgood, L. M. Risen, E. L. Rodgers, M. T. Migawa, E. A. Jefferson, E. E. Swayze, *Bioorg. Med. Chem.*, 14 (2004) 5569.
- [3] I. T. Forbes, P. Ham, D. H. Booth, R. T. Martin, M. Thompson, G. T. Baxter, T. P. Blackburn, A. Glen, G. A. Kennet, M. D. Wood, *J. Med. Chem.*, 25 (1995) 2524.
- [4] M. Struga, J. Kossakowski, E. Kędzierska, S. Fidecka, J. Stefańska, Chem. Pharm. Bull., 55 (2007) 796.
- [5] M. Struga, J. Kossakowski, A. E. Koziol, T. Lis, E. Kędzierska, S. Fidecka, Lett. Drug Des. Disc., 6 (2007) 445.

# A-14

## MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF ROOF-SHAPED HYDROANTHRACENE-DICARBOXIMIDE DERIVATIVES

# <u>Barbara Mirosław</u><sup>a</sup>, Marta Struga<sup>b</sup>, Magdalena Pakosińska-Parys<sup>b</sup>, Teodor Zawadowski<sup>b</sup>, Anna E. Kozioł<sup>a</sup>

a Faculty of Chemistry, Maria Curie-Sklodowska University, 20-031 Lublin, Poland b Department of Medical Chemistry, The Medical University, 02-007 Warsaw, Poland

The "roof-shaped" skeleton of 9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene-11,12dicarboximide is used as a "building block" for molecules forming inclusion compounds [1-2]. Some derivatives are studied as potential 5-HT<sub>1A</sub> receptor ligands [3], other found applications in enantioselective synthesis as catalysts [4].



Fig. 1 Molecular structure of hydroanthracene derivatives

The presented molecules (Fig. 1) are substituted symmetrically at the bridgehead C atoms of hydroanthracene skeleton. The dihedral angle between two aromatic rings is ca. 120°. The imide ring is nearly coplanar with one of them.



Fig. 2 Hydrogen bonds and electrostatic Cl...O contacts in 1.

Crystals of 1 and 2 are isostructural. The presence of halogen atoms influences the association mode. The unsubstituted N-amine group is involved in N-H...O

hydrogen bonds forming chains. Additionally, electrostatic contacts between halogen and O atoms are present (Fig. 2).

In the crystal structure of 3 the interacting molecules form centrosymmetric dimers through N–H...O hydrogen bonds.

Crystals of 1 and 2 have layered structures (Fig. 3) while in 3 columns of dimmers (Fig. 4) are formed. Between layers and columns C–H... $\pi$  contacts are observed.



Fig. 3 Crystal packing in 2 viewed along the *c* axis.



Fig. 4 Crystal packing in **3** viewed along the *b* (left) and the *a* (right) axes.

- [1] I. Csöregh, S. Finge, E. Weber, Struct. Chem., 14 (2003) 241.
- [2] E. Weber, S. Finge, I. Csöregh, J. Org. Chem., 56 (1991) 7281.
- [3] J. Kossakowski, M. Perliński, Acta Polon. Pharm.-Drug Res., 60 (2003) 183.
- [4] A. Sasaoka, Md. I. Uddin, A. Shimomoto, Y. Ichikawa, M. Shiro, H. Kotsuki, *Tetrahedron: Asymmetry*, 17 (2006) 2963.

# STRUKTURY POLIMORFICZNYCH KRYSZTAŁÓW SOLI 2-AMINO-4-METYLOPIRYDYNIOWEJ KWASU 2-[(Z)-(2-KARBOKSY-5-NITROFENYLO)-NNO-AZOKSY]-4-NITROBENZOESOWEGO

### Anna Kwiecień, Maciej Barys, Zbigniew Ciunik

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

Pochodne azoksybenzenu znajdują zastosowanie w syntezie związków wykazujących właściwości ciekłokrystaliczne [1]. Ponadto używane są jako ligandy w chemii koordynacyjnej [2]. Podobnie jak związki azowe wykazują również aktywność fotochemiczną [3].

Związek tytułowy został uzyskany jako jeden z produktów reakcji pomiędzy aldehydem 2,4-dinitrobenzoesowym a 2-amino-4-metylopirydyną w acetonitrylu. W literaturze znana jest reakcja redukcji grup nitrowych do grup azoksy za pomocą glukozy w środowisku zasadowym [4]. Dwie struktury kryształów polimorficznych soli kwasu 2-[(Z)-(2-karboksy-5-nitrofenylo)-NNO-azoksy]-4-nitrobenzoesowego z 2-amino-4-metylopirydyną zostały uzyskane po rekrystalizacji produktu z etanolu (odmiana I) i 1,4-dioksanu (odmiana II).



Rys. 1. Struktura I kryształu polimorficznego, elipsoidy drgań termicznych dla atomów niewodorowych narysowane są z 50% prawdopodobieństwem, kod symetrii: (i) –x, 1–y, 1–z. Podstawowe dane krystalograficzne: M = 592.53, układ krystalograficzny: trójskośny, grupa przestrzenna:  $P^{\mathbf{I}}$ , a = 7.141(2) Å, b = 8.616(3) Å, c = 11.931(4) Å,  $\alpha = 108.84(3)^{\circ}$ ,  $\beta = 90.55(3)^{\circ}$ ,  $\gamma = 111.57(3)^{\circ}$ , V = 639.2(4) Å<sup>3</sup>, Z = 1

Obie odmiany polimorficzne krystalizują w układzie trójskośnym, grupie przestrzennej  $P^{\overline{1}}$ . Pomimo tego, iż cząsteczka anionu nie jest symetryczna, jest położona na elemencie symetrii w grupie centrosymetrycznej z powodu

nieuporządkowania położenia atomu tlenu O3. Położenie cząsteczki w środku symetrii i nieuporządkowanie atomu tlenu jest zjawiskiem często spotykanym w pochodnych azoksybenzenu [5-6]. W części asymetrycznej komórki elementarnej znajduje się więc jedna cząsteczka kationu i połowa cząsteczki anionu.

Sól zbudowana jest z dwuujemnego anionu pochodnego azoksybenzenu, a jako przeciwjony w strukturze obecne są dwie cząsteczki kationu pirydyniowego (Rys. 1.). Długość wiązania N1-N1<sup>i</sup> wynosząca odpowiednio dla odmian polimorficznych I i II 1.269(2) Å i 1.300(8) Å wskazuje na występowanie wiązania podwójnego azot-azot, charakterystycznego dla pochodnych azoksybenzenu. W strukturze występuje przeniesienie protonu z grupy karboksylowej na atom azotu w pierścieniu heterocyklicznym pirydyny. Kation z anionem związany jest za pomocą dwóch silnych wiązań wodorowych typu N-H…O.

W przypadku I odmiany polimorficznej, uzyskanej z roztworu etanolowego, w strukturze nie występują dodatkowo żadne inne silne wiązania wodorowe. W przypadku II odmiany polimorficznej zmiana orientacji płaszczyzny grupy karboksylanowej i związanej z nią wiązaniami wodorowymi cząsteczki kationu względem płaszczyzny pierścienia fenylowego umożliwia utworzenie sieci wiązań wodorowych (Rys. 2.). Dzięki tym oddziaływaniom cząsteczki kationów i anionów są połączone ze sobą tworząc polimeryczny łańcuch.



Rys. 2. Sieć wiązań wodorowych w II odmianie polimorficznej. Podstawowe dane krystalograficzne: M = 592.53, układ krystalograficzny: trójskośny, grupa przestrzenna:  $P^{\overline{1}}$ , a = 6.681(4) Å, b = 8.233(4) Å, c = 12.646(5) Å,  $\alpha = 85.66(4)^{\circ}$ ,  $\beta = 78.79(4)^{\circ}$ ,  $\gamma = 75.92(4)^{\circ}$ , V = 661.5(6) Å<sup>3</sup>, Z = 1

- [1] T. Tsuji, H., Takashima, H., Takeuchi, T., Egawa, S., Konaka, J. Mol Struct. 554, (2000), 203-210.
- [2] I.W., Bassi, R., Scordamaglia, J. Organomet. Chem. 99, (1975), 127-134.
- [3] S., Rhee, H.H., Jaffe, J. Am. Chem. Soc. 95, (1973), 5518-5521.
- [4] H.W., Galbraith, F. Degering, E.F., Hitch, J. Am. Chem. Soc., 73, (1951), 1323–1324
- [5] S.J., Kavitha, S., Chandrasekar, K., Panchanatheswaran, Acta Cryst. E59, (2003). 0947-0949
- [6] S.P. González Martínez, S., Bernès, Acta Cryst. E63, (2007), o3639
## STRUCTURAL DIVERSITY IN THE SOLID-STATE COMPLEXES OF *p*-SULFONATOCALIX[4]ARENE WITH 4,4'-BIPYRIDINE

### <u>Oksana Danylyuk</u><sup>a</sup>, Barbara Leśniewska<sup>a</sup>, Kinga Suwińska<sup>a</sup>, Nabila Matoussi<sup>b</sup> and Anthony W. Coleman<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Poland

<sup>b</sup>Institut de Biologie et Chimie des Protéines, Université Lyon 1 CNRS UMR 5086, 7, passage du Vercors, 69367 Lyon cedex 07, France

The calix[n]arenes are one of the most widely studied classes of organic macrocyclic host systems in supramolecular chemistry. The acid derivatives such as *para*-sulfonato-, O-phosphonato- or O-alkylcarboxylato-calix[n]arenes present the advantage of being hydrosoluble and thus apt for study with regard to their biological properties and their complexation abilities towards molecules of biological interest [1]. Among the rich family of anionic water-soluble calix[n]arenes, the *para*-sulfonatocalix[4]arene is the most widely studied as a supramolecular host or supramolecular building block in crystal engineering.

Atwood *et al* [2] reported the crystal structure of *para*-sulfonatocalix[4]arene complex with 4,4'-bipyridine where calixarene adopts the so-called 1,3-alternate conformation. Here, we report for the first time several *para*-sulfonatocalix[4]arene crystalline complexes with 4,4'-bipyridine of different stoichiometry and complexation mode where calixarene adopts the pinched cone conformation. All the complexes show high degree of solvation, involving water and/or ethanol, methanol or acetone. The observed host-guest stoichiometry is determined in part by the nature of the solvent. A wide range of non-covalent interactions is observed in the solid-state complexes, with the dominant interaction being aromatic-aromatic stacking.

References

[2] J. L. Atwood, L. J. Barbour, Chem. Comm., (2001) 2020.

<sup>[1]</sup> O. Danylyuk, K. Suwinska, Chem. Comm., (2009) 5799.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA SURFAKTANTA 2-(DECANOYLAMINO)ETHYLDIMETHYLAMINE-N-OXIDE

#### Agnieszka Lewińska

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. Joliot-Curie14, 50-383 Wrocław

Surfaktanty to związki chemiczne powierzchniowo czynne, które rozpuszczone w cieczy gromadzą się na granicy fazy ciekłej z fazą: gazową, ciekłą lub stałą. Mają charakterystyczną budowę amfifilową, ponieważ zawierają w swojej cząsteczce zarówno polarne grupy hydrofilowe, jak i niepolarne lipofilowe. Architektura surfaktantów jest bardzo zróźnicowana, mogą składać się z jednego ugrupowania hydrofilowego i jednego hydrofobowego (single-tail single-head), dwóch ugrupowań hydrofobowych i jednego hydrofilowego (double tail surfactant), jednego łańcucha hydrofobowego oraz dwóch hydrofilowych (dicephalic) lub dwóch ugrupowań hydrofilowych i dwóch hydrofobowych dimeryczne tzw. bliźniacze – czyli gemini. Surfaktanty mają bardzo szerokie zastosowanie jako składniki w preparatach do pielęgnacji ciała i włosów, jako mydła, detergenty, środki dyspergujące. Związki te trudno krystalizują, a otrzymanie monokryształu jest rzadko spotykanym przypadkiem.

2-(Decanoylamino)ethyldimethylamine-N-oxide, został zsyntezowany, a następnie wielokrotnie oczyszczany i poddawany wielokrotnej krystalizacji z mieszaniny heksan/chloroform.

 $C_{14}H_{30}N_2O_2$ , M=258,40, wymiary kryształu: 0,23 × 0,19 × 0,08 mm, układ trójskośny P1, *a* = 5,378(2) Å, *b* = 8,113(4) Å, *c* = 17,801(5) Å, *a* = 79,55(4)°, *β* = 86,38 (3)°, *V* = 761.2 (5) Å<sup>3</sup>, *Z* = 2, *T* = 100 K. *R* = 0,035, *wR* = 0,099 (3651 refleksów z *I* > 2 $\sigma$ (*I*) dla 169 parametrów.



- [1] Kartusiak A. Ratajczak-Sitarz, M. Kaluski Z. (1987). Acta Cryst. C43, 2386-2389
- [2] Maia, E. R., Peguy, A. & Perez, S. (1984). Can. J. Chem. 62, 6-10
- [3] Palatinus L., Damay F.(2009) Acta Cryst. B65, 784-786
- [4] Piasecki A., Piłakowska-Pietras D., Baran A., Krasowska A.," (2008) J Surfact Deterg 11:187–194.
- [5] Sauer J. D., Elnagar H. Y., Fronczek F. R. (2003). Acta Cryst. C59, 062-064

## TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLANY IMIDAZOLIOWE -STRUKTURY KRYSTALICZNE I ANALIZA UKŁADU WIĄZAŃ WODOROWYCH METODAMI OBLICZENIOWYMI

### <u>Justyna Socha</u>, Natalia Piwowarska, Aleksander Herman, Anna Dołęga i Katarzyna Baranowska\*

Katedra Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk \*e-mail:katarzyna.baranowska@pg.gda.pl

Oddziaływania niekowalencyjne pełnią kluczową rolę w formowaniu i działaniu biocząsteczek. Z pewnością najważniejszymi oddziaływaniami tego typu są wiązania wodorowe. Pomimo iż są one powszechnie zaliczane do stosunkowo słabych oddziaływań, bardzo silnie determinują strukturę najważniejszych substancji występujących w przyrodzie, np. DNA czy białka oraz uczestniczą w biofizycznych procesach rozpoznawania na poziomie molekularnym [1]

Obecność katalitycznej cysteiny tworzącej parę jonową z histydyną poprzez wiązanie wodorowe <sup>(-)</sup>S···H–N<sup>(+)</sup> w centrum aktywnym niektórych z endoproteinaz cysteinowych jest na ogół przyjmowane jako dobrze udokumentowana. Stwierdzenie to dotyczy przede wszystkim peptydazy roślinnej - papainy [2]. Modelowanie opisanych wyżej układów przy użyciu tioli alifatycznych jest trudnym zadaniem. Grupy tiolanowe łatwo ulegają utlenieniu do grup disiarczkowych, a dodatkowo typowe tiole alifatyczne niechętnie tworzą krystaliczne połączenia. Użycie tri-*tert*-butoksysilanotiolu pozwala uniknąć tych problemów. Tiol ten jest wyjątkowo odporny na hydrolizę wiązania Si-S, oraz posiada objętościowe podstawniki o ujemnym efekcie indukcyjnym na atomie krzemu, co zapobiega utlenieniu [3,4]. Dodatkowo cysteina i tri-*tert*-butoksysilanotiol wykazują zbliżone kwasowości grupy –SH – wartości pK<sub>a</sub> wynoszą odpowiednio 8.7 – 9.1 [5] i 8.0-10 [6]. Otrzymane związki mogą stanowić model oddziaływań pomiędzy cysteiną a histydyną właśnie ze względu na bardzo zbliżoną kwasowość grup tiolanowych cysteiny i tri-*tert*-butoksysilanotiolu.

W niniejszym komunikacie prezentujemy struktury krystaliczne dwóch nowo zsyntezowanych związków typu par jonowych tiolan – kation imidazoliowy ( ${}^{t}BuO)_{3}SiS^{(-)}$  R-C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub><sup>(+)</sup> R=Et (I), R=<sup>i</sup>Pr (II) (Rys.1).

Badane związki krystalizują w układzie jednoskośnym, grupie przestrzennej *C*2/*c* i parametrach komórki: a = 16,0982(7) Å, b = 8,9954(6) Å, c = 30,8940(18) Å,  $\beta$  = 101,433 (4)°, Z = 8, V = 4385,0(4) Å<sup>3</sup> dla związku (I) oraz a = 15,691(8) Å, b = 9,7022(9) Å, c = 31,2081(12) Å,  $\beta$  = 103,24 (5)°, Z = 8, V = 4625,0(2) Å<sup>3</sup> dla związku (II).

Na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów ustalono, iż w obu strukturach krystalicznych obecne są wiązania wodorowe typu  $^{(+)}N-H\cdots$   $S^{(-)}$ łączące poszczególne jony w nieskończone łańcuchy.



Rys.1. Struktura molekularna tri-*tert*-butoksysilanotiolanu imidazoliowego. Dla zachowania czytelności rysunku atomy wodoru wiązań C-H zostały pominięte. Elipsoidy termiczne 50%.

Otrzymane połączenia zostały wykorzystane także do analizy efektu kooperatywności wiązań wodorowych typu  $^{(-)}S\cdots H-N^{(+)}$  metodami obliczeniowymi. Chcemy tutaj jeszcze raz podkreślić, że wiązania wodorowe S-H…N/O są znacznie słabiej poznane niż N-H…O czy O-H…O [7]. Obliczenia *ab initio* wykonano dla czterech układów zawierających jako podstawową jednostkę tri-*tert*-butoksysilanotiolan 2-etyloimidazoliowy, przyjmując jako punkt wyjścia dla obliczeń współrzędne atomów uzyskane z pomiarów dyfrakcyjnych. Przy użyciu metody RHF w bazie Pople'a 6-31G(d,p) przeprowadzono pełną optymalizację geometrii dla odpowiedniego monomeru, dimeru, trimeru i tetrameru. Do przeprowadzenia obliczeń wykorzystano program Firefly QC [8] częściowo oparty na kodzie źródłowym GAMESS (US) [9]. Stwierdzono iż wiązania wodorowe <sup>(-)</sup>S…H–N<sup>(+)</sup> występujące w badanym układzie wykazują dodatni efekt kooperatywny, co przejawia się wzrostem średniej energii wiązania wodorowego wraz ze wzrostem długości n badanego łańcucha jednostek ( tiolan-kation imidazoliowy)<sub>n</sub> od 1 do 4.

- [1] K. Müller-Dethlefs, P. Hobza, Chem Rev., 100 (2000) 143.
- [2] H.-H. Otto, T. Schirmeister, Chem. Rev., 97 (1997) 133.
- [3] W. Wojnowski, R. Piękoś, Z. Anorg. Allg. Chem., 314 (1962) 189.
- [4] A. Herman, B. Becker, W. Wojnowski, Z. Anorg. Allg. Chem., 450 (1979) 178.
- [5] CRC Handbook of Chemistry and Physics, Edytor D.R. Lide, 88 wydanie (2007-2008), wydawnictwo CRC press Taylor & Francis Group b) M.M. Naor, J.H. Jensen, *Struct. Funct. Bioinf.* 57 (2004) 799.
- [6] W. Wojnowski, A. Herman, Z. Anorg. Allg. Chem., 425 (1976) 91.
- [7] G. R. Desiraju, T. Steiner: *The Weak Hydrogen Bond*. (1999) Oxford University Press Inc., New York.
- [8] A.A. Granovsky, Firefly ver. 7.1.G, http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
- [9] M.W.Schmidt, K.K.Baldridge, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery, J.Comput. Chem. 14 (1993) 1347.

## CO-CRYSTALS OF DIAZAHETEROCYCLIC BASES WITH PHENYLENEDIAMINES

### Agnieszka Czapik<sup>a</sup>, Maria Gdaniec<sup>a</sup>, Tadeusz Połoński<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, 60-780 Poznań, Poland <sup>b</sup> Department of Chemistry, Technical University, 80-952 Gdańsk, Poland

Diazaheterocyclic compounds like phenazine co-crystallize readily with polyphenols and aromatic amines. The arrangement of these two types of molecular components in co-crystals is controlled by hydrogen bonds and aromatic interactions [1,2]. Two kinds of structural subunits can be identified in these co-crystals, one controlled mainly by aromatic interactions and the other determined mainly by hydrogen bonds.

To see how systematic chemical modifications of the component molecules in the above system influence the crystal packing, weak heterocyclic bases (phenazine, quinoxaline, 2-methylquinoxaline, 2,3-dimethylquinoxaline) were co-crystallized with the three isomers of phenylenediamine resulting in six new complexes. In prevailing number of cases changes in the heterocyclic base component and variation in position of the amino groups did not bring on dramatic changes in the packing arrangement of the molecules. The heterocyclic bases systematically formed stacks with the phenylenediamine molecules attached to the stacks *via* N-H···N hydrogen bonding. Only in the case of phenazine-m-phenylenediamine (3/2) co-crystal the typical structural subunits were not preserved.



Structural subunits in 2,3-dimethylquinoxaline-o-phenylenediamine (2/1) complex

#### Literature

- [1] V. R. Thalladi, T. Smolka, R. Boese & R. Sustmann, CrystEngComm, (2000), 96.
- [2] M. Gdaniec, I. Bensemann, T. Połoński, CrystEngComm, (2005), 433.

## CHARGE ASSISTED HYDROGEN BOND PATTERNS IN A SERIES OF 4,6-DIMETHYL-2-PYRIMIDONIUM SALTS

#### Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki and Barbara Becker

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

Series of 4,6-dimethyl-2-pyrimidonium salts with monovalent anions such as bromide, nitrate, perchlorate, bisulfate, trifluoroacetate and trichloroacetate were prepared by a reaction shown in Fig. 1.



**Fig. 1.** Synthesis scheme, where  $X^{-} = \{Br^{-}, NO_3^{-}, CIO_4^{-}, HSO_4^{-}, CF_3COO^{-}, CCl_3COO^{-}\}$ .

Structures of these compounds were determined using X-ray diffraction on single crystal and compared to already known chloride ( $X^- = Cl^-$ ) [1]. Almost all examined crystal structures show the same hydrogen bond pattern denoted in graph set notation [2] as C(6)D or C(8)D for hydracids anions and oxygen-containing anions respectively (Fig. 2). Only when  $X^- = CF_3COO^-$  the structure reveal different hydrogen bond pattern due to the presence of water molecule.



Fig. 2. Pattern of hydrogen bonds observed in almost all examined structures, where  $X^- = (Cl^-, Br^-, NO_3^-, ClO_4^-, HSO_4^-, CCl_3COO^-)$ .

The salts crystallize in primitive space groups corresponding to *mmm* Laue class for hydracids anions and 2/m for oxygen-containing anions. Again trifluoroacetate salt is exceptional and crystallizes in 1 Laue group.

#### References

- [1] T. W. S. Lee, S. J. Rettig, R. Stewart, J. Trotter, Can. J. Chem. 62 (1984) 1194.
- [2] M. C. Etter, Acc. Chem. Res. 23 (1990) 120.

## TARTARIC ACID DERIVATIVES WITH BIOLOGICAL MEMBRANE LIKE STRUCTURE

# <u>Grzegorz Wesela-Bauman<sup>a,b</sup></u>, Tomasz Boinski<sup>a</sup>, Paulina Dominiak<sup>b</sup>, Halina Hajmowicz<sup>a</sup>, Ludwik Synoradzki<sup>a</sup>, Michał Wierzbicki<sup>a</sup>, Bartosz Woliński<sup>a</sup>, Krzysztof Woźniak<sup>b</sup>

 <sup>a</sup> Laboratory of Technological Processes, Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland,
 <sup>b</sup> Laboratory of Crystallochemistry, Department of Chemistry, University of Warsaw, ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland.

Tartaric acid acyl derivatives have wide application in chemical and pharmaceutical industry[1-3].

Monoacylated derivatives, O-p-anisoyl-D-tartaric acid (**A**) and its N,N-dimethylammonium salt (**B**), were synthesized by partial hydrolysis of O,O'-di-p-anisoyl-D-tartaric acid. Crystal and molecular structures of both compounds were determined and analyzed. In both structures strong hydrogen bonds exist.



Figure 1. Anisotropic Displacement Parameters (ADPs) and labeling of atoms in of *O-p*-anisoyl-D-tartaric acid salt **A**, and pure *O-p*-anisoyl-D-tartaric acid **B**.

Both structures contain hydrophilic and lipophilic layers, which makes them similar to the structure of biological compounds.

#### References

- [1] J. Gawroński, K. Gawrońska, "Tartaric and Malic Acids in Synthesis", J. Wiley & Sons, New York, NY, **1999**.
- [2] L. Synoradzki, P. Ruśkowski, U. Bernaś, Org. Prep. Proc. Int. 2005, 37(1), 37–63.
- [3] L. Synoradzki, U. Bernaś, P. Ruśkowski, Org. Prep. Proc. Int. 2008, 40(2), 163–200.

## EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES OF NEW NONSYMMETRICAL BORINIC AZAESTERS. FROM SINGLE MOLECULES TO ELECTROLUMINESCENT DEVICES

### <u>Grzegorz Wesela-Bauman</u><sup>a,b</sup>, Krzysztof Durka<sup>a,b</sup>, Paweł Kurach<sup>a</sup>, Sergiusz Luliński<sup>a</sup>, Janusz Serwatowski<sup>a</sup>, Krzysztof Woźniak<sup>a</sup>

 <sup>a</sup> Physical Chemistry Department, Faculty of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland,
 <sup>b</sup> Laboratory of Crystallochemistry, Department of Chemistry, University of Warsaw, ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland.

Borinic azaesters are an important class of compounds that have found widespread application in chemical synthesis. They are also used as fungicides, bacteriocides, and in medicine as antibiotics. Recently borinic 8-hydroxyquinoline azaesters derivatives have attracted a great deal of interest due to their potential application in organic light emitting diodes (OLEDs). Organoboron luminescence dyes are well-known in the fields of molecular probes, photosensitizers and lasers because their dyes possess large molar absorption coefficients, two-photon absorption cross sections, high emission quantum yields and sensitivity to the surrounding medium.



The aim of this work is to obtain some new nonsymmetrical borinic azaesters and to find a relationships between the structure of the solid state systems (or structure in the hypothetical gas phase) and their chemical and physical properties. Such relation determines the use of these compounds in devices based on OLED technology.

An insight into molecular structure is provided by cutting-the-edge crystallographic techniques and/or quantum chemistry calculations. Quantum chemistry methods are used to explain and support experimental results.

#### For examples see:

[1] Y. Nagata, H. Otaka, Y. Chujo Macromolecules 2008, 41, 737-740

[2] S. Kappaun, S. Rentenberger, A. Pogantsch, E. Zojer, K.Mereiter, G. Trimmel, R.Saf, Kai. Moller, F. Stelzer, C. Slugovc Chem. Mater. 2006, 18, 3539-3547

## CHARAKTERYSTYKA STANÓW KOORDYNACYJNYCH GRUPY KARBOKSYLOWEJ W KOMPLEKSIE Mn(II) Z *N*-METYLOGLICYNĄ

Monika Pędras<sup>1</sup>, <u>Barbara Hachuła<sup>1</sup></u>, <u>Maria Nowak<sup>2</sup></u>, Joachim Kusz<sup>2</sup>

<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

Badania laboratoryjne skomplikowanych bioukładów są trudne, a w niektórych przypadkach praktycznie niemożliwe, dlatego też są one często prowadzone na tzw. związkach modelowych. Przykładem takiego związku jest *N*-metyloglicyna, dla której w pracach [1,2] wskazano miejsca oraz sposób wiązania ważnych biochemicznie jonów  $Mn^{2+}$  w fazie stałej. Wielu ważnych informacji na temat budowy i trwałości związków kompleksowych dostarczają badania potencjometryczne, na podstawie których również można pośrednio określić sposób koordynacji w roztworze, ze szczególnym uwzględnieniem stanów koordynacyjnych grupy karboksylowej. Badania tego samego układu Mn(II) - *N*-metyloglicyna przeprowadzono w roztworze, jak i w fazie stałej.

Dzięki precyzyjnej metodzie pomiaru zmian aktywności jonów wodorowych w czasie reakcji kompleksowania, w roztworach w środowisku zasadowym zarejestrowano tworzenie jednordzeniowych, niezbyt trwałych chelatów. Grupa karboksylowa wykazuje prawdopodobnie bidentny, mostkujący charakter [3].

Przeprowadzona analiza rentgenostrukturalna badanego kompleksu wykazała odmienny sposób koordynacji w fazie stałej. Kompleks krystalizuje w grupie  $P\overline{1}$  (Z = 1) układu trójskośnego: a = 4.8130(8)Å, b = 5.3483(9)Å, c = 13.7471(18)Å,  $a = 83.756(12)^\circ$ ,  $\beta = 80.632(12)^\circ$ ,  $\gamma = 87.424(14)^\circ$ , V = 346.94(9)Å<sup>3</sup>. *N*-metyloglicyna tworzy tutaj kompleks wielordzeniowy, gdyż jako jon obojnaczy z zablokowaną koordynacyjnie grupą aminową <sup>+</sup>NH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> wiąże jony Mn<sup>2+</sup> wyłącznie za pomocą zdeprotonowanej, bidentnej, mostkującej grupy karboksylowej [4].

- M.S. Shongwe, S.K. Vandayar, M.A. Fernandes, H.M. Marques, M.J. Morris, S.L. Heath, *Polyhe-dron*, 20 (2001) 2195.
- [2] Z. Rzączyńska, R. Mrozek, M. Sikorska-Iwan, Pol. J. Chem., 76 (2002) 29.
- [3] M. Pędras, E. John, Pol. J. Chem., 81 (2007) 1701.
- [4] M. Pędras, B. Hachuła, M. Nowak, J. Kusz (2010) Private communication to the Cambridge Structural Database, deposition number CCDC 778874.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA INDOLU-3-KARBOKSYALDEHYDU I 3-ACETYLOINDOLU

### **Barbara Hachuła<sup>1</sup>**, Maria Nowak<sup>2</sup>, Joachim Kusz<sup>2</sup>

<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

Określenie struktury krystalicznej 3-acetyloindolu (3AcIn) pozwoliło wyjaśnić mechanizm generacji widm podczerwonych (IR) wiązań wodorowych w kryształach molekularnych pochodnych indolu [1]. Pierwszym związkiem, jaki został zbadany spektroskopowo w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających, był indol-3-karboksyaldehyd (In3CA), którego struktura krystaliczna została opublikowana w pracach [2,3]. Poprzez odparowanie komercyjnej formy 3AcIn z wodnego roztworu acetonu (1:1  $\nu/\nu$ ) w temperaturze pokojowej uzyskano monokryształy 3AcIn [4]. Każda z molekuł In3CA i 3AcIn uczestniczy w tworzeniu dwóch wiązań wodorowych N-H…O, generując w ten sposób łańcuchy ułożone w kierunku [011] dla In3CA bądź w kierunku [101] w przypadku 3AcIn. Atom azotu pierścienia pirolowego pełni rolę donora protonu w mostku wodorowym dla karbonylowego atomu tlenu należącego do sąsiadującej cząsteczki. Wynikiem tych oddziaływań międzycząsteczkowych jest tworzenie systemów wiązań wodorowych typu C(6) (rys. 1).



Rys. 1. Projekcja sieci krystalicznej In3CA (1) i 3AcIn (2) wzdłuż osi krystalograficznej b (In3CA) oraz a (3AcIn). Liniami przerywanymi oznaczono wiązania wodorowe. Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru nie uczestniczące w wiązaniach wodorowych.

<u>DANE KRYSTALOGRAFICZNE (1) [3]:</u> [C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO],  $M_r = 145.16$ , układ ortorombowy,  $Pca2_1$ , a = 13.9016(1) Å, b = 5.8655(1) Å, c = 8.5928(1) Å,  $\beta = 90$  °, V = 700.66(2) Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $D_x = 1.376 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$ , MoK $\alpha$ ,  $\alpha = 0.71073$  Å, T = 173(2) K, R = 0.036 dla 966 refleksów. <u>DANE KRYSTALOGRAFICZNE (2) [4]:</u> [C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO],  $M_r = 159.18$ , układ jednoskośny,  $P2_1/n$ , a = 9.5665(19) Å, b = 7.6553(15)Å, c = 11.031(2) Å,  $\beta = 90.77(3)$ °, V = 807.8(3)Å<sup>3</sup>, Z = 4,  $D_x = 1.309 \text{ gcm}^{-3}$ ,  $\mu = 0.09 \text{ mm}^{-1}$ , MoK $\alpha$ ,  $\alpha = 0.71073$  Å, T = 100(1) K, R = 0.048 dla 974 refleksów.

- [1] H. T. Flakus, B. Hachuła, wysłano do druku
- [2] A. S. H. Hameed, G. Ravi, R. Dhanasekaran, Y. Ramasamy, J. Cryst. Growth 212 (2000) 227.
- [3] S. W. Ng, Acta Cryst. E63 (2007) 02732.
- [4] B. Hachuła, A. Pyzik, M. Nowak, J. Kusz, Acta Cryst. C64 (2008) 0398.

## IN SITU SYNTHESIS OF COORDINATION POLYMERS VIA NUCLEOPHILIC SUBSTITUTION

#### Rafał Kruszyński

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, e-mail: rafal.kruszynski@p.lodz.pl

The development of coordination chemistry of hybrid frameworks and multinuclear assemblies originates from applications of these new functional materials in catalysis, electrical conductivity and magnetism [1,2]. Coordination polymers possessing rigid or flexible chains/nets [3,4], which can create nanoporous channels, are especially of great interest due to their unique properties such as physical gas adsorption [5,6], chemical adsorption [7,8] ion-exchange [9,10] and heterogeneous catalysis [11,12]. The carboxylic acids anions exhibit a variety modes of binding to metal ions. Their complexes have been extensively studied, due to their unique ability to coordinate in monodentate mode [13,14], form stable chelates [15,16], create di- and multinuclear species [17,18] and polymeric compounds with different topologies and dimensionality [19,20]. However, in the last mentioned case, utilisation of carboxylate anions is rather limited, especially for constructing of two- and three-dimensional polymers.

Halogenoacetic acids are stable even in boiling water but their salts are not [21]. Thus halogenoacetates salts can be easily dehalogenated and substituted by nucleophiles possessing metal-coordinating properties (e.g. di- or higher amines). In present communication the possibility of utilisation of zinc and cadmium halogenoacetates, for construction of coordination polymers, *via* nucleophilic substitution, will be presented. The products of reactions of zinc and cadmium halogenoacetates with model amine were structurally characterised, studied by UV-VIS-IR spectroscopy and by thermal

The symmetry generated atoms indicated by A, B, C, and D letters were obtained via -x, -y+1, -z+1; -x+0.5, y-0.5, -z+1.5; x-0.5, -y+1.5, z-0.5 and -x+0.5, y+0.5, -z+1.5 symmetry transformations, respectively.



The molecular conformation of compound **1** with atom numbering, plotted with 50% probability of displacement ellipsoids of non-hydrogen atoms. The hydrogen atoms are plotted as the spheres of arbitrary radii. measurements. Two stable products were obtained:  $[Zn(HOCH_2COO)_2]_n$  (1) and  $[CdBr_2(C_6H_{12}N_4CH_2COO)_2]_n$  (2) *via*  $S_N2$  mechanism in basic media and *via* mixed  $S_N2$ - $S_N1$  mechanism in neutral / acidic environment. The zinc polymer creates 4-c uninodal net described by  $\{4^4.6^2\}$ Schlafli symbol and [4.4.4.4.6(2).6(2)] extended point vertex symbol. Considering the organic ion as the point net node leads to 2-nodal 2,4-c net with stoichiometry (2-c)2(4-c) and it is described by  $\{8^4.12^2\}\{8\}2$  Schlafli symbol. The cation and anion are described respectively by [8.8.8.8.12(2).12(2)] and [8(2)] extended point vertex symbols.

The molecular conformation of compound 2 with atom numbering, plotted with 50% probability of displacement ellipsoids of non-hydrogen atoms. The hydrogen atoms are omitted for clarity.



#### References

- [1] S. Wang, D. B. Mitzi, C. A. Field, A. Guloy, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 5297.
- [2] P. J. Hagrman, D. Hagrman, J. Zubieta, Angew. Chem. Int. Ed., 38 (1999) 2638.
- [3] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos, *Science*, **286** (1999) 945.
- [4] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Leon, K. Kim, Nature, 404 (2000) 982.
- [5] O. M. Yaghi, G. Li, H. Li, *Nature*, **378** (1995) 703.
- [6] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 8571.
- [7] M. Eddaoudi, H. Li, O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., 122 (2000) 1391.
- [8] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, I. D. Williams, Science, 283 (1999) 1148.
- [9] O. M. Yaghi, H. Li, J. Am. Chem. Soc., 117 (1995) 10401.
- [10] B. F. Hoskins, R. Robson, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 1546.
- [11] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. J. Ogura, Am. Chem. Soc., 116 (1994) 1151.
- [12] J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon, K. Kim, Nature, 404 (2000) 982.
- [13] J. Moncol, M. Mudra, P. Lonnecke, M. Koman, M. Melnik, J. Coord. Chem. 57 (2004) 1065.
- [14] J. R. Su, D. J, Xu, J. Coord. Chem., 58 (2005) 629.
- [15] A. D. Burrows, R. W. Harrington, M. F. Mahon, S. J. Teat, Cryst. Growth Des. 4 (2004) 813.
- [16] A. Morsali, X. M. Chen, J. Coord. Chem. 57 (2004) 1233.
- [17] W. J. Evans, J. C. Brady, J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 7711.
- [18] C. Ma, W. Wang, X. Zhang, C. Chen, Q. Liu, H. Zhu, D. Liao, L. Li, *Eur.J.Inorg.Chem.*, (2004) 3522.
- [19] Y. Zheng, J. Lin, & Z. Kong, Polyhedron, 19 (2003) 2111.
- [20] F. Bentiss, P. Roussel, M. Drache, P. Conflant, M. Lagrenee, J. P. Wignacourt, J. Mol. Struct. 707 (2004) 63.
- [21] R. Eichloff, Lieb. Ann. Chem. 342 (1905) 115.

## INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN 2-AMINO-5-CHLORO-1,3-BENZOXAZOL-3-IUM SALTS

#### Rafal Kruszyński, Agata Trzęsowska-Kruszyńska

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, e-mail: rafal.kruszynski@p.lodz.pl

Benzoxazole derivatives are important heterocyclic compounds that exhibit biological activities, including antitumor, antibacterial, DNA-damaging genotoxic, and antiviral properties [1-4]. Recently a novel series of benzoxazole derivatives have been developed as 5-HT3 receptor partial agonists for treatment of diarrhea-predominant irritable bowel syndrome [5]. Among them, the 2-substituted benzoxazole - 2-amino-5chloro-1,3-benzoxazole (2-abox) was found to be very active as a uricosuric and muscle relaxant, but the molecular and cellular mechanism of action is not understood [6-8]. Since side effects limit its pharmaceutical usefulness, 2-abox is used extensively in preclinical biological modeling studies, as a benchmark standard or model substrate for enzyme-catalyzed oxidation [9]. Since the target binding site is unknown, the studies of the bonding properties of the 2-abox itself can be crucial aspect for design of new muscle relaxant drugs. In the Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.30 [10]) five 2-abox adducts compounds were found with organic containing carboxylic/carboxylate moiety [11-13], and two of these being proton transfer salts. In these compounds, hydrogen-bonding interactions dominate as connecting factors. There are no examples of incorporation of this benzoxazole into crystal with the inorganic compound. Since the protonation is a common process occurring in physiological systems and almost all drugs or bioactive molecules undergo protonation before they enter the reaction chain, the knowledge of the long-range interactions such as ion pairing might help to design new drugs. In this context, the synthesis of 2-abox adducts with more charge dense inorganic compounds is of interest. Hence, the solid state characterisation of 2-amino-5-chloro-1,3-benzoxazol-3-ium nitrate (I) and 2-amino-5chloro-1,3-benzoxazol-3-ium perchlorate (II), as well as the results of quantum mechanical calculations, are reported here.

The asymmetric unit of (I) and (II) contains inorganic anion acting as counterion, balancing the charge of 2-amino-5-chlorobenzoxazolium cation. The 2amino-5-chlorobenzoxazolium cations and anions of (I) and (II) are held together by hydrogen bonds,  $\pi^{\bullet\bullet\bullet\pi}$  stacking and halogen interactions. The crystal structure of (I) is stabilised amine-nitrate N—H•••O hydrogen bonds. which by form  $N_2R_1^2(4)R_1^2(4)R_2^1(6)[C_2^1(6)C_2^2(6)C_2^2(6)]$  basic graph sets [14] and in consequence the hydrogen-bonded chains along the [100] axis. Noteworthy is the fact that one  $N_2 R_1^2(4)$ and one  $N_2R_2^{(1)}(6)$  basic motif creates  $N_2R_2^{(2)}(8)$  complex graph set. The phenyl rings and the nitrate anions of succeeding hydrogen-bonded chains are interlinked by C-H-++O interactions, and in this way a folded two-dimensional net along (001) plane is created. As in (I), in (II) the N—H•••O hydrogen bonds create finite D motifs in terms of unitary level graphs, but on the second level, the motifs are more complicated and can be expressed by  $N_2R_1^2(4)R_2^2(8)D[C_1^2(4)C_2^2(6)D][R_1^2(4)C_2^2(8)D]$  descriptor of basic graph set or simplifying as  $N_2C_1^2(4)C_2^3(12)$  complex graph set. The N—H•••O hydrogen bonds expands ions of (II) to the folded two-dimensional net along (010) plane. In (I),

the  $\pi^{\bullet\bullet\bullet\pi}$  stacking interactions [15] can be observed (Table 3) between parallel by symmetry benzene rings of adjacent 2-amino-5-chlorobenzoxazolium ions oriented in opposite directions. In this way a  $\pi^{\bullet\bullet\bullet\pi}$  stacked pile along [001] axis is created. In one of above mentioned arrangements of interacting cations (this one in which cations are related by inversion centre at 0.5, 0.5, 0.5) the chlorine atom is situated almost above the oxazolium ring centroid. This contact can be considered as bonding interaction since the Cl<sup>•••</sup> $\pi$  distance fulfils the criterion [16,17] of being shorter than sums of the Cl and C van der Waals radii. This suggests that  $\pi^{\bullet\bullet\bullet\pi}$  stacking interactions have synergetic effect on forming halogen••• $\pi$  interactions. The  $\pi^{\bullet\bullet\bullet\pi}$  interactions links oppositely oriented cations of (II) to the dimers and in this case the five-membered ring of the one molecule interacts with five- and six-membered rings of the second molecule. An interesting feature of the structures of (I) and (II) is the presence of halogen interactions.



There is short intermolecular C—Cl•••O=N contact shorter than the sum of the van der Waals radii in (I), and in (II) similar C—Cl•••O=Cl contact exists.

#### References

- Sum, P.-E., How, D., Torres, N., Newman, H., Petersen, P. J. & Mansour, T. S. [2] Oksuzoglu, E., Temiz-Arpaci, O., Tekiner-Gulbas, B., Eroglu, H., Sen, G., Alper, S., Yildiz, I., Diril, N., Aki-Sener, E. & Yalcin, I. (2007). Med. Chem. Res. 16, 1--14.
- [3] Tekiner-Gulbas, B., Temiz-Arpaci, O., Yildiz, I. & Altanlar, N. (2007). Eur. J. Med. Chem. 42, 1293--1299.
- [4] Jauhari, P. K., Bhavani, A., Varalwar, S., Singhal, K. & Raj, P. (2008). Med. Chem. Res. 17, 412-424.
- [5] Yoshida, S., Shiokawa, S., Kawano, K., Ito, T., Murakami, H., Suzuki, H. & Sato, Y. (2005).
  J. Med. Chem. 48, 7075--7079.
- [6] MeMillen, B. A., Williams, H. L., Lehmann, H. & Shepard, P. D. (1992). J. Neural. Transm. 89, 11--25.
- [7] Cao, Y.-J., Dreixler, J. C., Roizen, J. D., Roberts, M. T. & Houamed, K. M. (2001). J. Pharmacol. Exp. Ther. 296, 683--689.
- [8] Liu, Y.-C., Lo, Y.-K. & Wu, S.-N. (2003). Brian Res. 959, 86--97.
- [9] Wei, P., Zhang, J., Egan-Hafley, M., (2003). Bioorg. Med. Chem. Lett. 13, 2607--2610.
- [10] Allen, F. H. (2002). Acta Cryst. B58, 380--388.
- [11] Lynch, D. E., Dalya D. & Parsons, S. (2000a).
- [12] Lynch , D. E., Singh, M. & Parsons, S. (2000b).
- [13] Lynch, D. E., Barfield, J., Frost, J., Antrobus, R. & Simmons, J. (2003).
- [14] Bernstein, J., Davis, R. E., Shimoni, L. & Chang, N.-L. (1995). Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 1555-1573.
- [15] Hunter, C. A. & Sanders, J. K. M. (1990). J. Am. Chem. Soc. 112, 5525--5534.
- [16] Schottel, B. L., Chifotides, H. T. and Dunbar, K. R. (2008).
- [17] Imai, Y. N., Inoue, Y., Nakanishi, I., and Kitaura, K. (2008).

## ZWIĄZEK KOBALTU(II) Z TRI-*TERT*-BUTOKSYSILANOTIOLEM I 3,5-DIMETYLOLPIRYDYNĄ

#### Joanna Olszewska, Katarzyna Baranowska, Agnieszka Pladzyk, Anna Maria Dziurzyńska

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

W reakcji  $[Co{\mu-SSi(O^tBu)_3}{SSi(O^tBu)_3}(NH_3)]_2$  z 3,5-dimetylopirydyną otrzymano niebieskie kryształy kompleksu [Co{SSi(O'Bu)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N)(NH<sub>3</sub>)]. W tym związku Co(II) jest koordynowany przez dwie reszty tri-tert-butoksysilanotiolanowe, jedną cząsteczkę 3,5-dimetylopirydyny oraz jedną cząsteczkę amoniaku, tworząc centrum koordynacji o rdzeniu CoN2S2. W strukturze związku występuje wewnatrzczasteczkowe wiązanie wodorowe N2-H. Osilanotiol. Dodatkowo, między dwoma czasteczkami kompleksu powstaje również miedzyczasteczkowe N2-H...Ssilanotiol. W tym wiązaniu wodorowym donorem protonu jest cząsteczka amoniaku jednej jednostki, a akceptorem protonu jest siarka reszty silanotiolanowej drugiej jednostki dimeru. Dzieki obecności tego wiązania prezentowany związek występuje w strukturze kryształu jako dimer.



Kompleks krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej  $P2_1/c$  o parametrach komórki elementarnej a = 10.0221(3), b =29.4417(9), c = 16.9752(7) Å,  $\beta = 123.326(2)^\circ$ . Struktury udokładniono do wskaźnika rozbieżności R<sub>1</sub> = 0.0699 (I > 2sigma(I)).

Rys. 1 Struktura cząsteczkowa bis(tri-*tert*-butoksysilanotiolano)(3,5-dimetylopirydyna) (amina) kobaltu(II). Wiązania wodorowe zaznaczono linią przerywaną. Elipsoidy drgań 30%. Na rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe oraz atomy wodoru C-H pierścienia aromatycznego. Wybrane długości wiązań [Å] i kąty między nimi [°]: Co1-N1 2.038(5), Co1-N2 2.061(5), Co1-S1 2.2753(16), Co1-S2 2.2966(15), S1-Si1 2.069(2), S2-Si2 2.087(2), N1-Co1-N2 99.63(19), N1-Co1-S1 117.90(14), N2-Co1-S1 105.48(14), N1-Co1-S2 113.89(13), N2-Co1-S(2) 108.38(15), S2-Co1-S1 110.24(6).

## KOMPLEKS FOSFANYLOFOSFIDOWY CYRKONU(IV) [(2-η-<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>))Zr(Cl)Ind<sub>2</sub>]

### Agnieszka Łapczuk-Krygier, Łukasz Ponikiewski, Jerzy Pikies

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. G. Narutowicza 11/12 80- 233 Gdańsk, email: lapczuk@tlen.pl

Od kilku lat trwają prace nad znalezieniem najefektywniejszej drogi syntezy kompleksów z ligandem fosfanylofisfidenowym  $R_2PP$ . Jak wykazują badania najlepszym prekursorem liganda fosfanylofosfinidenowego są pochodne litowe difosfanów.

Rodzaj otrzymanych produktów w wyniku reakcji cyrkonocenu z litową pochodną difosfanu jest uwarunkowany rodzajem podstawnika w pierścieniu cyklpentadienylowym na atomie cyrkonu. W wyniku reakcji cyrkonocenu z grupami indenylowymi (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>) otrzymuje się kompleksy fosfanylofosfidowe o wzorze ogólnym: [R<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Zr (Cl)Ind<sub>2</sub>].

Prezentowany kompleks uzyskano w reakcji z sola litową <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li (Reakcja 1)





 $Ind_2ZrCl_2 + {}^{t}Bu_2PP(SiMe_3)Li \rightarrow {}^{t}Bu_2PP(SiMe_3)Zr(Cl)Ind_2 + LiCl$  (1)

jan ga ing j	0 I I
Wzór sumaryczny	C <sub>29</sub> H <sub>41</sub> PZrSi
Grupa przestrzenna:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> /c
Wymiary komórki elementarnej: [Å]	a = 12.994(3)
	b = 15.128(4)
	c =15.880(4)
Kąty	$\beta = 102,68^{\circ}$
Objętość komórki elementarnej: [Å <sup>3</sup> ]	V= 3045.45
Ilość cząsteczek w komórce:	Z=4
Współczynnik rozbieżności R:	0,090

Tab. 1. Dane krystalograficzne dla otrzymanego kompleksu.

Kompleks krystalizuje w postaci intensywnie czerwonych kryształów. Grupa fosfanylofosfidowa w uzyskanym kompleksie przyłączona jest terminalnie do centrum metalicznego. Długość wiązania P(1) - P(2) wynosi 2,197(5) pm i jest nieco krótsza niż długość wiązania pojedynczego. Do atomu cyrkonu koordynują dodatkowo ligandy indenylowe i atom chloru.

Praca naukowa finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego z grantu N N204 145038

## KOMPLEKSY ŻELAZA Z LIGANDEM B-DIKETIMINOWYM

Rafał Grubba, Łukasz Ponikiewski, Łukasz Tomorowicz i Jerzy Pikies

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, Gdańsk 80-233

Grupa badawcza prof. Jerzego Pikiesa z Politechniki Gdańskiej prowadzi reaktywności litowych badania soli difosfanów względem kompleksów metali przejściowych takich jak Pt, Pd, Ni, Zr i Hf. Badania te zaowocowały opracowaniem skutecznej metody otrzymywania przejściowych kompleksów metali Z ligandem fosfanylofosfinidenowym R<sub>2</sub>P-P [1]. Uzyskane wyniki skłoniły nas do rozszerzenia tematyki badawczej o kolejne centra metaliczne zawierające W, Mo, Ru i Fe.



Przeprowadziliśmy reakcje kompleksu Fe(III) [LFeCl<sub>2</sub>] (gdzie L={(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>)N(CH<sub>3</sub>)C}<sub>2</sub>CH]<sup>-</sup>) z solami litowymi difosfanów o gólnym wzorze R<sub>2</sub>PP(SiMe<sub>3</sub>)Li (gdzie R= <sup>t</sup>Bu, <sup>i</sup>Pr, NEt<sub>2</sub>, N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>). Jednym z głownych produktów wyizolowanych z mieszanin poreakcyjnych w postaci krystalicznej z dużą wydajnością był kompleks Fe(II) [LFeCl{ $\mu$ -Cl}Li(DME)<sub>2</sub>]. Struktura tego kompleksu została określona przy pomocy strukturalnej analizy rentgenowskiej monokryształu (rysunek 1). Jest on produktem redukcji wyjściowego kompleksu Fe(III) przez sól litową difosfanu. Obok kompleksu żelaza w tej reakcji powstają także produkty polifosforowe



głównie tetrafosfany typu  $R_2P$ -P(SiMe<sub>3</sub>)-P(SiMe<sub>3</sub>)-PR<sub>2</sub>. Analogiczną reakcję zaobserwowano wcześniej dla związków tytanu(IV) [2]. [Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>](Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) reaguje z <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P(Li)-P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub> lub z <sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li z utworzeniem związku tytanu(III) [Cp<sub>2</sub>Ti{ $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>Li(THF)<sub>2</sub>].

Z mieszaniny poreakcyjnej wyizolowaliśmy w postaci krystalicznej także dimeryczny, jonowy kompleks żelaza(I/II) [Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[LFe{ $\mu$ -Cl)<sub>2</sub>FeL]<sup>-</sup> (strukturę kompleksowego anionu przedstawia rysunek 2). Związek ten, jest produktem dalszej redukcji wyjściowego

kompleksu żelaza, jednak został on wyizolowany z niewielką wydajnością.

- [1] J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A .Robaszkiewicz, Chem. Commun., (2004) 2478-2479.
- [2] E. Baum, E. Matern, , J. Pikies, , A. Robaszkiewicz, Z. Anorg. Allg. Chem., 630 (2004) 1090-1095.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>ZrCp\*Cp]

### Agnieszka Łapczuk - Krygier, Katarzyna Baranowska, Jerzy Pikies

Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, ul. G. Narutowicza 11/12 80- 233 Gdańsk, email: lapczuk@tlen.pl

Tematem prac zespołu jest synteza kompleksów metali przejściowych z niskowalencyjnymi ligandami fosforowymi. Z badań reakcji pochodnych litowych difosfanów  $R_2PP(SiMe_3)Li$  z metalocenami, wynika, że rodzaj powstałych produktów zależy od podstawników przy grupach cyklopentadienylowych metalocenu – ich zawady sterycznej a także efektu elektronwego podstawników w pierścieniu. W przypadku gdy z atomem metalu są związane grupy Cp oraz Cp\* powstają związki polifosforowe o wzorze ogólnym: [( $R_2PP$ )<sub>2</sub> $P_2ZrCp*Cp$ ].

Prezentowany związek otrzymano w wyniku reakcji  $({}^{i}Pr_{2}N)_{2}PP(SiMe_{3})Li$  z [Cp\*CpZrCl<sub>2</sub>]. [ $({}^{i}Pr_{2}N)_{2}PP)_{2}P_{2}ZrCp*Cp$ ] krystalizuje w grupie przestrzennej P-1 z dwoma cząsteczkami w komórce elementarnej. Strukturę cząsteczki przedstawiono na Rysunku 1.

Kąt utworzony między środkami pierścieni cyklopentadienylowych: Centr(1) – Zr – Centr(2) wynosi 130,05°i jest porównywalny do analogicznego kąta w [CpCp\*ZrCl<sub>2</sub>] (130,01°). Długości wiązań między atomami fosforu wynoszą od 219,2pm do 226,4pm. Odległość między atomem cyrkonu i atomami fosforu wynosi 262,45pm i 263,05pm.



#### **Rysunek 1**

Struktura cząsteczki [(<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>PP)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>ZrCp\*Cp]. Pominięto atomy wodoru.

Dane krystalograficzne:  $C_{39}$  H<sub>76</sub> N<sub>4</sub> P<sub>6</sub> Zr; P -1; a = 10.4531(4) b = 13.9753(6) c = 17.2061(5); a = 86.475(3) °  $\beta$  = 88.233(3) °  $\gamma$  = 76.373(4) °; V= 2437.83 Å<sup>3</sup>; Z = 2; R = 4,1%



## STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC EVIDENCE FOR A WEAK INTRAMOLECULAR SH·Ph INTERACTION IN MOLECULES OF TRI(2,6-DIISOPROPYLPHENOXY)SILANETHIOL

### Wojciech Marynowski<sup>a</sup>, <u>Katarzyna Baranowska</u><sup>a</sup>, Aleksander Herman<sup>a</sup>, Maciej Śmiechowski<sup>b</sup>, Janusz Stangret<sup>b</sup> and Anna Dołęga<sup>a</sup>\*.

<sup>a</sup>Department of Inorganic Chemistry, <sup>b</sup>Department of Physical Chemistry, <sup>a,b</sup> Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, \*e-mail: ania@chem.pg.gda.pl

Similar to its precedessor compounds tri(mesityloxy)silanethiol (TMST) and tri(*o*-xylenoxy)silanethiol, tri(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiol (TDST) was isolated as the only product of the reaction between SiS<sub>2</sub> and 2,6-diisopropylphenol [1,2]. Large colourless crystals of TDST with melting point 105.3°C were obtained at -18°C from hexane. The compound crystallizes with monoclinic symmetry (space group *Cc*, Z=4, a=11.4061(8) Å, b=35.0837(9) Å, c=10.2841(4) Å,  $\beta$ =122.677(4) deg, T=120 K). The molecular structure of TDST is presented in Fig. 1.

The FT-IR spectrum of the solid sample of TDST exhibits a relatively narrow band of SH stretching vibration at 2552 cm<sup>-1</sup>, comparable to that of TMST [2]. Such frequency is not quite typical neither of (Si)-S-H nor (C)-S-H stretching mode; the redshift amounts to approximately 35-40 cm<sup>-1</sup> (eg. tri-*tert*-butoxysilanethiol exhibits  $v_{SH}$  at 2592 cm<sup>-1</sup> [3]). The close inspection of the crystal structure and comparative analysis of the FT-IR spectra of TDST and tri-*tert*-butoxysilanethiol in CCl<sub>4</sub> and CCl<sub>4</sub>-xylene solutions reveal the presence of the intramolecular SH···Ph interaction in molecules of TDST. The interaction, present both in the solid state and in solution of TDST in CCl<sub>4</sub>, is responsible for the significant red-shift of the S-H stretching mode. It also influences the geometry of the molecule and forces the rotation of one of the phenyl rings so that the weak hydrogen bond can be created (Fig. 2). Similar, intermolecular SH···Ph interactions were described for organic thiols [4].



Fig.1 The molecular structure of TDST (hydrogens removed for clarity).



Fig.2 The positions of phenyl rings in the molecule of TDST (iPr groups removed for clarity). The torsion angles are: S1-Si1-O1-C1 -0.68(15) deg; S1-Si1-O2-C13 -96.69(16) deg; S1-Si1-O3-C25 -139.24(12) deg.

#### References

- [1] W. Wojnowski, M. Wojnowska, Z. Anorg. Allg. Chem., 397 (1973) 69.
- [2] W. Marynowski, T. Klucznik, K. Baranowska, A. Dołęga, W. Wojnowski, Z. Anorg. Allg. Chem., 636 (2010) 685.
- [3] B. Becker, E.W. Felcyn, A. Herman, J. Pikies, W. Wojnowski, Z. Anorg. Allg. Chem., 488 (1982) 229.
- [4] M. Rozenberg, T. Nishio, T. Steiner, New J. Chem. 23 (1999) 585.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA KOMPLEKSÓW WOLFRAMU ZAWIERAJĄCYCH LIGANDY IMIDOWE I FOSFANYLOFOSFINIDENOWE

#### Rafał Grubba, Katarzyna Baranowska, Jerzy Pikies

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Narutowicza 11/12, Gdańsk 80-233

W ostatnich kilku latach nastąpił istotny rozwój badań kompleksów metali przejściowych zawierających ligand P-R (fosfiniden) ze względu na potencjalne zastosowanie tych zwiazków jako reagenty w syntezie organicznej [1]. Natomiast chemia liganda fosfanylofosfinidenowego R<sub>2</sub>P–P, najbliższego fosforowego analogu fosfinidenu jak dotad jest poznana w niewielkim stopniu. Przeprowadzone przez nas badania strukturalne kompleksów metali przejściowych zawierających ligand R<sub>2</sub>P-P dostarczyły szereg istotnych informacji dotyczących budowy tego typu związków. Czynnikiem wpływającym na strukture kompleksów typu [L<sub>n</sub>M(P-PR<sub>2</sub>)] (gdzie L= koligand, M= metal przejściowy) jest rodzaj koligandów. Stwierdziliśmy, że koligandy takie jak grupy cyklopentadienylowe sprzyjają koordynacji terminalnej grupy P-PR<sub>2</sub> do centrum metalicznego [2]. Natomiast wprowadzenie ligandów o charakterze elektrodonorowym takich jak ligandy amidowe lub imidowe prowadzi do otrzymania kompleksów, w których grupa fosfanylofosfinidenowa wykazuje koordynacje boczną do centrum metalicznego. Przykładem tego typu związku jest fosfanylofosfinidenowy kompleks wolframu (Rysunek 1) otrzymany w reakcji [(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>WCl<sub>2</sub>] z <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>P-P(SiMe<sub>3</sub>)Li w DME jako rozpuszczalniku. Charakterystyczne dla tego typu układów jest podwójne wiązanie P-P (odległośc między atomami fosforu wynosi 210,1 pm).



**Rysynek 1.** Struktura kompleksu [(2,6-<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N)<sub>2</sub>WCl(P-P<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>[Li(DME)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Komórka elementarna zawiera dodatkowo cząsteczkę benzenu. Pominięto atomy wodoru, elipsoidy termiczne 50%.

- [1] H. Aktas, J. C. Slootweg, K. Lammertsma, Angew. Chem. Int. Ed., 49 (2010) 2102-2113.
- [2] J. Pikies, E. Baum, E. Matern, J. Chojnacki, R. Grubba, A. Robaszkiewicz, Chem. Commun., (2004) 2478-2479.

## BADANIA STRUKTURALNE CZĄSTECZEK Z UKŁADAMI HETEROCYKLICZNYMI (IZOCHINOLINĄ, 1,2,3- I 1,3,4-TIADIAZOLEM)

### Irena Wawrzycka-Gorczyca<sup>1</sup>, Agata Siwek<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii, Zakład Krystalografii, UMCS, Lublin <sup>2</sup>Wydział Farmaceutyczny, Katedra i Zakład Chemii Organicznej, AM, Lublin

Jak powszechnie wiedomo, związki heterocykliczne zawierające w pierścieniu atom azotu lub siarki posiadają szeroki zakres właściwości biologicznych i farmakologicznych. Z tego względu przez ostatnie lata znacznie wzrosło zainteresowanie możliwościami syntezy związków z układami 1,2,3- i 1,3,4tiadiazolowymi. Wiele z nich posiada właściwości przeciwzapalne, przeciwdrgawkowe, przeciwdepresyjne, przeciwbólowe, przeciwgrzybicze, przeciwdrgawkowe, przeciwbakteryjne, przeciwnowotworowe, tuberkulostatyczne, obniżające podwyższone ciśnienie wewnątrzgałkowe i inne. Ponadto znajdują zastosowanie w rolnictwie, chemii materiałowej i przemyśle [1, 2]. Szereg ciekawych właściwości wykazuje także izochinolina, m.in. przeciwzapalne, przeciwwirusowe, czy też przeciwmalaryczne [3].

Połączenie dwóch biologicznie czynnych układów heterocyklicznych może prowadzić do otrzymania związku o wyższej aktywności lub zmienionym działaniu farmakologicznym. Fakt ten stał się podstawą prac badawczych prowadzonych w wielu laboratoriach, których głównym nurtem badań jest synteza substancji bioaktywnych.

W prezentowanym komunikacie przedstawione zostaną wyniki analizy strukturalnej dwóch związków, które otrzymane zostały w Zakładzie Chemii Organicznej Akademii Medycznej w Lubline:

1: N-butylo-5-(4-metylo-1,2,3-tiadiazolo-5-ylo)-1,3,4-tiadiazolo-2-amina,

2: 5-izochinolino-3-ylo-N-(2-metylofenylo)-1,3,4-tiadiazolo-2-amina.



- [1] V. Menchise, G. De Simone, A. Di Fiore, A. Scozzafava, C. T. Supuran, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **16** (2006) 6204.
- [2] R. Kumar, S. Giri, R. Nizamuddin, J. Ind. Chem. Soc., 65 (1988) 571.
- [3] M. K. Parai, G. Panda, K. Srivastavab, S. K. Puri, Bioorg. Med. Chem. Lett., 18 (2008) 776.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA SOLI RENU(IV) Z ANIONEM SCN<sup>-</sup>

#### Andrzej Kochel

Wydział Chemii, F. Joliot-Curie 14 50-324 Wrocław, Poland, garfild9@gazeta.pl

Otrzymano sól renu(IV) (2,2'-bpymH<sub>4</sub>) Re(SCN)<sub>6</sub> Cl<sub>2</sub> 2CH<sub>3</sub>CN 2,2'-bpym na drodze reakcji solwotermalnej w reaktorze ciśnieniowym Berghoff w atmosferze azotu. Otrzymane produkty syntezy rozdzielono za pomocą chromatografii kolumnowej. Anion SCN<sup>-</sup> koordynuje do metalu poprzez atom azotu. Pomiar podatności magnetycznej wykazał, że kompleks jest paramagnetyczny. Wartość momentu magnetycznego wynosi 3.33 M.B. (T=300K).



Fig. 1. Upakowanie w krysztale dla (2,2'bpymH<sub>4</sub>) Re(SCN)<sub>6</sub> Cl<sub>2</sub> 2CH<sub>3</sub>CN 2,2'-bpym. Elipsoidy termiczne zapisano z 50% prawdopodobieństwem.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA ORAZ PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE BURSZTYNIANU 2-METYLOIMIDAZOLIOWEGO

Katarzyna Pogorzelec-Glaser<sup>1</sup>, <u>Paweł Ławniczak</u><sup>1</sup>, Adam Pietraszko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-162 Poznań <sup>2</sup>Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna2, 50-422 Wrocław

Ze względu na szybki rozwój alternatywnych źródeł energii, w tym ogniw paliwowych, celem naszej pracy jest poszukiwanie nowych związków przewodników protonowych. Nasze poszukiwania obejmują przede wszystkim materiały, w których przewodnictwo protonowe nie jest związane z obecnością cząstek wody.

W naszych badaniach podstawową klasą materiałów są połączenia kwasów dikarboksylowych z molekułami imidazolu [1,3,4], 1,2,4 traizolu oraz związki zawierające molekułę 2-metyloimidazolu [2].

W ostatnim okresie otrzymano kryształy bursztynianu 2-metyloimidazoliowego. Kryształy wyhodowano stosując metodę krystalizacji dyfuzyjnej. Badany związek krystalizuje w układzie jednoskośnym z grupą przestrzenną P2(1)/m, z parametrami sieci krystalicznej a=8.1651, b=6.7035, c=9.0634,  $\alpha$ =90.000,  $\beta$ =96.720,  $\gamma$ =90.000.

Bursztynian 2-metyloimidazoliowy krystalizuje w stosunku 1:1, tzn. w komórce elementarnej na jedną cząsteczkę 2-metyloimidazolu przypada jedna cząsteczka kwasu (Rys.1a). Wyznaczono strukturę krystaliczną, która należy do typu struktur warstwowych (Rys. 1b,c). Taka budowa strukturalna wskazuje na możliwość tworzenia się w warstwach ścieżek przewodnictwa protonowego.



Rys. 1a. Rzut części symetrycznie niezależnej z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi. Rys. 1b. Rzut pojedynczej warstwy na płaszczyznę (010).



Rys. 1c. Rzut struktury równolegle do warstw (wzdłuż osi a).

W celu określenia przewodnictwa elektrycznego badanego związku zastosowano metodę spektroskopii impedancyjnej. Pomiary wykonane zostały dla próbek polikrystalicznych w postaci tabletek ze sprasowanego proszku materiału krystalicznego. Związek badano w zakresie temperatur od 0°C do 120°C, poniżej temperatury topnienia w szerokim zakresie częstotliwości (od 0,1 Hz do 1MHz). Pomiary przy użyciu szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego "AlphaA Frequency Analyzer" firmy Novocontrol. Pomiary wskazują na jonowy charakter przewodnictwa elektrycznego, którego wzrost następuje zgodnie z prawem Arrheniusa. (Rys. 2.)



Rys. 2. Wykres Arrheniusa bursztynianu 2-metyloimi, ugóry podanowartość energii aktywacji.

#### Litratura

- [1] K. Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, Mat. Sci.-Poland 24 (2006) 245
- [2] P. Ławniczak, K. Pogorzelec-Glaser, C. Pawlaczyk, A. Pietraszko, L. Szcześniak, J.Phys. Condens Mat 21 (2009) 345403
- [3] A. Rachocki, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko J. Phys. Condens Mat 20 (2008) 505101
- [4] K. Pogorzelec-Glaser, C. Pawlaczyk, A. Pietraszko, E. Markiewicz, J. Pow Sources 173 (2007) 800

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

## NOWE PRZEWODNIKI PROTONOWE NA BAZIE KWASU CYTRYNOWEGO I MOLEKUŁ HETEROCYKLICZNYCH

### Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Paweł Ławniczak

Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-162 Poznań

W niniejszej pracy zaprezentowane zostaną wyniki badań strukturalnych oraz właściwości elektrycznech dla połączeń kwasu cytrynowego z 1,2,4 –triazolem.

Wybór takiego połączenia został podyktowany ciągłym poszukiwaniem nowych związków charakteryzujących się dobrym przewodnictwem protonowym. Na szczególną uwagę zasługuje kwas cytrynowy, który posiada trzy grupy COOH mogące przyłączać molekuły heterocykliczne, w naszym przypadku 1,2,4- tiazol.

Cytrynian triazolowy wykrystalizował w układzie jednoskośnym.z grupa przestrzenną P2(1)/n. Posiada on strukturę warstwową, w której występują wiązania wodorowe typu N-H-O i C-H-O.



Rys. 1.Ułożenie warstw w sieci krystalicznej

W celu określenia przewodnictwa elektrycznego zastosowano metodę spektroskopii impedancyjnej. Ze sproszkowanego materiału wykonano pastylki, które badano w temperaturze od 0°C do 100°C, w szerokim zakresie częstotliwości (od 0,1 Hz do 1MHz). Pomiar wykonano przy użyciu szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego AlphaA Analyzer firmy Novocontrol. Rysunek nr 2 pokazuje przykładowy wykres Arganda cytrynianu triazoliowego. Odpowiedź impedancyjna układu składa się z dwóch nakładających się na siebie półokręgów. Jeden z nich, wysokoczęstotliwościowy to odpowiedź materiału litego, bulk, natomiast źródłem występowania półokręgu niskoczęstotliwościowego są obszary międzyziarnowe. Materiał lity bulk charakteryzuje się impedancją  $R_1$ , natomiast obszary międzyziarnowe odpowiadają wypadkowemu oporowi elektrycznemu  $R_2$ .



Rys. 2. Wykres Arganda dla cytrynianu triazoliowego w T=60°C

Na rysunku 3 przedstawiona jest zależność przewodnictwa elektrycznego od odwrotności temperatury dla cytrynianu triazoliowego.



Charakter przebiegu wskazuje na jonowe przewodnictwo cytrynianu triazoliowego. W temperaturze 90°C, poniżej temperatury topnienia, przewodnictwo elektryczne osiągnęła wielkość ok.  $2*10^{-3}$  S/m.

Praca naukowa częściowo finansowana z grantu Nr N N202 203738

## STRUKTURA KRYSTALICZNA ORAZ BADANIE DYNAMIKI MOLEKULARNEJ MONOHYDRATU L-ASPARAGINY

### <u>Katarzyna Pogorzelec-Glaser</u><sup>1</sup>, Michał Bielejewski<sup>1</sup>, <u>Narcyz Piślewski<sup>1</sup></u> Adam Pietraszko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-162 Poznań <sup>2</sup>Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

L-Asparagina stanowi pochodną kwasu asparaginowego, która jest jednym z dwudziestu podstawowych składników budujących białka. Zaliczana do grupy aminokwasów endogennych pełni rolę podstawowego i najczęściej występującego aminokwasu, biorącego udział w transporcie azotu oraz magazynowaniu amoniaku w tkankach roślinnych i zwierzęcych. Wykorzystywana jest przez komórki do produkcji protein i stanowi kluczowy składnik białek, odpowiedzialnych za sygnalizowanie, rozwój oraz przekazywanie impulsów przez zakończenia neuronów. W środowisku naturalnym występuje w enancjomerach D i L, lecz w białkach obecna jest jedynie w formie L-Asparaginy. Związek ten odgrywa bardzo ważną rolę pomagając w utrzymaniu równowagi w gospodarce centralnego układu nerwowego oraz bierze udział w procesach metabolicznych zachodzących w mózgu [1,2].

Ze względu na kluczowe znaczenie tego związku dla prawidłowego funkcjonowania centralnego układu nerwowego organizmów żywych oraz możliwość wykorzystania pochodnych L-Asparaginy w przemyśle farmakologicznym jako leku, ważnym jest poznanie własności oraz zachowania się syntezowanych związków L-Asparaginy w warunkach zmiennej temperatury. W tym celu wyhodowano kryształy monohydratu L-Asparaginy, a następnie przeprowadzono badania rentgenowskie w 3 temperaturach: 297K, 318K, 355 K. Na rys.1 przedstawiono część niezależną komórki elementarnej monohydratu L-Asparaginy.

Badania temperaturowe wykonano przy użyciu różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Na podstawie badań temperaturowych zależności czasu relaksacji składowej podłużnej magnetyzacji, zwanej także czasem relaksacji  $T_1$ , metodą jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR), określono dynamikę molekularną badanego związku. Na rysunku 2 w skali półlogarytmicznej przedstawiono zależność czasu relaksacji spin-sieć (czasu relaksacji  $T_1$ ) w funkcji temperatury.



Rys. 1. Część niezależna komórki elementarnej



Rys. 2. Zależność temperaturowa czasu relaksacji spin-sieć (T<sub>1</sub>) w funkcji temperatury zarejestrowania dla monohydratu L-Asparaginy w polu magnetycznym o wartości B<sub>0</sub>=2.11 T.

- [1] K. Yamada, D.Hashizume, T. Shimizu, Acta Cryst. E., 63 (2007) O3802-U2965 Part 9
- [2] CH Gorbitz, LM Hartviksen, Acta Cryst. C, 64 (2008) O171-O176 Part 3

## RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA WYBRANYCH POCHODNYCH DICYJANOWINYLOBENZENU

## Piotr Pawłowicz<sup>1,\*</sup>, Piotr Milart<sup>2</sup>, Ilona Turowska-Tyrk<sup>1</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

Związek o wzorze przedstawionym na rys. 1a, 1-fenylopropylidenomalononitryl, został otrzymany poprzez kondensację propiofenonu z malonodinitrylem w toluenie wobec mieszanego katalizatora (kwas octowy - octan amonu).

Pochodne tego typu badane są między innymi pod kątem zastosowania w optyce nieliniowej. Analiza nasza wykazała, że prezentowany związek krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej *Pbca*. Uniemożliwia to generację w jego kryształach drugiej harmonicznej.



Rys. 1. a) Cząsteczka oraz b) zawartość komórki elementarnej badanej pochodnej (poziom prawdopodobieństwa 20%).

#### Dane strukturalne:

Układ rombowy, grupa przestrzenna Pbca, Z=8, a=7.1337(14) Å, b=11.6306(19) Å, c=25.207(5) Å, R<sub>1</sub>=0.047 (dla 1323 obserwowanych refleksów). Kąt między płaszczyzną pierścienia benzenowego a płaszczyzną grupy C=C(CN)<sub>2</sub> wynosi  $64.04(7)^{\circ}$ . Kąty torsyjne C12-C11-C7-C1 i C12-C11-C7-C8 wynoszą odpowiednio  $75.0(2)^{\circ}$  i  $-102.3(2)^{\circ}$ .

\*Student III roku

## RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA WYBRANYCH POCHODNYCH NAFTALENU

#### Joanna Olejarz\* i Ilona Turowska-Tyrk

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

Zgłoszony plakat będzie przedstawiał wyniki dotychczasowych badań, otrzymane w ramach projektu inżynierskiego. Celem projektu jest m.in. analiza wpływu podstawników na geometrię pierścienia naftalenowego.

Wyznaczona została struktura związku przedstawionego na rys. 1a.



Rys.1. a) Cząsteczka z naniesionymi wartościami kątów walencyjnych oraz b) fragment sieci krystalicznej badanej pochodnej naftalenu. Niepewności standardowe dla podanych kątów wynoszą 0.16° - 0.2°. Poziom prawdopodobieństwa 25%.

#### Dane strukturalne:

układ jednoskośny, grupa przestrzenna P2<sub>1</sub>/n, a = 8.4950(8) Å, b = 10.3398(10) Å, c = 12.0527(13) Å,  $\beta = 97.606(9)^{\circ}$ , R<sub>1</sub> = 0.057 (dla 1366 obserwowanych refleksów).

Kąty walencyjne przy podstawnikach -OCH<sub>3</sub> i -CHO istotnie się różnią (rys. 1a). Cząsteczki tworzą w krysztale centrosymetryczne pary (rys. 1b).

\* studentka III roku

## BADANIA STRUKTURALNE PRODUKTÓW REAKCJI HETEROCYKLICZNYCH TIOAMIDÓW Z JODEM

### <u>Anita Owczarzak</u><sup>1</sup>, Sotiris K. Hadjikakou<sup>2</sup> i Maciej Kubicki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Ioannina, 45110, Ioannina, Greece.

Celem pracy było określenie struktury produktów reakcji wybranych, protonowanych tioamidów z jodem, zbadanie wpływu ilość użytego jodu na strukturę powstałego produktu oraz zbadanie oddziaływań międzycząsteczkowych w otrzymanych związkach.

Jako przedstawicieli tioamidów wybrano: 3,4,5,6-tertahydropirymidynę (tHPMT) oraz 2-merkaptopirymidnę (PMT). Schemat prowadzonych reakcji przedstawiono poniżej



Podczas przeprowadzonych badań otrzymaliśmy trzy sole protonowanych disulfidów oraz obojętną cząsteczkę disiarczku 2,2'-pirymidynowego (PMT)<sub>2</sub>.

W badanych solach zaobserwowaliśmy tworzenie się rzadko spotykanych tetra- i heksajodków oraz mnogość oddziaływań międzycząsteczkowych, pośród których naszym zdaniem najbardziej interesującymi są kontakty halogen…siarka (halogen = Cl, I), gdzie najkrótszy kontakt pomiędzy anionem chlorkowym a atomem siarki disiarczku wynosi 3.312(2) Å, oraz oddziaływanie anionów z układem elektronów  $\pi$  protonowanej cząsteczki PMT (3.25 Å).

W omawianych związkach występuje również całe spektrum wiązań wodorowych począwszy od silnych z akceptorem w postaci anionu chlorkowego przez średniej mocy do słabych oddziaływań wodorowych.

## POLIMORFIZM I IZOSTRUKTURALNOŚĆ W STRUKTURACH KRYSZTAŁÓW POCHODNYCH AZASTILBENU

#### Tomasz Manszewski i Maciej Kubicki<sup>1</sup>

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

Pochodne (E)-stilbazolu znalazły zastosowanie w optyce nieliniowej oraz w preparatyce polimerów. Ze względu na niemal płaska konformację (podobną do (E)-stilbenu) oraz na układ sprzężonych wiązań związki te wykazuja również interesujące właściwości fotochemiczne: maksimum widma absorpcyjnego w UV jest przesunięte w kierunku długich fal i może być stosowane w krystalografii.

Od jakiegoś czasu badamy sole N-benzylo-pochodnych stilbazolu; okazuje się, że zamiana anionu chlorkowego na bromkowy oraz podstawnika chlorowego na bromkowy często skutkuje w związkach izomorficznych.

Kolejną badaną para związków były chlorek 1-(2-chlorobenzylo)-4-(2-(4-hydroksyfenylo)-winylo)-pirydyny (1) oraz bromek 1-(2-bromobenzylo)-4-(2-(4-hydroksyfenylo)-winylo)-pirydyny (2):



Struktury tych związków sa izostrukturalne; oba krystalizują w grupie przestrzennej C2/c z bardzo podobnymi parametrami komórki elementarnej oraz niemal identycznym ułożeniem elementów strukturalnych w komórce elementarnej. Jednak wśród kryształów bromku 2 znaleźliśmy dwie wyraźnie różniące się formy: igły – podobne do kryształów 1 - oraz płytki, wyraźnie gorszej jakości ale dające dający się zanalizować obraz dyfrakcyjny. Okazało się, że były to kryształy polimorficznej odmiany 2, krystalizującej w trójskośnej grupie przestrzennej P-1 z dwiema cząstecz-kami w niezależnej symetrycznie części komórki elementarnej.

Przeprowadziliśmy rozmaite próby mające na celu znalezienie warunków, w których można przeprowadzić jedną odmianę w drugą. Obie okazały się stabilne w temperaturach od 90 do 400K, rozpuszczenie jednej formy dawało po odparowaniu kryształy obu form. Badania DSC sugerowały istnienie przemian strukturalnych, ale nie znaleźliśmy potwierdzenia tych przemian w badaniach dyfrakcyjnych.

Również bez powodzenia zakończyły się próby otrzymania drugiej formy polimorficznej chlorku 1.

We wszystkich strukturach silne wiązanie wodorowe O-H···X<sup>-</sup> łączą kationy i aniony; upakowanie tych jednostek strukturalnych jest uwarunkowane oddziaływaniami van der Waalsa oraz słabymi kontaktami  $\pi - \pi$ .

## MODIFICATION OF THE TRIANGULAR HOST MOLECULES LEADING TO INCLUSION OF ETHYL ACETATE IN THEIR INNER CAVITY

#### Agnieszka Plutecka and <u>Urszula Rychlewska</u>

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

Investigated macrocyles were obtained through [3+3] cyclocondensation between enantiomerically pure *trans*-1,2-diaminecyclohexane and terephtalic aldehyde. Due to their triangular molecular shape and a presence of imine or amine groups, we called them trianglimines or trianglamines.



Figure 1. Type of host molecules: trianglimine, trianglamine and bridged trianglamine.

While trianglamine displays considerable ring flexibility that allows inter- and intramolecular inclusion of various type of solvent molecules, trianglimine and methylene bridged trianglamine possess more rigid skeletons.

The focus of this study was to investigate the ability of trianglimine, trianglamine and bridged trianglamine to include ethyl acetate into their inner cavity. In all investigated crystals the host molecules pack in stacks: in trianglimine crystals [1], the ethyl acetate places itself in between the host molecules forming a stack, while in trianglamine and bridged trianglamine crystals the guest molecules enter into the inner cavity of the host. Moreover, the trianglamine crystal structure displays host/guest disorder which is a result of the conformational felxibility of the macrocyclic skeleton. The host molecules either allow or prevent the solvent molecules to enter into the intramolecular cavity [2]. At variance, bridged trianglamine crystallizes with two symmetry independent host molecules and the two molecules adopt different conformations, each resembling one of the two conformational states adopted by the disordered host molecules in non-bridged trianglamine. One of these molecules allows while the other prevents the guest molecules to enter into the inner cavity.

Our studies demonstrate that trianglimine cavity is too small to accomodate the ethyl actetate molecule, while the trianglamine host is too flexible to allow the full control of the intramolecular inclusion. Bridged trianglamine, with rigid macrocycle and well defined inner cavity is best suited for ethyl acetate inclusion.



Figure 2. Inclusion of ethyl acetate molecules within the host matrices of trianglimine, trianglamine and bridged trianglamine (from left to right, respectively).

This work was supported by Foundation for Polish Science (FOCUS fellowship). Studied compounds have been synthetized in Dept. of Organic Stereochemistry Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland.

#### References

- [1] J. Gawroński, H. Kolbon, M. Kwit, A. Katrusiak, J. Org. Chem., 65 (2000) 5768.
- [2] J. Gawroński, K. Gawrońska, J. Grajewski, M. Kwit, A. Plutecka, U. Rychlewska, Chem. Eur. J., 12 (2006) 807.

## ZNACZENIE KOKRYSTALIZACJI W CHEMII LEKÓW

#### Agnieszka Borgoń, Izabela Mossakowska

### Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego, 50-370 Wrocław

Większość sprzedawanych leków zawiera kryształy molekularne. Układ cząsteczek w krysztale determinuje ich fizyczne i w niektórych przypadkach także chemiczne właściwości farmaceutyków.

Nowe kryształy otrzymywane są różnymi metodami. Jedną z nich jest kokrystalizacja, która pozwala na uzyskanie kryształów o odmiennych właściwościach niż wyjściowe, czyste substancje. Metoda ta pozwala zwłaszcza na modyfikację temperatury topnienia, gęstości, higroskopijności, ściśliwości, biodostępności, toksyczności itd. [1].

W prezentacji podano kilka przykładów kokryształów, a także przedstawiono ich znaczenie farmaceutyczne. Zwrócono uwagę na kokryształy: fumaranu tiotropiny [2], kwasu salicylowego z beznamidem [3], karbamazepiny z karboxamidami pirydyny [4], lidokainy i L-mentolu [5], a także rac-ibuprofenu i rac-flubiprofenu z bipirydylem [6]. Przy omawianiu każdego kokryształu starano się zwrócić uwagę na najbardziej skuteczną metodę, która pozwoliła na identyfikację jego składu.

Skupienie się nad kokrystalizacją miało na celu podkreślenie coraz większej roli, jaką zaczęła odgrywać podczas poszukiwania nowych leków o poszerzonym spektrum działania.

- [1] Journal of the American Chemical Society, 9 (2009), 2950-2967.
- [2] Journal of Pharmaceutcial Sciences, 98 (2009), 1820-1834.
- [3] Anal Bioanal Chem, **397** (2010), 137-146.
- [4] Journal of the American Chemical Society, **10** (2010), 903-912.
- [5] The Journal of Physical Chemistry, **114** (2010), 5420-5426.
- [6] Nature, **3** (2004), 42-57.
# A-44

## KONTROLA AGLOMERACJI KRYSTALITÓW W SUBMIKRONOWYCH PROSZKACH Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu

#### Marcin Wójtowicz, Eugeniusz Zych

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

Rozwój technologii obrazowania medycznego musi iść w parze z rozwojem nowych materiałów do detekcji promieniowania X lub  $\gamma$  w celu uzyskania najlepszych efektów. Dobrze znany z literatury luminofor rentgenowski, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu, posiada wysoką gęstość 9.4 g/cm<sup>3</sup> oraz wysoką efektywną liczbę atomową, Z<sub>eff.</sub> = 67.3. Cechy te sprawiaja, że związek ten wykazuje wysoką zdolność pochłaniania energii promieniowania jonizującego, z kolei zastosowanie jonów Eu<sup>3+</sup> jako aktywatora zapewnia wysoką wydajność konwersji na poziomie nawet 35 000 Ph/MeV [1].



**Rysunek 1.** Obrazy TEM proszków Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu otrzymanych przez wygrzanie w 1300°C w atmosferze powietrza prekursorów zsyntezowanych z użyciem: a) i b) PVA; c) i d) SDS oraz e) i f) AOT.

Materiały zostały otrzymane poprzez rozkład termiczny związków wyjściowych otrzymanych metoda homogenicznego stracania z emulsii wodno-organicznej. Wybrano trzy różne poliwinylowv surfaktanty: alkohol (PVA), dodecylosiarczan sodu (SDS) oraz dioktylosulfobursztynian sodu (AOT) w celu ocenienia ich wpływu na morfologie właściwości oraz spektroskopowe i strukturalne proszków Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu. Otrzymane materiały zostały scharakteryzowane przy użyciu dyfrakcji proszkowej XRD, termograwimetrii TGtransmisvinej mikroskopii DTA. elektronowej TEM, spektroskopii rozdzielczej TRPL oraz czasowo radioluminescencji RL.

Dyfraktogramy proszkowe materiałów wygrzanych w wysokich udowodniły, temperaturach że otrzymywane są krystalograficznie czyste proszki Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu niezależnie od zastosowanego rodzaju surfaktanta. Analiza termograwimetryczna ujawniła rozkład prekursora do fazy tlenkowej poprzez fazę przejściową tworzącą się w temperatur 700-1000°C. zakresie Materiały wygrzewane w tym zakresie

temperatur były analizowane metodą XRD pod kątem identyfikacji fazy przejściowej.

Zastosowany surfaktant znacząco oddziałuje na morfologię materiałów. Wpływ ten obrazują obrazy TEM przedstawione na Rysunku 1. Wszystkie badane materiały wykazują pewną aglomerację krystalitów, jedynie proszek Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu otrzymany z użyciem PVA wykazuje znacznie niższą agregację ziaren niż pozostałe.

Wszystkie proszki wykazują silną radioluminescencje. Widma RL dla badanych materiałów są bardzo podobne, Rys. 2. Posiadaja one charakterystyczne cechy emisji jonu Eu<sup>3+</sup> [2]. Najsilniejsze pasmo występuje przy ok. 611 nm i przejściu  $^{5}D_{0} \rightarrow F_{2}$ . odpowiada Względna wydajność radioluminescencji została obliczona relacji w do komercyjnego luminoforu Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu (GOS; Phosphor Tech., UKL63/F-R1). wydajność, nieznacznie Najlepsza przekraczającą wydajność odnośnika -105%, wykazał materiał zsyntezowany z użyciem PVA. Pozostałe materiały wykazały wydajność na poziomie nieznacznie mniejszym niż użyty wzorzec.



**Rysunek 2.** Widma radioluminescencji proszków Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu otrzymanych przez wygrzanie w 1300°C w atmosferze powietrza prekursorów zsyntezowanych z użyciem: PVA, SDS i AOT w porównaniu do widma RL odnośnika Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu.

Przedmiotem prezentacji będzie wpływ parametrów technologii otrzymywania na właściwości morfologiczne i spektroskopowe luminoforu, ze szczególnym uwzględnieniem parametrów pozwalających na otrzymanie wysokiej wydajności radioluminescencji przy zachowaniu dobrej morfologii proszków.

#### Literatura

[1] E. Zych, A. Meijerink, C. de Mello Donega, J. Phys.: Condens. Mat., 15 (2003) 5145-5155.

[2] A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski, H. Lingertat, V. V. Nagarkar, S. V. Tipnis, S. R. Miller Nucl. Inst. Meth. A, 488 (20020 579-590.

## UPORZĄDKOWANIE DALEKIEGO ZASIĘGU W ZWIĄZKU KOMPLEKSOWYM [Fe(5NO<sub>2</sub>-sal-N(1,4,7,10))]

## Maria Nowak<sup>1</sup>, Joachim Kusz<sup>1</sup> i Philipp Gütlich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice <sup>2</sup>Instytut Chemii Nieorganicznej i Analitycznej, Uniwersytet Jana Gutenberga, Mainz

Badania kompleksów Fe(II) wykazujących wielostopniowe przejście spinowe są szczególnie ważne, ponieważ pozwalają lepiej zrozumieć mechanizm kooperatywnego oddziaływania, który odpowiada za przejścia spinowe w ciele stałym. Na podstawie rozważań teoretycznych oraz symulacji Monte Carlo wykazano, że niepełnemu lub dwustopniowemu przejściu spinowemu musi towarzyszyć zmiana grupy przestrzennej bądź też dodatkowe blisko- lub dalekozasięgowe uporządkowanie molekuł wysokoi niskospinowych [1]. W drugim przypadku obserwuje się rozpraszanie dyfuzyjne albo powstanie struktury modulowanej.

Związek kompleksowy [Fe(5NO<sub>2</sub>-sal-N(1,4,7,10))] krystalizuje w dwóch odmianach: jednoskośnej [2] oraz rombowej [3]. W przypadku odmiany jednoskośnej dwustopniowemu przejściu spinowemu towarzyszą przejścia strukturalne, podczas których wg. Boinnard *et al.* [2] następuje zmiana grupy przestrzennej z P2/c (Z = 2) dla stanu wysokospinowego (HS) do P2 (Z = 2) dla stanu pośredniego, a następnie do P1 (Z = 2) dla stanu niskospinowego (LS).

Odmiana rombowa tytułowego kompleksu krystalizuje w grupie przestrzennej Pccn (Z = 4). W temperaturze około 200K następuje częściowe przejście spinowe  $(\gamma_{HS} = 2/3)$ , któremu towarzyszy pojawienie się dodatkowych słabych refleksów satelitarnych. Analiza obrazu dyfrakcyjnego wykazała, że molekuły porządkują się tworząc trójkrotną nadstrukturę w kierunku a i b (3a<sub>0</sub>, 3b<sub>0</sub>, c<sub>0</sub>) [3], tak więc dla nadstruktury komórka elementarna wzrosła dziewięciokrotnie. Reguły wygaszeń wskazuja. nadstruktura posiada przestrzenna Obliczenia że grupe  $P2_{1}/c.$ przeprowadzono zarówno dla nadstruktury, stosując 3-wymiarowe grupy przestrzenne (SG) oraz program SHELX [4], jak również dla struktury modulowanej stosując grupy (3+d)-wymiarowe (SSG) oraz wykorzystując program JANA2006 [5]. Na podstawie długości wiązań Fe-N i Fe-O ustalono, które z molekuł są w wysokim, a które w niskim stanie spinowym.

#### Literatura

- [1] T. Kohlhaas, H. Spiering, P. Gütlich, J. Phys. Chem. Sol. 59 (1998) 1353.
- [2] D. Boinnard, A. Bousseksou, A. Dworkin, J.M. Savariault, F. Varret, J.P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 271.
- [3] H. Spiering, T. Kohlhaas, H. Romstedt, A. Hauser, C. Bruns Yilmaz, J. Kusz, P. Gütlich, Coord. Chem. Rev. 190 - 192 (1999) 629.
- [4] G.M. Sheldrick, Acta Cryst. A 64 (2008) 112.
- [5] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

# A-46

## STRUKTURY KRYSTALICZNE DIMERÓW WIĄZAŃ WODOROWYCH

## <u>A. Jarczyk</u><sup>1</sup>, H. T. Flakus<sup>1</sup>, M. Nowak<sup>2</sup>, J. Kusz<sup>2</sup>

<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

Wiązanie wodorowe jest specyficznym oddziaływaniem międzymolekularnym bliskiego zasięgu występującym w przyrodzie. Zainteresowanie złożoną naturą wiązania wodorowego wynika z pewnością z jego kluczowej roli w fundamentalnych procesach biologicznych i biochemicznych [1,2]. Wiązanie wodorowe jest odpowiedzialne m. in. za powstanie podwójnej helisy DNA, co umożliwia powielanie materiału genetycznego (replikacji DNA), jak również za sposób przestrzennego ułożenia łańcuchów polipeptydowych białek i agregację enzymów [3,4]. Woda, będąca elementarnym komponentem wszystkich żywych organizmów, swe własności zawdzięcza również tym szczególnym oddziaływaniom międzycząsteczkowym.

W interpretacji widm podczerwonych (IR) wiązań wodorowych w kryształach molekularnych kwasu 2-tiofenooctowego (I) i 3-tiofenooctowego (II) [5] kluczowe okazało się zbadanie struktury krystalicznej obu izomerów. Celem badań jest określenie wpływu struktury elektronowej asocjujących cząsteczek na własności wiązań wodorowych w dimerach. Komercyjna forma izomeru I została najpierw oczyszczona przez filtrację roztworu I w acetonie, a następnie rozpuszczona w eterze naftowym, podgrzana do temperatury wrzenia i pozostawiona do powolnej krystalizacji. Monokryształy izomeru II natomiast zostały otrzymany poprzez odparowanie jego komercyjnej formy z eteru naftowego w temperaturze pokojowej. Obydwa izomery krystalizują w jednoskośnej grupie przestrzennej  $P2_1/c$  (Z = 8). Molekuły izomeru I jak i II tworzą w sieci krystalicznej dimery powiązane silnymi wiązaniami wodorowymi typu O–H···O [6].

Pomiary dyfrakcyjne monokryształu izomeru I wykazały ciekawy efekt nieuporządkowania atomów siarki i węgla w sieci krystalicznej (rys 1).



Rys. 1. Projekcja sieci krystalicznej dwóch izomerów kwasu tiofenooctowego wzdłuż osi krystalograficznej b.

#### Literatura

- [1] G. A. Jeffrey An introduction to hydrogen bonding, Oxford University Press, New York (1997).
- [2] H. T. Flakus, A. Bryk, J. Mol. Struct. 372 (1995) 229.
- [3] L. Sobczyk Wiązanie wodorowe, Wyd. Naukowe PWN, Warszawa (1969).
- [4] G. A. Jeffrey, W. Saenger Hydrogen bonding in biological structures, Springer-Verlag, Berlin (1994).
- [5] H. T. Flakus, A. Jarczyk, w przygotowaniu.
- [6] A. Jarczyk, H.T. Flakus, M. Nowak, J. Kusz, w przygotowaniu

## TEMPERATUROWE BADANIA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ ZWIĄZKU KOMPLEKSOWEGO [Fe<sub>3</sub>(hyetrz)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

#### Gabriela Bednarek, Joachim Kusz

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

Związek  $[Fe_3(hyetrz)_6(H_2O)_6](CF_3SO_3)_6$  jest przykładem liniowego trójrdzeniowego związku kompleksowego, w którym pary metali centralnych połączone są poprzez trzy 1,2 – bidentne ligandy triazolowe. Terminalne jony Fe(II) (symetrycznie ekwiwalentne) mają mieszane otoczenie, ponieważ są połączone z trzema cząsteczkami wody oraz z trzema pierścieniami triazolowymi mostkującymi centralny jon Fe(II). Środkowy jon Fe(II) jest połączony wyłącznie z ligandami organicznymi i jedynie on podlega przejściu spinowemu [1].

Tytułowy związek otrzymano według metody opisanej przez Garcia *et al.* [1]. Krystalizuje on w układzie trygonalnym w grupie przestrzennej  $R\overline{3}$ . Przejście spinowe, zachodzące w okolicy temperatury pokojowej ( $T_{1/2} \approx 290$ K), ma łagodny przebieg i nie powoduje zmiany symetrii [1]. W prezentowanych badaniach pokazano, że podobne zachowanie wykazują parametry sieciowe oraz objętość *V*. Dla przeanalizowania wpływu przejścia spinowego na parametry sieciowe, zbadano także temperaturową zależność parametrów sieciowych dla izostrukturalnego kompleksu Zn(II). W kompleksie tym nie występuje przejście spinowe, a więc zmiany parametrów sieciowych związane są jedynie z rozszerzalnością termiczną.

Analiza strukturalna wykazała, że przejście spinowe SCO w kompleksie  $[Fe_3(hyetrz)_6(H_2O)_6](CF_3SO_3)_6$  powoduje głównie zmiany w sferze koordynacji centralnego jonu żelaza (Fe1). Wraz ze wzrostem temperatury (od 100K do 320K) obserwujemy dużą zmianę wartości długości wiązania Fe1-N2 (o około 0.16Å) oraz zmiany wartości kątów N2-Fe1-N2 (o około 1°). Zmiany w sferze koordynacji centralnego jonu żelaza pociągają za sobą również zmianę odległości pomiędzy jonami żelaza (Fe1-Fe2) wchodzącymi w skład molekuly kompleksu (Rys.1).



Rys. 1 Temperaturowe zmiany odległości metal-ligand oraz metal...metal dla kompleksów  $[M_3(hyetrz)_6 (H_2O)_6](CF_3SO_3)_6$ , gdzie M = Fe, Zn.

Dla powyższych kompleksów Fe(II) oraz Zn(II) przeanalizowano również zmiany wartości anizotropowych czynników temperaturowych atomów z oktaedrycznej strefy koordynacji jonu centralnego (Fe1 lub Zn1) oraz jonu terminalnego (Fe2 lub Zn2). Na zmiany wartości czynników temperaturowych mogą wpływać dwa efekty: wzrost czynnika temperaturowego wraz ze wzrostem temperatury oraz pozorna zmiana czynnika temperaturowego wynikająca Ζ współistnienia molekuł wysokoi niskospinowych (HS i LS) w obszarze przejścia spinowego. Ten drugi czynnik nie występuje w związkach kompleksu Zn(II), dlatego też w tym przypadku obserwowany jest monotoniczny wzrost czynników temperaturowych U<sub>i</sub> wraz ze wzrostem temperatury. W związkach kompleksowych Fe(II) podczas przejścia spinowego występuje nieuporządkowanie atomów azotu, wynikające z różnicy długości wiązania Fe-N w molekułach o stanie HS i LS, co daje dodatkowy wkład do czynników temperaturowych. Dla określenia tego wkładu, przeprowadzono obliczenia wartości różnicowych czynników temperaturowych (ΔUz) wzdłuż kierunku wiązania metal ligand za pomocą programu THMA14 [2]. Parametr  $\Delta U_Z$  charakteryzuje zmiany czynników temperaturowych spowodowane przejściem spinowym. Na rysunku 2 obserwowane są jedynie znaczące zmiany wartości  $\Delta U_Z$  obliczonej wzdłuż wiązania Fe1-N2 w obszarze przejścia spinowego. Zmian takich nie obserwuje się wzdłuż wiązań Fe2-N3 czy Fe2-O1, co świadczy o tym, że Fe2 nie podlega przejściu spinowemu.



Rys. 2. Temperaturowe zmiany wartości  $U_1$  oraz parametru  $\Delta U_Z$  dla kompleksu [Fe<sub>3</sub>(hyetrz)<sub>6</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

#### Literatura

- [1] Y. Garcia, P. Guionneau, G. Bravic, D. Chasseau, J.A.K. Howard, O. Kahn, V. Ksenofontov, S. Reiman, P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000), 1531.
- [2] V. Schomaker, K.N. Trueblood, Acta Cryst. B 54 (1998), 507.

## WIĄZANIA WODOROWE CH·O W PROSTYCH ETERACH

#### Damian Jęczmiński, Kamil F. Dziubek i Andrzej Katrusiak

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

Krótkie wiązania CH<sup>…</sup>O przyciągały uwagę krystalografów, chemików a także biologów od dawna, jednakże szeroka dyskusja na temat ich istotnej roli w procesach biochemicznych rozpoczęła się dopiero w ostatnich latach XX wieku [1]. Pomimo że są to wiązania słabe (o energii nie przekraczającej 4 kJ/mol), to rozkład gęstości elektronowej jest podobny jak w przypadku klasycznych wiązań wodorowych [2]. Badania spektroskopowe ujawniły, że pod wpływem wysokiego ciśnienia charakter oddziaływań CH<sup>…</sup>O zmienia się z typowych oddziaływań van der Waalsa na oddziaływania o cechach wiązań wodorowych [3].

Do badań wybraliśmy dwa proste związki z grupy eterów: tetrahydrofuran (THF) i jego łańcuchowy analog eter dietylowy (DE). Głównym kryterium doboru substancji była możliwość badania oddziaływań CH…O niezaburzonych przez silniejsze oddziaływania, takie jak silne wiązania wodorowe lub siły kulombowskie. W wyniku przeprowadzenia procesów krystalizacji izochorycznej w ciśnieniach 2.25; 3.26 i 3.80 GPa [4] oraz krystalizacji izobarycznej w niskiej temperaturze pod ciśnieniem atmosferycznym [5] THF wykrystalizował w układzie jednnoskośnym w grupie przestrzennej C2/c, Z = 4. Wiązania typu CH…O są najsilniejszymi oddziaływaniami wewnątrzcząsteczkowymi w strukturze THF, a hierarchia odległości CH…O pokrywa się z rozkładem potencjału elektrostatycznego na powierzchni cząsteczki. W THF odsłonięty atom tlenu tworzy aż sześć krótkich kontaktów typu CH…O, co jest niespotykane w przypadku silnych wiązań wodorowych. W wysokim ciśnieniu wszystkie te słabe oddziaływania zyskują charakter wiązań wodorowych, z czego wynika trwałość struktury krystalicznej THF do ciśnienia 3.80 GPa i brak przemian fazowych w tym zakresie.

W niskiej temperaturze eter dietylowy krystalizuje w grupie przestrzennej  $P2_12_12_1$ , Z = 8 (faza  $\alpha$ -DE) [6]. W strukturze tej każdy atom tlenu z dwóch symetrycznie niezależnych cząsteczek uczestniczy w trzech krótkich kontaktach typu CH···O o odległości C···O poniżej 3 Å. W wysokim ciśnieniu DE krystalizuje w ciśnieniu około 1,9 GPa tworząc nową formę polimorficzną  $\beta$ -DE (grupa przestrzenna  $P2_1/c$ , Z = 4), w której także obecne są trzy krótkie kontakty typu CH···O. Pomiędzy 1.9 GPa a 3.7 GPa zachodzi przemiana fazowa do struktury układu trójskośnego  $\gamma$ -DE (grupa przestrzenna P1, Z = 2). W fazie tej cząsteczki przyjmują konformację *transgauche*, podczs gdy w formach  $\alpha$ -DE i  $\beta$ -DE cząsteczki występują w konformacji *transtrans*. Koszt energetyczny tej przemiany do konformacji mniej stabilnej jest zrekompensowany poprzez zwiększenie liczby krótkich kontaktów CH···O do sześciu w każdej cząsteczce.

Badania sfinansowano z programu TEAM zorganizowanego przez Fundację na rzecz Nauki Polskiej.

#### Literatura

- [1] G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology; Oxford University Press: Oxford, U.K. (1999).
- [2] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, J. Am. Chem. Soc., 121 (1999) 9411.
- [3] H.-C. Chang, J.-C. Jiang, C.-W. Chuang, J.-S. Lin, W.-W. Lai, Y.-C. Yang, S. H. Lin, *Chem. Phys. Lett.*, 410 (2005) 42.
- [4] K. F. Dziubek, D. Jęczmiński, A. Katrusiak, J. Phys. Chem. Lett., 1 (2010) 844.
- [5] P. Luger, J. Buschmann, Angew. Chem. Int. Ed., 22 (1983) 410.
- [5] D. André, R. Fourme, K. Zechmeister, Acta Cryst. B., 28 (1972) 2389.

## CHARACTERISTICS OF N-DONOR LIGAND COORDINATION COMPOUNDS CONTAINING MAGNESIUM

#### Tomasz Sierański, Bartłomiej Lewiński, Rafał Kruszyński

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

Metal ions are very important in biological systems. For example, in about one third of enzymes their role is crucial [1,2]. Thus, an increasing interest in alkaline earth metals coordination chemistry has been seen, especially, in relation to calcium and magnesium ions. The coordination chemistry of magnesium ion  $Mg^{2+}$  is of special interest due to its significant role in biological processes [3,4]. For example, at molecular level, this metal participates in homeostasis and is important in electrolyte pathophysiology [5]. That is the one of main reasons of importance of investigations on coordination chemistry of magnesium is very important.

The present work is study on properties of magnesium compounds with Ndonor ligands. The aim was to synthesize and characterize magnesium sulfate complexes with 1-10-phenanthroline (phen) and hexamethylenetetramine (hmta). These complex compounds were successfully obtained in solid state. Formulae of the obtained compounds are as follows:  $[Mg(phen)SO_4(H_2O)_3]$  (1) and  $[Mg(H_2O)_6](SO_4)(hmta)_2$  $(H_2O)_5$  (2). The structures of 1 and 2 were studied but it must be mentioned that the structure of 1 was previously determined [6], but the investigations of this compound



properties, presented in this work, have not been studied yet. The TG-MS analysis was performed on these compounds in order to obtain the information about their thermal stability and determine their decomposition scheme in air and helium atmosphere.

- [1] J.P. Glusker, A.K. Katz, C.W. Bock, *The Rigaku J.*, 16, (1999) 9.
- [2] C.W. Bock., A.K. Katz. J.P. Glusker, J. Am. Chem. Soc., 117, (1995) 3754.
- [3] M. Neykova, T. van Almsick, G. Dimitrov, Z. Anorg. Allg. Chem., 632, (2006) 1554.
- [4] O. Carugo, K. Djunovic, M.J. Rizzi, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1993) 2127.
- [5] D. Radford Shanklin, Exp. Mol. Pathol., 83, (2007) 224;
- [6] L. Zhu, J. Huang, S. Han, Z. An, Acta Cryst., E64, (2008) 683.

## ON THE INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN THE MODEL SYSTEMS CONTAINING —CH<sub>3</sub>, —NO<sub>2</sub>, —NH<sub>2</sub>, AND π DONORS / ACCEPTORS

#### Tomasz Sierański, Bartłomiej Lewiński, Rafał Kruszyński

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

Noncovalent interactions have a great importance in chemical, catalytic, and especially, in biological systems [1,2]. They are also important in nanoengineering [3]. While covalent interactions lead to the formation of a classical molecule, noncovalent interations lead to the formation of a molecular cluster [4,5] and assemblies [6,7]. The role of these constructs - together with intermolecular interactions itself - is momentous and determines such phenomena as molecular recognition, solvation, physisorption, as well as the structures of liquids, molecular crystals [8] and bio-macromolecules. [9]

Although different types of intermolecular interactions are widely studied [10-12], the interplaying and dependences between them in one compound, between different compounds or between small molecules and macromolecular species [13] is still not fully resolved problem. Thus systematic studying of analogous compound with the same or very similar composition provides valuable information to this area of research and can lead, in the future, to overall universal rules regarding intermolecular interactions chain of commandment, and describing the factors governing these phenomena.

The intermolecular interactions of all structurally characterised aminonitromethylbenzenes were calculated for different sets in different arrangements. Both RHF and DFT methods (B3LYP density functional) with 6-311++G(3df,2p) basis set were used.

- 1. B. W. Gung, J. C. Amicangelo, J Org Cchem, 71, (2006) 9261.
- 2. M. Elstner, P. Hobza, T. Frauenheim, S. Suhai, E. Kaxiras; J Chem Phys, 114, (2001) 5149.
- 3. K. L. Copeland, J. A. Anderson, A. R. Farley, J. R. Cox and G. S. Tschumper. J. Phys. Chem. B, 112, (2008) 14291.
- 4. K. Mller-Dethlefsand, P. Hobza. Chem. Rev., 100, (2000) 143.
- 5. R.Y. Li, Z.R. Li, D. Wu, Y. Li, W. Chen and C.C. Sun. J. Org. Chem., 109, (2009) 2608.
- 6. J.L. Sague Doimeadios, Cent. Euro. J. Chem., 6, (2008) 505.
- 7. L. Xu, L. Zhu, S. Wu, X. Chen, Q. Teng, Cent. Euro. J. Chem., 4, (2006) 732.
- 8. M. Ferbinteanu, A. Zaharia, M. A. Gîrțu, F. Cimpoesu, Cent. Euro. J. Chem., 8, (2010) 519.
- 9. X. Mei, C. Wolf, J. Org. Chem. 70, (2005) 2299.
- 10. R. Kruszynski, Cent. Euro. J Chem., 6, (2008) 542.
- 11. P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma, J. S. Murray, J. Mol. Model. 13, (2007) 305.
- 12. S. L. Cockroft, C. A. Hunter, K.R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, J. Am. Chem. Soc. 127, (2005) 8594.
- 13. J.M. Ducr, L. Cavallo, J. Phys. Chem. B. 111, (2007) 13124.

# **A-**51

## STRONTIUM HALOGENIDES COORDINATION COMPOUNDS WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

#### Tomasz Sierański, Bartłomiej Lewiński, Rafał Kruszyński

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

Strontium, relating to human biology and pathology, has attracted less attention than the other two important alkaline earth metals: magnesium and calcium. Nevertheless it has to be mentioned that there is an increasing awareness of the biological role of Sr after the development of the drug - strontium ranelate. It has been shown that this drug reduces the incidence of fractures in osteoporotic patients [1,2]. This metal has also a variety of commercial and research uses. For example it is used in certain optical materials and as oxygen eliminator in electron tubes and to produce glass for colour television tubes [3].

During the preparation process, the separation of strontium from co-existing elements is very important [4] and due to its biological benefit, compounds that may offer the possibility of its slow release in human body can also be very significant. That is why the investigation on this metal properties to create coordination compounds are needed.

Our goal was to obtain metals halogenides complex compounds with hexamethylenetetramine in solid state. Three compounds with halogen salts  $SrX_2$  (where X = Cl, Br, I) and hmta of general formula  $[Sr(H_2O)_6(hmta)_2]X_2(H_2O)_n$  were synthesized and characterized. The structures of these complex compounds were determined and their characteristics were investigated. The TG analysis was used to study their stability and thermal decomposition processes. FT-IR and UV-VIS spectroscopy studies were also conducted. This study shows possibility of differencing the both structures and properties of chemically and physically similar salts *via* N-donor ligand.

- 1. F. Dabsie, G. Gregoire, M. Sixou, P. Sharrock, Journal of Dentistry, 37, (2009) 559.
- 2. M.D. O'Donnell, ,R.G. Hill, Acta Biomaterialia, 6, (2010) 2382.
- 3. S. Chegrouche, A. Mellah, M. Barkat, Desalination, 235, (2009) 306.
- 4. Q. Li, H. Liua, T. Liua, M. Guoa, B. Qinga, X. Yea, Z. Wua, Chemical Engineering Journal, 157, (2010) 401.

## THE CHANGES OF COORDINATION SPHERE OF ALKALINE EARTH METALS INDUCED BY MODEL N-DONOR LIGAND

#### Tomasz Sierański, Bartłomiej Lewiński, Rafał Kruszyński

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

The study of the bonding in metal-ligand systems is an active area of research due to the fact, that they have lots of potential application possibilities in many fields such as biochemistry and environmental chemistry [1]. In particular, the coordination chemistry of alkaline earth metal ions is of a considerable interest [2,3]. Nevertheless, it has to be mentioned that in comparison to transition metals compounds, the alkaline earth metal complex compounds were minorly investigated [4].

Interesting ligand, forming complex compounds, is hexamethylenetetramine (hmta), which creates a large numbers of complex compounds with different inorganic salts, and it is able to link a lot of water molecules [5] via intermolecular interactions. It is N-donor ligand which can be used as a model due to the fact, that in lots bioactive molecules (including amino acids, proteins and nucleotides) deshielded nitrogen atoms are presented. There is a possibility that some coordination aspects of alkali earth metals complex compounds with hmta can be related to interactions of these metals with bioactive molecules. To understand the properties and structures of the compounds of alkaline earth metal with hmta and to find out about the differences in coordination ability of these metals according to slightly different electronic properties, the study was performed.

The aim of the study was to obtain alkaline earth metals nitrates coordination compounds with hexamethylenetetramine in solid state. Three compounds with nitrate salts  $M(NO_3)_2$  (where M = Mg, Ca, Sr) and hmta were synthesized and characterized. The formulae of these complex compound are:  $[Mg(H_2O)_6]^{2+} \cdot 2hmta \cdot 2NO_3^- \cdot 4H_2O$ ,  $[Ca(H_2O)_6(NO_3)_4] \cdot 2hmta$  and  $[Sr(H_2O)_8(NO_3)_4] \cdot 2hmta$ . The structures of these complexes were determined and their characteristics were investigated. This study shows possibility of differencing the both composition and properties of chemically and physically similar salts *via* N-donor ligand.

- 1. L. Rodríguez-Santiago, M. Sodupe, V. Branchadell, Phys. Chem. A, 102, (1998) 630.
- 2. Ch. Pulla Rao, A. Muralilkrishna Rao, C.N.R. Rao, Inorg. Chem., 23, (1984) 2080.
- 3. M. Neykov, T. van Almsickb, G. Dimitrov, Z. Anorg. Allg. Chem., 632, (2006) 1554.
- 4. P.G. Daniele, C. Foti, A. Gianguzza, E. Prenesti, S. Sammartano, *Coord. Chem. Rev*, **252**, (2008) 1093.
- 5. L. Mazzarella, A.L. Kovacs, P. De Santis, A.M. Liquori, Acta Cryst,, 65, (1967) 22.

## **CRYSTAL STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIS OF TRINUCLEAR ZINC COORDINATION COMPOUND**

#### Bartłomiej Lewiński, Tomasz Sierański, Rafał Kruszyński

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

Zinc is an important base metal required for various applications in metallurgical, chemical and textile industries. It is mainly recovered from primary sulfide concentrates. A part of zinc is also recovered from different secondary resources: zinc ash, zinc dross, flue dusts of electric arc furnace and brass smelting, automobile shredder scrap, rayon industry sludge etc. which contain different level of impurities depending on their sources. The material could be used to recover metal or it may be disposed off. But, the disposal of such materials is now becoming expensive because of increasingly stringent environmental protection regulations. Furthermore, due to chemical nature, these dust particles are classified as hazardous waste [1].



Phenanthroline (phen) or phenanthroline-based ligands metal complexes have been actively studied during past decades due to their catalytic, redox, photochemical and photophysical properties [2] and, more recently due to serving as building units for the construction of efficient luminescent materials and photoswitchable molecular devices [3]. In the last two decades, functionalized phen derivatives have been studied by chemists as species serving for molecular recognition and sensing [4], DNA/RNA binding/cleavage [5] and in molecular self-assembling. Many uncommon molecular architectures such as catenanes, rotaxanes and knots was obtained on the basis of coordinating properties of phen [6]. The thermal decomposition of the investigated complex compound is a gradual process. According to TG and DTG curves compound  $[Zn_3(C_4O_7O_2)_6(phen)_2]$  decomposes in 3 steps. On the first stage, the complex losses two butyrate molecules at about 105°C, then at temperature of 360°C the second step starts, in which other two butyrate molecules are decomposed. After this two steps the compound contains only two anions, which are eliminated with two phen molecules at about 405°C. At 720°C process of decomposition ends and finally zinc oxide is obtained.

The title compound is made up of three Zn cations, two phen molecules and six butyrate (but) anions. Only two of zinc(II) atoms, terminal ones, are chelated by a phen molecule, central zinc atom is bound only with butyrates ions (through their carboxylate oxygen atoms) and its coordination number is four. Terminal zinc atoms are equivalent, and they are chelated by one phen and one butytate anion. The coordination environment of these atoms is completed by two oxygen atoms from two bridging anions. Thus, two terminal Zn atoms are six coordinated.

- [1] M.K. Jha et al., Res., Cons. and Rec, 33 (2001) 1–22.
- [2] A. Lavie-Cambot, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D.M. Bassani, N.D. McClenaghan, Coord. Chem. Rev. 252 (2008) 2572.
- [3] G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1690.
- [4] H. Sugihara, K. Hiratani, Coord. Chem. Rev. 148 (1996) 285.
- [5] K.E. Erkkila, D.T. Odom, J.K. Barton, Chem. Rev. 99 (1999) 2777.
- [6] J.-P. Sauvage, C.O. Dietrich-Buchecker, Molecular Catenanes. Rotaxanes and Knots. A Journey through the Wolrls of Molecular Topology, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.

## HEXAMETHYLENETETRAMINE COORDINATION COMPOUND CONTAINING ZINC SULFATE

#### Bartłomiej Lewiński, Tomasz Sierański, Rafał Kruszyński

Institude of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, Łódź

Zinc is an essential microelement, necessary for plants [1], animals [2] and microorganisms. Zinc is found in nearly 100 specific enzymes [3], serves as ions structuring agent and it is used in transcription factors and is stored and transferred in metallothioneins. Excessive absorption of zinc suppresses copper and iron absorption. The relatively excess of free zinc ion in solution is highly toxic to plants, invertebrates, and even vertebrate fish[4].

Hexamethylenetetramine (hmta) is used in pharmaceutical and in chemical industries as an intermediate material [5]. Since the discovery of hmta, over a century



ago, an enormous number of its salts, molecular adducts and coordination complexes have been reported in the literature [6]. The hmta acting as ligand is universally used for the construction of supramolecular arrays because of its up to tetradentate coordination character and various possible coordination modes using from one to four nitrogen atoms[7].

The title compound

contains two Zn cations, two hmta molecules, two sulphate anions and twelve water molecules. The one Zn centre has a distorted octahedral coordination geometry, is bonded to two N atoms from two hmta molecules and four water O atoms. The second Zn centre is bonded with six O atoms of six water molecules. Quite similar coordination mode was find in another compound containing cadmium[8]. The asymmetric unit contains half of both cations in duplicate. The compound was studied by TG-DTA measurements.

- [1] Broadley, M. R., White, P. J., Hammond, J. P., Zelko, I., Lux A., New Phytol., 173, 677, (2007).
- [2] Prasad A. S., Mol. Med. 14, 5, (2008).
- [3] Institute of Medicine (U.S.). Panel on Micronutrients, DRI Washington, D.C.: National Academy Press, 443, (2001).
- [4] Fosmire, G. J., Am. J. Clin. Nutr., 51, 225, (1990).
- [5] Alamdari A., Tabkhi F., Chem. Eng. Process., 43, 803, (2004).
- [6] Altpeter, J.. Das Hexamethylentetramin und seine Verwendung, Verlag Knapp., 22, (1931).
- [7] Svensson P.H., Bengtsson-kloo L.A., Acta Crystallogr., Sect. C, 51, 2289, (1995).
- [8] Zhou H., Li M., Shi S., Acta Cryst., Sect. C, 61, m2749, (2005).

## NOVEL ZINC COMPLEX COMPOUND WITH 1,10 – PHENANTHROLINE. STRUCTURE AND PROPERTIES OF ZnBr<sub>2</sub>(phen)<sub>2</sub>

#### Bartłomiej Lewiński, Tomasz Sierański, Rafał Kruszyński

#### Institude of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, Łódź

Zinc is an essential element for humans and is homeostatically regulated in the body. It has an important role in protein synthesis and it is also a co-factor for many enzymes regulating cell growth and hormone levels, including regulation of gene transcription and growth factor metabolism. Zinc plays an important role in the formation and metabolism of mineralized tissues [1]. Skeletal muscle accounts for approximately 60% of the total body zinc content, and bone, with a zinc concentration of 100-200 mg/g, for approximately 30%[2]. The food sources rich in zinc are usually also rich in protein. Meat, poultry, dairy products, shellfish and whole-grain products are good sources of zinc [3]. Children have small zinc stores, and during rapid growth insufficient zinc intake may result in reduced growth rate in otherwise healthy children [4]. In more severe cases, such symptoms as loss of appetite, poor skeletal development, skin changes, reduced wound healing and immune abnormalities develop [5]. Reports of toxic effects following ingestion of zinc are few, although copper deficiency and impaired immune response have been reported [6]. The mean zinc and lead concentrations correlate with the degree of urbanization and industrialization [7,8].



1,10-Phenanthroline (phen) is a classic chelating bidentate ligand for transition metal ions that has played an important role in the development of coordination chemistry [9] and still continues to be of considerable interest as versatile starting material for organic, inorganic and supramolecular chemistry. Phen is a rigid planar, hydrophobic, electron-poor heteroaromatic system whose nitrogen atoms are placed to act cooperatively in cation binding. These structural features determine its coordination ability toward metal ions. The phen ligand behaves as a weak base in aqueous solution, its basicity is remarkably lower than aliphatic diamines, such as ethylenediamine [10]. Phen displays noticeable coordination ability for transition metal cations. In fact, the complexes with phen exhibit a larger entropic contribution to complex stabilization, mainly due to the hydrophobic nature of phen and to the consequent larger desolvation of metal cations upon complex formation. At the same time, the poorer s-donor ability of the heteroaromatic nitrogen atoms is compensated by the ability of phen to behave as p-acceptor [11,12]. In consequence, the complexes [M(phen)<sub>x</sub>]<sup>2+</sup> in aqueous solution are generally stabilized by a favorable enthalpic contribution, accounting for the formation of a couple of strong coordination bonds [13].

The thermal decomposition of the investigated complex compound is a gradual process. According to TG and DTG curves, compound  $[ZnBr_2(phen)_2]$  decomposes in 2 steps. First, the compound  $[ZnBr_2(phen)_2]$  losses one phenanthroline molecule. This decomposition starts at about 105°C. After this stage, the complex compound is stable up to about 440°C. At this temperature the next phenanthroline begins to decompose and remaining zinc bromide starts to sublimate. This stage ends at temperature of about 830°C. Probably, the second stage consists of two steps overlapping in the TG and DTG curves.

- [1] Brandao-Neto J, Stefan V, Mendonca BB, Bloise W, Castro AVB.. Nutr . Res., 15 (1995), 335
- [2] World Health Organization. Trace elements in human nutrition and health. Geneva: WHO, 1996.
- [3] Moser-Veillon PB., J. Am. Diet. Assoc., 90 (1990), 1093.
- [4] Michaelsen KF, Samuelson G, Graham TW, Lonnerdal B., Acta. Paediatr., 83 (1994), 1115.
- [5] Prasad AS., J. Am. Coll. Nutr., 15 (1996), 113.
- [6] Prasad AS., Scand. J. Work. Environ. Health., 19 (1993), 134.
- [7] Fosse G, Justesen N-PB., Arch. Environ. Health., 33(1978), 166.
- [8] Fosse G, Justesen N-PB., Int. J. Environ. Stud., 13 (1978), 166.
- [9] P.G. Sammes, G. Yahioglu, Chem. Soc. Rev., 23 (1994) 327.
- [10] P. Paoletti, Pure Appl. Chem., 56 (1984) 491.
- [11]G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, 46 (1963) 2397.
- [12]G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, 46 (1963) 2813.
- [13] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. Von Zelewsky, Coord. Chem. Rev. 84 (1988) 85.

# UTILIZING OF THE ISOBUTYRATE TO CONSTRUCT MULTINUCLEAR COMPOUNDS. THE CASE OF THE $Cd_2C_{40}O_8H_{44}N_2$

#### Bartłomiej Lewiński, Tomasz Sierański, Rafał Kruszyński

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

Cadmium occurs at naturally high abundance in zinc and lead ores and in phosphate fertilizers [1]. High concentrations of cadmium were also found in some sewage sludge [2]. Agricultural uses of phosphate fertilizers and sewage sludge, as well as industrial uses of cadmium have been identified as a major purpose of widespread dispersion of the metal at trace levels into the environment and human foodstuffs. Other causes of cadmium scattering are enhanced natural release and bioaccumulation taking place in certain plants, mammals and filter feeder organisms such as crustaceans and molluscs.

In comparison to lead and mercury the cadmium in soils is more mobile and readily absorbed and incorporated into plant tissues [3]. Plants are known to tolerate



cadmium well and, as a result of this low toxicity, in plants cadmium occurs at higher concentrations than those causing toxicity in human and animals. Adverse effects of cadmium entering the food chain of some wild animals have recently been reported. Classic symptoms of cadmium toxicity were found female white-tailed in ptarmigan that feed mainly on willows. The willow has a greater ability to concentrate cadmium from soils compared with other plant species of the

same areas [4]. High levels of cadmium were found in liver and kidney samples of moose (another animal specie known to normally eat large quantities of willows [5]). Levels of cadmium accumulation in human liver and kidney samples from the non-occupationally exposed populations were reviewed in an attempt to derive estimates of dietary exposure levels [6]. Evidence for increased levels of cadmium in human foodstuffs and human exposure was revealed from studies involving analysis of the levels of cadmium accumulation in human kidney samples from subjects who had not been exposed to cadmium in the workplace. Such evidence is often obscure when traditional methods of estimates of national dietary intake were used because as with most contaminants that reach foods through unpredictable processes, the distribution of cadmium in foods was severely skewed. Further complication in estimates of dietary

intake using the traditional methods together with the metal residue data is a large variation in gastrointestinal absorption rates for cadmium in foods among individuals and among food items [7].

1,10-Phenanthroline (phen) is the source of an important class of chelating agents. A consequence of the planar nature of 1,10-phenanthroline it has ability to acts as a DNA intercalating agent [8]. Some metal complexes containing 1,10-phenanthroline are also known to bind to DNA by an intercalative mode [9]. At the same time, several metal complexes with 1,10-phenanthroline and natural products incorporating this heterocyclic nucleus possess interesting anticancer properties [10]. Thus the coordination properties of cadmium toward phen was studied.

The thermal decomposition of the investigated complex compound is a gradual process. According to TG and DTG curves  $[Cd(C_4H_7O_2)_2(phen)]_2$  decomposes in 3 steps. In first stage, starting at 260°C, the complex losses two isobutyrate ions. The resulting compound is stable up to 340°C and next, the another two isobutyrate ions begin to decompose and compound containing only phen and cadmium oxide is formed. The creation of complex metal oxide is completed at about 400°C. Finally, the  $[Cd_2O(phen)_2]$  is slowly transferred to CdO. This process ends at about 660°C.

The title dinuclear compound is made from two Cd cations, two phen molecules and four isobutyrate (*i*-but) anions. Each cadmium(II) atom is chelated by a phen molecule (through both nitrogen atoms), and by two isobutyrate ions (through their carboxylate oxygen atoms). The coordination is completed by bridging oxygen atom of third isobutyrate ion. Thus two isobutyrate anions acts as a chelating ones and two as a chelating-bridging ones. The similar compound with the same coordination number 7 but with other anion is known [6].

- [1] Garrett, R.G., vol. 6. JA John Libbey Eurotext, Paris (2000) 508.
- [2] Resource Sciences, Bureau of Resource Sciences, Canberra, Australia (1997).
- [3] Singh, B.R., McLaughlin, M.J., vol. 85. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1999) 257.
- [4] Crock, J.G., Larison, J.R., Gough, L.P., vol. 6. JA John Libbey Eurotext, Paris, (2000) 1779.
- [5] Kim, C., Chan, H.M., Receveur, O., Canada. Food Addit. Contam. 15 (1998) 307.
- [6] Scheuhammer, A.M., Toxicol. Appl. Pharmacol., 95 (1988) 153.
- [7] Satarug, S., Haswell-Elkins, M.R., Moore, M.R., Br. J. Nutr., 84 (2000) 791.
- [8] D.S. Gill, in: M.P. Hacker, E.B. Douple, Plat. Coord. Comp. in Can. Chemo., Boston, (1984) 267.
- [9] A. Pasini, F. Zunino, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26 (1987) 615.
- [10] H. Sakurai, H. Tamura, K. Okatani, Biochem. Biopys. Res. Commun. 206 (1995) 133.

## PRZEJŚCIE SPINOWE W 2D SIECI KOORDYNACYJNEJ Fe(II) OPARTEJ NA BITOPOWYM UKŁADZIE LIGANDOWYM

#### Agata Białońska, Robert Bronisz, Miłosz Siczek

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

Przejścia spinowe HS $\Rightarrow$ LS cechuje różnorodność przebiegów zależności  $\gamma(T)$  (gdzie  $\gamma$  – ułamek molowy formy wysokospinowej). Wśród nich szczególnie zainteresowanie budzą przejścia stopniowe. Zwykle przyczyną wystąpienia przejścia dwustopniowego jest obecność w sieci kryształu dwóch niezależnych krystalograficznie jonów np. żelaza(II). W takim przypadku drobne różnice strukturalne w najbliższym otoczeniu jonu metalu powodują, że każdy z nich zmienia stan spinowy w nieco innej temperaturze. Dwustopniowe przejścia spinowe moga zachodzić także w kompleksach, w których w fazie wysokospinowej istnieje w sieci kryształu tylko jeden krystalograficznie niezależny jon metalu. Mogą one wystąpić zarówno w monomerach jak i sieciach koordynacyjnych, w których odpowiednio, oddziaływania międzycząsteczkowe bądź układ wiazań kowalencyjnych szkieletu polimerycznego umożliwia rozprzestrzenianie się zaburzenia strukturalnego na cała sieć kryształu. Takie oddziaływania dalekiego zasiegu moga w efekcie prowadzić do powstania superstruktur o większej liczbie niezależnych krystalograficznie centrów spin crossover. Dla odmiany w układach dimerycznych zmiana stanu spinowego jednego z jonów metalu wywołuje zwykle takie zmiany strukturalne w sąsiedztwie drugiego centrum, że pociąga to za sobą zróżnicowanie ich właściwości, prowadzące w efekcie do przejść dwustopniowych lub niekompletnych.

W ramach prowadzonych przez nas badań stwierdziliśmy, że obok monodentnie koordynujących 1-podstawionych tetrazoli także ich 2-podstawione regioizomery oraz 1-podstawione-1,2,3-triazole tworzą z Fe(II) układy spin crossover. Zastosowanie bidentnych ligandów zawierających wyżej wymienione azole jako grupy donorowe pozwoliło otrzymać 1D, 2D i 3D polimeryczne układy SCO. Biorąc pod uwagę, że wymiana grupy donorowej prowadzi nie tylko do zmiany właściwości donorowych liganda lecz zwykle także do powstania odmiennych strukturalnie produktów, rozszerzyliśmy nasze badania na bitopowe układy ligandowe zawierające 1- i 2-podstawione tetrazole oraz 1-podstawione-1,2,3-triazole jako grupy donorowe [1].



ptrtz

W reakcji **ptrtz** z  $Fe(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  otrzymaliśmy 2D polimer koordynacyjny wykazujący dwustopniowe przejście spinowe. Podczas chłodzenia próbki, obserwowane w pierwszym etapie przejście HS $\rightarrow$ LS jest stosunkowo łagodne, a przemianie ulega jedynie 1/3 jonów Fe(II) (faza przejściowa). W drugim etapie zachodzi bardzo ostre przejście, któremu towarzyszy efekt histerezy. Na posterze zostaną przedstawione struktury faz: wysokospinowej, przejściowej oraz niskospinowej.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr 2493/B/H03/2008/34.

#### Literatura

[1] Białonska A.; Bronisz, R. Tetrahedron 2008, 64, 9771-9779

## PRZEJŚCIE SPINOWE HS≒LS W 1D SIECI KOORDYNACYJNEJ ROZPIĘTEJ NA RDZENIACH Fe<sup>II</sup>(pirazyna)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>

### Agata Białońska, Robert Bronisz, Kamila Darowska, Krzysztof Drabent, Miłosz Siczek, Marek Weselski

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

Zjawisko spin crossover (SCO) wykazują oktaedryczne kompleksy jonów metali o konfiguracji elektronowej  $3d^4-3d^7$  i jest ono nierozerwalnie związane z siłą pola wytwarzaną przez skoordynowane cząsteczki liganda. Szczególne zainteresowanie budzą kompleksy żelaza(II) ze względu na często występujące w nich ostre przejścia spinowe  $HS(^{5}T_{2}) \rightrightarrows LS(^{1}A_{1})$  wraz z towarzyszącą im pętlą histerezy. Zjawisko SCO może być wywołane przez zmianę temperatury, poprzez przyłożenia ciśnienia lub w wyniku naświetlenia próbki. Związki takie są brane pod uwagę jako potencjalne materiały na przełączniki molekularne, pamięci masowe, wyświetlacze graficzne lub inteligentne materiały kontrastowe w diagnostyce medycznej. W ostatnich latach szczególna uwage zwrócono na polimeryczne układy SCO Fe(II), w których centra metaliczne mostkowane są za pomocą anionów cyjanometalatów takich jak np.  $Pt(CN)_4^{2-}$ . Znane są również układy SCO, w których rolę ligandów mostkujących pełnią aniony polinitryli. W odróżnieniu od obu wyżej wymienionych typów cząsteczek mostkujących, układy spin crossover zawierające w sferze koordynacyjnej obojętne cząsteczki nitryli są bardzo rzadkie. Ostatnio pokazaliśmy, że 2-podstawione tetrazole tworzą układy SCO, w których jony żelaza(II) są skoordynowane z sześcioma pierścieniami tetrazolowymi lub zawierają rdzenie typu Fe(tetrazol-2-yl)<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>. Wspólna cecha poznanych dotąd układów SCO opartych zarówno na 2-podstawionych tetrazolach jak i ligandach z pierścieniami pirydynowymi jako grupami donorowymi jest liczba skoordynowanych cząsteczek cyjanku organicznego, która nie przekracza dwóch.

Pirazyna w zdecydowanej większości związków kompleksowych pełni rolę liganda mostkującego. Mostkowanie to prowadzi do powstania 1D i 2D sieci koordynacyjnych. Prezentowany w komunikacie kompleks [Fe(pirazyna)(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>] (ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> jest 1D polimerem koordynacyjnym, w którym cząsteczki pirazyny są skoordynowane aksjalnie, a pozostałe miejsca koordynacyjne zajmują cztery cząsteczki acetonitrylu. W zakresie temperatur 300-170K wartość  $\chi_M$ T jest równa 3.4 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> i jest charakterystyczna dla wysokospinowych kompleksów Fe(II). Obniżanie temperatury poniżej 170K pociąga za sobą spadek  $\chi_M$ T, który osiąga wartość 0.13 cm<sup>3</sup>Kmol<sup>-1</sup> w temperaturze 50K. Analiza zależności  $\chi_M$ T(T) wskazuje na istnienie dwóch punktów przegięcia występujących przy temperaturach 127 ( $\gamma_{HS} \approx 0.50$ ) i 102K ( $\gamma_{HS} \approx 0.75$ ). Oznacza to, że przejście może zachodzić w trzech etapach, w których kolejno stan spinowy zmienia 50, 25 i 25% centrów SCO. Na posterze zostaną przedstawione struktury krystaliczne faz wysoko- i niskospinowej oraz wyniki badań podatności magnetycznej i widm Moessbauera.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr 2493/B/H03/2008/34.

## HIGH-PRESSURE STRUCTURES OF 1,4-DIAZABICYCLO[2.2.2]OCTANE (DABCO) COMPLEXES WITH HYDROBROMIC ACID

#### Michał Andrzejewski, Andrzej Katrusiak, Anna Olejniczak,

Adam Mickiewicz University, Departament of Materials Chemistry, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland.

Along with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane hydroiodide (dabcoHI), dabcoHBr is the only known organic and anisotropic relaxor [1]. Relaxors are dielectrics exhibiting giant dielectric response. Their electric-permittivity magnitude is of several thousands. Relaxors are coveted by electronic industry for designing miniature capacitors and also for constructing huge capacitors for sharing electricity. Two polymorphs of dabcoHBr were described so far. The first is hexagonal dabcoHBr crystallized at ambient conditions from aqueous solution [2]. It is built of dabco cations NH<sup>+</sup>…N bonded into linear chains extending along [001] and Br<sup>-</sup> anions located close to the NH<sup>+</sup>…N bonds.

It was remarkable that the protons were disordered in the ambient conditions in this structure. Budzianowski & Katrusiak [3] revealed, that the chain aggregates break at about 0.4 GPa and NH<sup>+</sup>...Br<sup>-</sup> ionic pairs are formed. This transformation anihilate the relaxor behavior [4]. Most recently it was found, that the formation of NH<sup>+</sup>...N bonded dabcoH<sup>+</sup> chains is not a sufficient condition for the relaxor behavior [5]. Therefore further studies of dabcoHBr and also dabco dihydrobromide (dabco2HBr) have been undertaken to provide new experimental information necessary for understanding the structural origin of relaxor behavior.

There are three known polymorphs of dabcoHBr [3]. The first one is high-temperature

phase not determined yet. The second phase with symmetry P6m2 - revealing ferroelectric properties. The phase III – high-pressure – orthorhombic,  $Cmc2_1$ . New structures of dabcoHBr were not discovered. High-pressure synthesis of dabcoCH<sub>3</sub>Br was performed and structures of its co-crystals with methanol at 1.2 and 1.7 GPa were determined. The compound crystallites as a solvate, with two methanol molecules dabcoCH<sub>3</sub>Br·2MeOH, monoclinic space group P2<sub>1</sub>/m. DabcoCH<sub>3</sub>Br·2MeOH is partly isostructural with dabcoCH<sub>3</sub>I·2MeOH, however the hydrogen bonding involving the nitrogen bond are different in these two compounds. Structures of three high-pressure dabco2HBr·H<sub>2</sub>O polymorphs were determined. The phase I is stable between 0.001 GPa and 0.48 GPa, phase II between 0.48 GPa and 0.78 GPa and phase III above 0.78 GPa; their symmetry are: (I) space group Cmc2<sub>1</sub>; (II) P2<sub>1</sub>; (III) Pmmn.

- [1] Katrusiak A., Szafrański M. (2008), Giant dielectric anisotropy and relaxor ferroelectricity induced by proton transfers in NH<sup>+</sup>...N-bonded supramolecular aggregates, J. Phys. Chem. B, 112, 6779-6787.
- [2] Katrusiak A., Ratajczak-Sitarz M., Grech E. (1999), Stereochemistry and transformations of NH<sup>+</sup>…N hydrogen bonds. Part II. Proton stability in the monosalts of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, <u>J. Mol. Struct</u>. 474, 135-141.
- [3] Szafrański M. (2009), Bias-field and pressure effects on the one-dimensional dielectric response in NH<sup>+</sup>…N hydrogen-bonded 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane hydrobromide crystal, <u>J. Phys. Chem. B</u>, 113, 9479-9488.
- [4] Budzanowski A., Katrusiak A. (2006), Pressure tuning between NH<sup>+</sup>...N hydrogen-bonded ice analogue and NH<sup>+</sup>...Br<sup>-</sup> polar dabcoHBr complexes. J. Phys. Chem. B *110*, 9755-9758.
- [5] Olejniczak A., Katrusiak A., Szafrański M., (2010), in press.

## SELF-ASSEMBLY OF TETRA-*p*-2-OXOOCTANOYLCALIX[4]ARENE

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

The carbonyl group at  $\alpha$ -position provides access to the cavity in acyl calix[4]arenes. It fixes the position of the two first carbon atoms in the plane of the phenyl ring and effectively expands the cavity. Depending on the size and polarity of guests, as well as on the crystallization conditions, three general types of inclusion complex structures can be distinguished: open-container (head-to-tail), nanocapsular (tail-to-tail) and partially self-included (interdigitated) [1]. It was found that tetra-p-2-oxooctanoylcalix[4]arene forms inverse-micelle-like self-assembling in solid state (Fig. 1). Location of the carbonyl group at  $\beta$ -position provides the micelle stabilisation due to C–H…O hydrogen bonds formation.



Figure 1. tetra-*p*-2-Oxooctanoylcalix[4]arene molecule (a) and inverted micelle (b).

#### Reference

[1] M. Pojarova, G. S. Ananchenko, K. A. Udachin, F. Perret, A. W. Coleman, J. A. Ripmeester, *New J. Chem.*, **31** (2007) 871-878.

## PRELIMINARY STUDIES OF PHASE COMPOSITION OF VARIOUS ENVIRONMENTAL AND BIOLOGICAL SAMPLES COLLECTED FROM AREAS WITH DIFFERENT POLUTTION SOURCE USING XRD TECHNIQUE

#### Joanna Bojarska, Aleksandra Pawlaczyk, Małgorzata I. Szynkowska

Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź

Phosphogypum is an industrial by-product, which is formed in addition, during the production of dihydrate wet phosphoric acid. In this process phosphate rocks of marine sedimentary origin are treated with sulphuric acid. Approximately on every mass unit of phosphoric acid even up to 5 units of phosphogypsum are created. These large amounts of phosphogypsum in this reaction being produced cause huge problems connected with its storage or possible utilization. In general waste is moved to nearby storage areas commonly called gyp-stacks. The composition of phosphogypsum is dominated mainly by calcium sulphate dehydrate (95-98%). Besides gypsum it also contains elevated levels of impurities coming from phosphate rock used in the phosphoric acid industry. Their composition and quantity depends not only on the nature and source of rock used, but also on the differences in process plant operation and the age of phosphogypsum. Phosphogypsum is universaly contaminated with the impurities of P2O5 as monocalcium phosphate, dicalcium phosphate and tricalcium phosphate, fluoride as sodium fluoride, sodium silicofluoride or calcium fluoride, organic matter and a small quantity of soluble alkalies. However, relatively high levels of F, certain trace elements considered toxic (As, Al, Cd, Pb and Hg) and radionuclides have been identified as the potential environmental concerns. Due to long presence in the environment, stockpiled phosphogypsum with its impurities can redistribute over large areas causing their increase content in various elements of our environment and in consequence in plants and subsequent transfer to the human food chain. Therefore, more detailed studies are needed to understand the process of dusting in order to assess environmental impacts on the environment and human health [1-3].

The investigated material consists of samples of fly ash, soil and mosses and lichens collected form Łódź region, which is recognized as the area with on of the highest air pollution in Poland. Three big power plants and several smaller factories with insufficient fly ash removal systems release particulates from the coal-burning processes and other processes [4]. Other studied area is rural Wiślinka/near Gdańsk, were phosphogypsum dump is located. From this sampling site soil and phosphogypsum were collected. In order to obtain information about the possible influence of dusting from phosphate waste disposal site moss and lichen samples from Wiślinka were studied as well. Biological samples from Łódź region and Wiślina area were compared with those collected from relatively clean area such as Łagiewniki Forest.

This study was undertaken to check if XRD technique can be successfully applied in environmental monitoring studies concerning usage of biological material. The other objective of this study was to examine the relationship between the composition of material treated as potential origin of pollution (fly ash, soil, phosphogypsum) and the composition of biological indicator. The aim of that work was also focused on obtaining a comprehensive information on: the differences in composition of samples collected from areas with various source of pollution and process of a long-distance transportation of particles carried by wind. The data were collected using polycrystalline diffractometer X`PERT PRO MPD equipped with copper tube. The phase identification was performed by using HighScore Plus software [5] and database PDF-2 (The Powder Diffraction File) [6].

Our studies indicate diversified composition of crystalline phases in analyzed preparations. Obtained results generally confirmed the connection in constitution of samples taken from the same sampling sites. Moreover material coming form two contaminated places depicted huge dissimilates.

The detailed phase identification will be discussed.

- [1] M. Singh, Cement and Concrete Research, 33 (2003) 1363.
- [2] A.J.G. Santos, B.P. Mazzilli, D.I.T. Fávaro, P.S.C. Silva, *Journal of Environmental Radioactivity*, 87 (2006) 52.
- [3] P.M. Rutherford, M.J. Dudas, J.M. Arocena, The Science of the Total Environment, 180 (1996) 201.
- [4] H. Bem, M. Gallorini, E. Rizzio, M. Krzemińska, Environment International, 29 (2003) 423.
- [5] www.panalytical.com
- [6] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, http://www.icdd.com

## CHARAKTERYSTYKA BIMETALICZNYCH KATALIZATORÓW Ag, Au-Cu / NOŚNIK (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CrAl<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, FeAlO<sub>3</sub>) DO SYNTEZY METANOLU PRZY POMOCY METOD: XRD, SEM-EDS, TPR, BET

#### J. Bojarska, T. P. Maniecki, P. Mierczyński

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

Metanol jest jednym z najistotniejszych produktów wielko tonażowego przemysłu chemicznego. Znajduje on zastosowanie jako rozpuszczalnik i półprodukt do wielu syntez chemicznych.

Proces otrzymywania metanolu prowadzony jest z wykorzystaniem mieszaniny  $CO/H_2$  z niewielkim dodatkiem  $CO_2$ , co ma za zadanie poprawić wydajność procesu. Na skalę przemysłową metanol otrzymuje się na katalizatorach miedziowo-cynkowych bądź chromowych.

Zasadniczym celem tej pracy było określenie wpływu dodatku Au bądź Ag na wielkość rozmiaru krystalitów Cu w katalizatorach syntezy metanolu typu Ag, Au-Cu/ nośnik (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CrAl<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, FeAlO<sub>3</sub>) i korelacja pomiędzy właściwościami fizykochemicznymi takich katalizatorów.

Tlenki binarne otrzymane były metodą współstrącania mieszanin wodorotlenków glinu, chromu, cynku i żelaza z wykorzystaniem amoniaku jako czynnika strącającego. Mieszaniny wodorotlenków zostały poddane procesowi suszenia w temperaturze  $100^{\circ}$ C a następnie kalcynacji w powietrzu w temperaturze  $400^{\circ}$ C. Na tak przygotowane tlenki binarne nanoszono miedź, złoto i srebro metodą koimpregnacji. Otrzymane w ten sposób katalizatory zostały kalcynowane w powietrzu w temperaturze  $400^{\circ}$ C, a następnie poddane procesowi redukcji w mieszaninie 5%H<sub>2</sub> - 95 % Ar w 300°C przez 2 godziny.

Do badań wykorzystano dyfraktometr rentgenowski X`PERT PRO MPD firmy Panalytical z lampą miedziową. Do pomiarów preparatów zawierających związki żelaza zastosowano monochromator. Pomiary wykonano w zakresie kątów 2Θ od 10 do 90°.

Katalizatory te również były charakteryzowane z wykorzystaniem technik TPR, TPO, BET, SEM-EDS. Aktywność katalityczna była badana w reaktorze wysokociśnieniowym (65%H<sub>2</sub>-30%CO-5%CO<sub>2</sub>, v<sub>obj.</sub>=100cm<sup>3</sup>/min, p=40 bar T=260°C) z chromatograficzną analizą produktów.

Analiza składu fazowego wykazała, że w przypadku tlenku otrzymanego z mieszaniny wodorotlenków glinu i cynku następuje tworzenie struktury spinelowej (ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). W przypadku układu Fe-Al zaobserwowano tworzenie się faz odpowiednich monotlenków (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) oraz niewielkich ilości tlenku binarnego FeAlO<sub>3</sub>. Dla układu Cr-Al obserwuje się tworzenie faz tlenku chromu (III) oraz tlenku glinu. Nie wyklucza się również obecności niewielkich ilości tlenku binarnego typu Cr<sub>x</sub>Al<sub>(1-x)</sub>O<sub>3</sub>. Analiza składu fazowego kalcynowanych katalizatorów wykazała obecność dodatkowo faz CuO, Cu<sub>2</sub>O, Au.

Redukcja tlenkowych form katalizatorów prowadzi do redukcji tlenku miedzi jak również stopowania się jej ze złotem lub srebrem. Tworzenie się stopu zostało potwierdzone również techniką SEM-EDS. Analiza pierwiastkowa powierzchni wykazała obecność Au bądź Ag na fragmentach powierzchni katalizatora bogatych w Cu.

średnia Dodatkowo wyznaczono wielkość rozmiarów krystalitów Cu. wykorzystując równanie Scherrera. Uzyskane wyniki ukazały wyraźną zależność wielkości krystalitów od procentowej zawartości metali. Rezultaty wskazują na zmniejszanie się średniego rozmiaru krystalitów Cu po wprowadzeniu dodatku Au badź Ag. Efekt ten widoczny jest bez względu na rodzaj nośnika jak również ilość wprowadzanej Cu. Dodatkowo stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości promotora nastepuje zmniejszenie się średniego rozmiaru krystalitów Cu. Wydaje się że fakt ten można tłumaczyć tworzeniem się centrów nukleacyjnych na krystalitach Ag i Au (których tlenki redukują się znacznie łatwiej od CuO), na których może następować krystalizacja Cu.

Testy katalityczne wykazały wyraźną zależność aktywności katalizatorów od rodzaju nośnika, ilości wprowadzonej miedzi jak również obecności promotorów.

Najbardziej efektywne okazały się katalizatory oparte na spinelu Al-Zn i tlenku glinowo-chromowym. Użycie tlenku żelazowo-glinowego jako nośnika katalizatora prowadziło do znacznego pogorszenia selektywności (głównym produktem był metan). Optymalna zawartość miedzi wynosiła 20%, katalizatory zarówno o niższej jak i wyższej zawartości miedzi były znacznie mniej aktywne. Fakt ten wiązać należy z dużym rozmiarem krystalitów miedzi w przypadku katalizatorów o zawartości miedzi 60%, bądź niedostateczną ilością centrów aktywnych w przypadku katalizatorów zawierających 5%Cu. Wprowadzenie złota bądź srebra nie powodowało drastycznych zmian aktywności katalizatorów ale znacząco podnosiło selektywność układów katalitycznych. Wydaje się, że poprawa selektywności związana być mogła zarówno ze zmniejszeniem się rozmiaru krystalitów metalu, wzbogaceniem ich powierzchni w złoto bądź srebro jak również stopowaniem się miedzi z metalami użytymi jako promotory i związaną z tym modyfikacją właściwości elektronowych krystalitów Cu.

## POMIARY ROZMIARÓW KRYSTALITÓW PLATYNY OSADZONEJ NA WYBRANYCH NOŚNIKACH TLENKOWYCH METODĄ XRD ORAZ CHEMISORPCJI

#### Joanna Bojarska, Jacek Rogowski, Ireneusz Kocemba

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

Pomiary wielkości krystalitów są bardzo ważne zarówno w inżynierii materiałowej jak i w katalizie. W przypadku katalizatorów rozmiary krystalitów fazy metalicznej wiążą się ściśle z jej dyspersją, która jest jednym z najważniejszych czynników określających aktywność katalizatorów.

Wielkość krystalitów utożsamia się często z wielkością ziaren, co nie w każdym przypadku jest zasadne, gdyż ziarno może składać się z kilku krystalitów mających różną orientację. Rozróżnienie tych pojęć jest szczególnie istotne, gdy dane z pomiaru otrzymane metodami dyfrakcyjnymi porównuje się z wynikami uzyskanymi innymi technikami, np.: chemisorpcyjnymi.

Celem naszych badań jest porównanie wyników prezentujących wielkości krystalitów otrzymanych metodami XRD oraz metodą chemisorpcyjną dla serii katalizatorów platynowych na różnych nośnikach. Do badań przygotowano katalizatory z zastosowaniem typowych nośników dla katalizatorów metalicznych: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>.

Katalizatory platynowe na nośnikach wzbudzają duże zainteresowanie z uwagi na ich szerokie zastosowanie. W szczególności wykazują one wysoką aktywność w reakcjach niskotemperaturowego utlenienia tlenku węgla [1]. Proces ten ma duże znaczenie m. in. w usuwaniu tlenku węgla powstającego w zamkniętych pomieszczeniach, a także w usuwaniu CO w laserach na CO<sub>2</sub>.

Obecnie najczęściej do oceny wielkości krystalitów fazy metalicznej wykorzystywane są metody dyfrakcyjne i chemisorpcyjne. Każda z tych metod posiada pewne ograniczenia. W przypadku dyfrakcji rentgenowskiej, do pomiaru wielkości krystalitów służy wiele metod, m. in.: metody aproksymacji, w których wykorzystuje się do pomiaru szerokość linii oraz metody Fouriera, opierające się na pełnej informacji o profilu refleksu [2-5]. Metody aproksymacji (np. metoda Scherrera) są częściej wykorzystywane, pomimo ich upraszczających założeń, ze względu na stosunkowo prosty tok postępowania i szybkość uzyskiwania wyników.

Metody chemisorpcyjne wymagają złożonej preparatyki próbek. Co więcej, należy dodatkowo przyjąć szereg założeń dotyczących kształtu krystalitów, stechiometrii oddziaływań adsorbatu z fazą metaliczną, co obarcza pomiar dodatkową niepewnością. Z tych powodów do oceny dyspersji katalizatorów celowym wydaje się porównanie wyników otrzymanych różnymi metodami.

Pomiary XRD wykonano przy pomocy polikrystalicznego dyfraktometru rentgenowskiego X`PERT PRO MPD firmy Panalytical, wyposażonego w X`Celerator. Wykorzystano promieniownie CuK $\alpha$  ( $\lambda$ =0,15418 nm) uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieniowania retgenowskiego na filtrze niklowym.

Pomiary chemisorpcji wykonano z zastosowaniem aparatu PEAK-4, który został skonstruowany Instytucie ChOiE PŁ [6]. Każdy preparat przed pomiarem był wygrzewany w temp. 500°C przez 30 min. w atmosferze czystego argonu, a następnie

redukowany w zakresie temperatur  $300-750^{\circ}$ C przez 30 min. w atmosferze 10% H<sub>2</sub>/Ar. W celu usunięcia chemisorbowanego wodoru każda z próbek była wygrzewana do temperatury 500°C w atmosferze argonu. Badania sorpcji H<sub>2</sub> prowadzono w temperaturze pokojowej techniką impulsową [7] dla objętości wodoru 0,01 cm<sup>3</sup>.

W komunikacie przedstawimy wyniki pomiarów i wnikliwą dyskusję dotyczącą porównania rozmiarów krystalitów uzyskanych obiema metodami.

#### Literatura

- [1] M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R .J. Behm; J. Cata.l, 171 (1997) 93.
- [2] P. Scherrer, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 26 (1918) 98.
- [3] H. P. Klug, L. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, John Wiley & Sons, New York 1974, 618-708.
- [4] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, J. Appl. Cryst. 11 (1978) 102.
- [5] G. Malmros, J. O. Thomas, J. Appl. Crystallogr. 10 (1977) 7.
- [6] I. Kocemba, Przem. Chem. 82(3) (2003) 142.
- [7] T. Paryjczak; Chromatografia gazowa w badaniach adsorbentów i katalizatorów, PWN, W-wa, 1986.

## BADANIA RENTGENOWSKIE BIMETALICZNYCH KATALIZATORÓW ŻELAZOWO-KOBALTOWYCH NANIESIONYCH NA ZrO<sub>2</sub>

## Joanna Bojarska<sup>a</sup>, Paulina Kwintal<sup>b</sup>, Wojciech K. Jóźwiak<sup>b</sup>

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź <sup>a</sup>Zespół Rentgenografii Strukturalnj i Krystalochemii <sup>b</sup>Zespół Katalizy

Synteza Fischera i Tropscha, zapoczątkowana w latach 20-tych minionego wieku, zapewniła rozwój technologii otrzymywania węglowodorów z mieszaniny gazów CO i H<sub>2</sub> [1]. W wyniku tej syntezy otrzymuje się szerokie spektrum produktów, w skład którego, oprócz olefin i parafin, wchodzą produkty ich utleniania, t.j.: alkohole, aldehydy, ketony i kwasy. Udział poszczególnych związków w produkcie zależy od warunków procesu – ciśnienia, temperatury, zależności H<sub>2</sub> do CO w gazie syntezowym, a także rodzaju i składu katalizatora. Do najczęściej stosowanych katalizatorów syntezy FT należą: katalizatory niklowe, rutenowe, żelazowe i kobaltowe. Ze względów ekonomicznych i technologicznych, w przemyśle znalazły zastosowanie jedynie katalizatory oparte na tlenkach kobaltu lub żelaza [2]. Co więcej, katalizatory bimetaliczne wykazują większą aktywność w syntezie FT [3].

Dlatego właśnie katalizatory Fe-Co stały się przedmiotem naszych badań, polegających na określeniu ich właściwości fizyko-chemicznych. Ubiegłoroczne badania XRD dotyczyły bimetalicznych katalizatorów Fe-Co naniesionych na SiO<sub>2</sub> [4]. Ujawniliśmy wtedy wyraźny wpływ metody preparatyki na skład fazowy badanych układów. Katalizatory przygotowane met. mokrej impregnacji zawierały głównie tlenki, m. in.: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Natomiast skład katalizatorów wykonanych metodą współstrącania przez osadzanie zdominowany został przez krzemiany, tj.: Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> oraz Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Niemniej jednak dalsze badania wykazały, iż układy otrzymane na nośniku SiO<sub>2</sub> w dużym stopniu ulegały spiekaniu, przez co bardzo zmniejszał się stopień dyspersji metalu na nośniku, co skutkowało zmniejszeniem aktywności katalizatorów.

Z tego powodu w roku bieżącym zajęliśmy się badaniem katalizatorów Fe-Co na innym nośniku – ZrO<sub>2</sub>, który zapobiega spiekaniu. Komercyjny ZrO<sub>2</sub> stosuje się zwykle jako dodatek ze względu na jego małą powierzchnię właściwą. Jednakże samodzielnie przygotowany ZrO<sub>2</sub> (w wyniku kalcynacji azotanu cyrkonylu w 400°C) charakteryzował się dużo większą powierzchnią (bo aż 100 m<sup>2</sup>/g, podczas gdy komercyjny miał powierzchnię rzędu kilku m<sup>2</sup>/g). Dzięki temu możliwe było zastosowanie go jako nośnika.

Na posterze przedstawimy wnikliwą dyskusję wyników badań XRD katalizatorów żelazowo-kobaltowych naniesionych na ZrO<sub>2</sub> przygotowanych metodą mokrej impregnacji, cele których stanowiły: identyfikacja składu fazowego, sprawdzenia wpływu obecności w układzie dwóch aktywnych metali na skład fazowy, a także w jaki sposób ZrO<sub>2</sub> wpływa na skład katalizatorów.

Badania XRD przeprowadzono przy pomocy wielozadaniowego dyfraktometru polikrystalicznego X`PERT PRO MPD firmy PANalytical. Zastosowano promieniowanie CuK $\alpha$  uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym.

Do analizy wykorzystano programy X'Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF2 (v. 2004) [5].

#### Literatura

- [1] H. H. Storch, N. Golumbic, R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and related syntheses*, New York: Wiley (1951).
- [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; Polish J. Chem., 83 (2010) 1837.
- [5] JCPDS PDF-2 release 2001, ICDD Newton Square, PA, USA

## NOVEL POLYMORHIC FORM OF THIMEROSAL

#### Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Andrzej Olczak, Marek L. Główka

Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź

Sodium ethylmercury thiosalicylate [(ArCO<sub>2</sub>)SHgEt]Na, commonly known as thimerosal (other names: thiomersal and merthiolate, see Scheme), is a controversial vaccine preservative with proposed links to autism in children, although the connection is being intensely debated [1-3].

A study was undertaken to explain differences in physicochemical properties of samples delivered by different sources.



Structure of thimerosal

Thimerosal was first introduced as a pharmaceutical ingredient in 1928. Other widespread applications of thimerosal, such as: cosmetics, contact lens cleaners, nose, eye and ear drops, skin test antigens, result from its antimicrobial properties [4].

Considering the fact that organomercury compounds constitute a health risk it is surprising that the structure of this molecule was so long unknown. In 2008 the first three-dimensional structure of thimerosal has been determined by J. Melnick's group [5]. We report herein the new polymorphic form of this compound. The molecular structure of sodium ethylmercury thiosalicylate has been determined by single crystal X-ray diffraction, at room temperature, by using Bruker SMART Apex II diffractometer. Suitable crystals were obtained from water by slow evaporation. The title compound (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>SHgNa) crystallizes in the monoclinic system, with space group C2/c (a=27.589 Å, b=7.778 Å, c=21.798 Å,  $\beta$ =100.83°), as compared with P2<sub>1</sub>/c (a=14.653 Å, b=25.455 Å, c=17.730 Å,  $\beta$ =103.42°) in the earlier case. Detailed discussion of the structural features concerning molecular geometry and crystal packing of these polymorphs will be presented.

- [1] M. F. Blaxill, I. Redwood, S. Bernard, Med. Hypotheses, 62 (2004) 788.
- [2] D. A. Geier, M. R. Geier, J. Toxicol. Environ. Health, Part A, 70 (2007) 837.
- [3] W. W. Thompson, C. Price, F. DeStafano, *New Eng. J. Med.*, **358** (2008) 94.
- [4] H. Ohno, R. Doi, Y. Kashima, S. Murae, T. Kizaki, Y. Hitorni, N. Nakano, M. Harada, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 73 (2004) 777.
- [5] J. G. Melnick, K. Yurkerwich, D. Bucella, W. Sattler, G. Parkin, Inorg. Chem., 47 (2008) 6421.

## COMBUSTION SYNTHESIS AND X-RAY PHASE ANALYSIS OF NANOCRYSTALLINE ZrO<sub>2</sub>

## <u>J. Bojarska</u><sup>a</sup>, I. Dobrosz-Gómez<sup>b</sup>, A. C. Duque Salazar<sup>b</sup>, M. Á. Gómez-García<sup>b</sup>, J. Fontalvo-Alzate<sup>b</sup>, J. M. Rynkowski<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź <sup>b</sup>G.I.A.N.T. Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales

In the recent years, nanocrystalline ceramics have attracted much attention due to their existing and/or potential applications in a wide variety of technological areas such as electronics, catalysis, ceramics, magnetic data storage, structural components, etc. They present unique physical, chemical, mechanical, and electrical properties, comparing to their microcrystalline counterparts. These properties usually show the gradual transition from solid-state matter to molecular structures. In the case of zirconia the unique combination of mechanical, electronic and thermodynamic properties has led to its wide applications as a structural material, solid-state electrolyte, thermal barrier coating, sensor, as well as catalyst and catalytic support [1,2]. Nanocrystalline  $ZrO_2$  is an important inorganic material due to its excellent chemical resistance, refractory character, ionic conductivity and polymorphic nature [3].

Pure  $ZrO_2$  exhibits three polymorphs that are stabilized at different temperature ranges: monoclinic (room temperature - 1170 °C), tetragonal (1170 °C - 2370 °C) and cubic (2370 - 2680 °C), which transformations occur under thermal heating [4]. The transformation of zirconia from the tetragonal to the monoclinic phase has a considerable technological importance, considering both its martensitic nature and associated volumetric expansion of 3-5 % that can provoke external tensions and finally material fracture [5,6].

Herein, we report the synthesis of the nanocrystalline  $ZrO_2$  by the combustion method, using glycine as a fuel agent. The powders were prepared using different glycine: zirconyl nitrate (Gly:ZN) molar ratios (0.5 - 2.0). Since the time of the combustion was rather short (< 1 min), to remove traces of undecomposed glycine, nitrates and their decomposition products (if any), the obtained powders were calcined in air, at 600 °C, for 3 h to obtain the chemically pure and well crystalline powder. For comparison, some samples were calcined at 800 and 1000 °C.

The present paper deals with a detailed XRD study of the different phases presented in the combustion synthesized nanocrystalline  $ZrO_2$  powders, as well as with the effect of (Gly:ZN) molar ratio and the temperature of the thermal treatment. The crystalline phases were identified by a Panalytical X-ray diffractometer (equipped with X`Celerator) with nickel-filtered CuK $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406$  Å, 40 kV, 30 mA) in the scan range  $2\theta = 5 - 90^{\circ}$ . Total analysis was performed by using HighScore Plus software. The quantitative phase analysis and calculations of  $ZrO_2$  crystallite size were made using the Rietveld method.

The strong effect of the glycine: zirconyl nitrate molar ratio on the crystallite size of  $ZrO_2$  was observed.

# A-66

The diffraction patterns of all studied samples showed peaks characteristic of two polymorphic forms of  $ZrO_2$ : monoclinic and tetragonal one. Moreover, the powders prepared using different glycine:zirconyl nitrate ratios behave in the similar way, under thermal treatment (*vide* Fig.). The relative concentration of monoclinic phase, with respect to the tetragonal one, increases with an increse in the calcination temperature of  $ZrO_2$ . On the other hand, at the same time, the relative concentration of tetragonal phase decreases. The tetragonal form of  $ZrO_2$  was found to be dominant after calcination at lower temperature, whereas the monoclinic one was the principal form after the high temperature treatment.



**Fig.** X-ray diffraction patterns of  $ZrO_2$  powders prepared using different glycine:zirconyl nitrate ratios (1:2 and 1:0.5), (the monoclinic structure 100% peak at 28°; tetragonal structure 100% peak at 30.2°).

Detailed results will be presented at the conference.

The authors thank to DIMA (Dirección de Investigaciones) de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales, for financial support.

- [1] I. Berkby, R. S. Key, Eng. Mater., 122 (1996) 527.
- [2] I. Baldychev, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Appl. Catal. A: General., 356 (2009) 225.
- [3] R. Heathcote, Zirconia, Am. Ceram. Soc. Bull., 72 (6) (1993) 123.
- [4] S. Shukla, S. Seal, J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 3395.
- [5] A.P. Oliveira, M.L. Torem, Powder Technol., 119 (2001) 181.
- [6] W.E. Lee, W.M. Rainforth, Ceramic Microsrtuctures: Property control by processing, Chapman & Hall, London, 1994, p. 317.

# A-67

## EFFECT OF Nb<sup>5+</sup> OR Li<sup>+</sup> IONS ADDITIONS ON THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>

#### Aneta Wiatrowska, Eugeniusz Zych

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

 $HfO_2$  is very intresting and widely studied matrix for scintillators and X-ray phosphors. However, doping with trivalent lanthanide ions needs additional defect(s) to be created to keep the electrical neutreality. This may be achieved by creation of vacancies of different lattice constituent or by aliovalent co-dopant, for example. Yet, any extra defects may easily distort symmetry around the dopant intentionally introduced to create required luminescence. It has been reported that the aliovalent co-dopants may also induce morphology of fabricated powders modifying a thermally-stimulated mobility of constituent ions. Consequently, such co-dopants as Li<sup>+</sup> or Nb<sup>5+</sup> have been reported to affect also luminescence efficiency [1,2]. In the past we reported on photo- and radioluminescence propereties of HfO<sub>2</sub>:Eu [3]. The aim of this paper was to determine if co-dopants, Li<sup>+</sup> or Nb<sup>5+</sup>, can modify these properties to make Eu-activated hafnia more efficient X-ray phosphor with luminescence defined by the Eu<sup>3+</sup> ions rather than other constituents fo the host.

The HfO<sub>2</sub>:Eu,(Nb or Li) powders were prepared by the Pechini technique using HfCl<sub>4</sub>, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O, NbCl<sub>5</sub> or LiCl, citric acid and ethylene glycol as starting materials. The concentrations of the activator and co-dopants were 0.5, 3 and 5 mol% with respect to Hf. Raw powder was prepared at 600 °C and was heat-treated at different temperatures in the range of 1000 – 1750 °C for 5h in air.

Figure 1 shows XRD diffractions patterns for un-doped HfO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>:Li, HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, HfO<sub>2</sub>:Eu,Li<sup>+</sup> and HfO<sub>2</sub>:Eu,Nb with different concentrations of the various



Fig.1. Variation of the X-ray powder diffraction of HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>; HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Li<sup>+</sup>; HfO<sub>2</sub>:Li<sup>+</sup>; HfO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Nb<sup>5+</sup>; HfO<sub>2</sub>:Nb<sup>5+</sup> synthesized by Pechini method. The top navy and wine lines indicate the diffractions of monoclinic and cubic HfO<sub>2</sub> according to ICSD#27313 and ICSD#53033, respectively.

dopants. All those powders were prepared at 1500 °C for 5 hours. Simulated XRD patterns for monoclinic and cubic hafnia are also included for comparison. The main phase in all powders is monoclinic. However, it is evident that Eu-doped and Eu,Li co-doped powders contain some admixture of the cubic phase, whose content increases with dopant(s) concentration. It was also found that the cubic phase is more abundant at higer themeratures of preparation. The situation changes when Eu,Nb codoping is applied. In such powders the cubic structure is practically absent at least to the detection limit of the XRD technique.



Fig.2. TEM images of HfO<sub>2</sub>:0.5%Eu<sup>3+</sup>,0.5% Li<sup>+</sup> prepared at 600 °C (a) and 1500°C (b) in air.



Fig.3. Radioluminescence of monoclinic  $HfO_2$ :Eu;  $HfO_2$ :Eu,Li and  $HfO_2$ :Eu,Nb powders prepared at 1500°C in air. The dopants contents were always 0.5%.

TEM images of the HfO<sub>2</sub>: 5% Eu, 0.5%Li powders synthesized at 600 °C and 1500 °C are presented in Fig.2a,b, respectively. The crystallites are agglomerated quite significantly. These images confirm that already at 600 °C the powder is crystalline; crystal planes are well

seen. The sizes of particles depend on annealing temperature. Powders prepared at low temperatures produce broad diffraction lines indicating small sizes of the crystallites, according to the Debye-Scherrer formula [3]. The crystallites are in the range of 20 nm and 500 nm in the samples prepared at 600 °C and 1500 °C, respectively. This is confirmed by TEMs. The Map Distribution of Elements shows evenly distributed of Nb<sup>5+</sup>, Eu<sup>3+</sup> or Li<sup>+</sup> in the hafnia. This implies that the activator and co-dopants dissolves in the hafnia host lattice and do not separate.

Fig.3 shows that Nb<sup>5+</sup> ions totally quenched the blue-green broad-band luminescence leaving only the red Eu<sup>3+</sup> emission. The drawback of Nb (V) incorporation is that the RL efficiency is reduced. The influence of Li<sup>+</sup> and Nb<sup>5+</sup> ions on structure and morphology of HfO<sub>2</sub>:Eu will be discussed together with some spectroscopic effects induced by the co-dopants.

- Jung Hyun Jeong, Kyoo Sung Shim, Hyun Kyoung Yang, Jong Seong Bae, Byung Kee Moon, Soung Soo Yi, Jung Hwan Kim, Young Soo Kim, Li-doping effect on the photoluminescence behaviors of Eu-doped Y<sub>2-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>3</sub> ceramic phosphors, *J. Lumin.* 122–123 (2007) 87-90
- [2] Hongwu Zhang, Xiaoyan Fu, Shuyun Niu, Gongquan Sun, Qin Xin, Luminescence properties of Li<sup>+</sup> doped nanosized SnO<sub>2</sub>:Eu, J. of Lumin. 115 (2005) 7–12
- [3] Aneta Wiatrowska, Eugeniusz Zych, Leszek Kepiński, Rad. Meas. 45 (2010) 493-496
## ANOMALOUS SIGNAL AS A FUNCTION OF OCCUPANCY FACTORS

#### Andrzej Olczak

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

Using matrix notation, the anomalous signal,  $\langle |\Delta|F|^2_{anom}|\rangle/\langle |F|^2\rangle$ , can be expressed in a very compact way:

$$D \equiv \left(\frac{\langle |\Delta|F|^2_{anom}|\rangle}{\langle |F|^2\rangle}\right)^2 = \frac{8}{\pi} \frac{\mathbf{C}^T \mathbf{G} \mathbf{C}}{\left(\mathbf{C}^T \mathbf{f}\right)^2}$$
(1)  
$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} C_1\\ \vdots\\ C_Q \end{bmatrix}, \quad \mathbf{f} = \begin{bmatrix} f_{o1}^2\\ \vdots\\ f_{oQ}^2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{G} = \begin{bmatrix} 0 & \dots & G_{1Q}\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ G_{Q1} & \dots & 0 \end{bmatrix},$$

where

 $C_A = \sum_{j=1}^{N_A} c_{A_j}^2$ ;  $c_{A_j}$  - occupancy factors;  $N_A$  - the number of atoms of type A;  $G_{AB} = [f''_B(f_A + f'_A) - f''_A(f_B + f'_B)]^2$ ;  $f_A$ ,  $f_{oA}$  - atomic scattering factors for  $A = 1, \ldots, Q$ ; Q - the number of atom types present in the structure.

If all atoms in the structure are treated as anomalous scatterers, interesting question arises: Having Q-component sample (A = 1, 2, ..., Q), what occupancy factors (C) give the strongest anomalous signal?

The signal reaches its maximum value, if the following, necessary conditions are fulfilled:

$$\frac{\partial D}{\partial C_A} = 0 \tag{2}$$

for A = 1, ..., Q.

The solution to this set of equations is the following:  $\mathbf{C} = \mathbf{G}^{-1}\mathbf{f}$ . Applying this solution to a two-component structure (A = 1, 2) we get the generalization of the Parthasarathy and Srinivasan result  $(N_1 f_{o1}^2 = N_2 f_{o2}^2)$  [1]:

$$\frac{\sum_{j=1}^{N_1} c_{1_j}^2}{\sum_{j=1}^{N_2} c_{2_j}^2} = \frac{f_{o2}^2}{f_{o1}^2} \tag{3}$$

This generalization is twofold: a) fractional occupancy factors vs. fully occupied sites, b) *both* components reveal resonant scattering.

The solutions to equations (2) for three- and more-component structures will also be discussed.

#### References

[1] Parthasarathy, S., Srinivasan, R. (1964) Acta Crystallographica, 17 1400–1407.

## X-RAY ANALYSIS OF THE ORTHO-NITROANISOLE AND ORTHO-NITROTOLUENE

#### Anna Romaniuk, Henryk Drozdowski

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

*Ortho*-nitroanisole (Fig. 1a) has been studied in the solid [1], liquid [2] and gas phase [3]. Eda and Ito [4] determined the dipole moment of *ortho*-nitroanisole molecule at 298 *K* to be  $\mu = 4.83$  *D*. In the liquid *ortho*-nitroanisole the molecules are arranged with their benzene rings in parallel. The mean distances calculated for two molecules of *ortho*-nitroanisole in the antiparallel arrangement between the oxygen atoms and the nitrogen atoms of the functional groups  $(O-CH_3)_1...(O-CH_3)_2$  and  $(NO_2)_1...(NO_2)_2$  are 7.57 Å [5].

The molecular geometry of *ortho*–nitrotoluene has been determined by gas phase electron diffraction and quantum chemical computations at the MP2/6-31G and Becke3–Lee–Yang–Parr (B3-LYP) 6-31G levels of theory.

X-ray diffraction investigation of liquid *ortho*-nitrotoluene (Fig. 1b) was performed at 293 K. Experimental function i(S) was determined by X-ray scattering from a liquid sample and compared with the theoretical function  $i_m(S)$  calculated for the most probable assumed model of the *ortho*-nitrotoluene structure. The theoretical and experimental curves were in good agreement, thus confirming the proposed structure of this molecule. A relation between the liquid structure and the molecule packing coefficient have been derived on the grounds of the experimental results of X-ray diffraction studies. The packing coefficient k was assumed to be a criterion of correctness of the structural model of *ortho*-nitrotoluene based on experimental results.



Fig. 1. The models van der Waals molecule of *ortho*-nitroanisole (a) and *ortho*-nitrotoluene /1-methyl-2-nitrobenzene/ (b)

From the position of the main maximum in the scattered radiation intensity distribution the mean of the least intermolecular distance  $\overline{R}$  was calculated, to find the volume  $\overline{V}$  of the unit cell of liquid *ortho*-nitrotoluene. From the known volume of the first coordination sphere as well as the specific volume of the molecule and taking into regard the structural model of intermolecular interactions, the most probable value of the packing coefficient of the molecules was found to be k = 0.61.

The paper reports the structural study of *ortho*–nitroanisole  $C_7H_7NO_3$  (melting point 283 *K*, boiling point 546 *K*) and *ortho*–nitrotoluene  $C_7H_7NO_2$  (melting point 263 *K*, boiling point 495 *K*) at a temperature of 293 *K* (Fig. 2). The diffraction patterns obtained for each liquid studied were corrected for background, polarization, and absorption, then normalized to the square of the form factor at large angles where undulations in the intensity become small and by the criteria of Norman [6], Krogh-Moe [7], and Bienenstock [8]. The patterns at 293 *K* were corrected for gas scatter as well.



Fig. 2. The normalized angular-distribution function I(S), in electron units (where  $S = 4 \pi \sin \Theta / \lambda$ ;  $\Theta$  is the Bragg angle) of *ortho*-nitroanisole  $C_7H_7NO_3$  and *ortho*-nitrotoluene  $C_7H_7NO_2$ .

#### References

- A.I. Kitaigorodsky, P.M. Zorky, B.K. Belsky, *Strojenie Organiczeskowo Wieszczestwa*, Izd. Nauka, Moskwa 1976.
- [2] H. Drozdowski, A. Mansfeld, Phys. Chem. Liq., 46 (2008) 255.
- [3] L.G. Groves, S. Sugden, J. Chem. Soc. II (1987) 1782.
- [4] B. Eda, K. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 29 (1956) 524.
- [5] H. Drozdowski, A. Mansfeld, Z. Błaszczak, Pol. Crystall. Meet., Wrocław, 28–30 VI 2007, 49 (2007) 238.
- [6] N. Norman, Acta Cyst., 10 (1957) 370.
- [7] J. Krogh-Moe, Acta Cyst., 9 (1956) 951.
- [8] A. Bienenstock, J. Chem. Phys. 31 (1959) 570.

## STRUCTURE AND CONFORMATION OF CYCLOHEXYLAMINE

#### Henryk Drozdowski, Krzysztof Nowakowski

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

The conformation of small organic cyclic compounds is of interest to many structural chemists, who have applied a wide variety of experimental and theoretical methods in their investigations. Intensity distribution function was determined for cyclohexylamine  $C_6H_{11}-NH_2$  at 293 *K* by the X-ray diffraction method. The differential radial-distribution function of electron density (*DRDF*) was numerically found using Fourier analysis (Fig. 1). Cyclohexylamine characterized by the melting point of 256 *K* and boiling point of 406 *K*. The modified Warren-Krutter-Morningstar method [1] was applied to obtain the differential radial-distribution function of electron density (DRDF),  $4\pi r^2 \sum_{j,k}^n \overline{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$ . The maxima on the DRDF have been ascribed to the following pairs of atoms: C(1) - H = 1.10 Å, C(1) - C(2) = 1.54 Å,  $C(1) - NH_2 = 2.38 \text{ Å}$ ,  $C(1) \cdots C(4) = 2.90 \text{ Å}$ ,  $C(4) \cdots NH_2 = 3.52 \text{ Å}$  and  $C(5) \cdots NH_2 = 4.00 \text{ Å}$  ( $C \cdots C$  is the non-bonded carbon atoms).



Fig. 1. The differential radial distribution function for cyclohexylamine [1]

The subsequent maxima of the *DRDF* correspond to the mean intermolecular distances in the liquid studied. The positions of the maxima of this function (Fig. 1) corresponding to the mean least intermolecular distances are directly related to the main maxima at the function of intensity distribution. On the *DRDF* obtained for

cyclohexylamine, the maximum  $\bar{r} = 4.22$  Å, comes from the intermolecular interactions assuming the plane parallel arrangement of molecules (Fig. 2). In cyclohexylamine at 293 K, the neighbouring molecules assume the configuration with their cyclohexyl ring planes in parallel to one another for r = 4.21 Å.

The least mean intermolecular distance was found from the Voigtlaender-Tetzner formula [2] as 5.38 Å. The distance between the centres of two neighbouring molecules is defined by van der Waals atomic radii. The mean distance calculated for two molecules of cyclohexylamine in the antiparallel arrangement between the nitrogen atoms of the functional groups  $(NH_2)_1 \cdots (NH_2)_2$  is 7.30 Å (Fig. 2).



Fig. 2. Models of probable conformation of molecules in liquid cyclohexylamine  $C_6H_{11}$ - $NH_2$ . The arrangements of molecules corresponding to the maxima in the DRDF

Because of the supposed role of the cyclohexyl ring and the functional group  $-NH_2$  attached to it at the *equatorial* position, for mutual configurations of molecules in liquid cyclohexylamine, it seems very probable that the proposed model of local arrangement can also hold for other derivatives of cyclohexane in the liquid phase.

#### References

- [1] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Z. Błaszczak, Synchr. Rad. Nat. Science, 9 (2010) 29.
- [2] H. Drozdowski, Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej, Wydawnictwo Naukowe UAM, Seria FIZYKA NR 75, Poznań 2001.

## X–RAY DIFFRACTION STUDY OF THE STRUCTURE AND OF THE MOLECULAR CORRELATIONS IN CYCLOHEXANOL C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>–OH AT 293 K

#### 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 angular distribution of monochromatic  $MoK_{\alpha}$  radiation scattered in a thin layer of liquid cyclohexanol was investigated [1]. Experimental radial distribution function was determined directly by X-ray structural analysis, permitting a determination of the degree of short-range ordering of the molecules in the liquid and the construction of an approximate model. The results of Fourier analysis are to serve for finding the most probable mutual molecular disposition and orientation of the permanent electrical dipoles.



Fig. 1. The normalized function of angular distribution of X-ray radiation intensity scattered in liquid cyclohexanol (a) experimental function, (b) theoretical function; *Mo* lamp, 45 kV, 35 mA, graphite monochromator, slits  $2^{\circ}$ .

From the known interatomic distances and assuming the van der Waals atomic radii [2] determined by X-ray methods for crystalline organic compounds, one can construct the cyclohexanol molecule (Fig. 2) and hence perform an analysis of the mutual dispositions of molecules in the liquid.





Fig. 2. Model of the cyclohexanol molecule, with van der Waals radii

The closest disposition is when two cyclohexanol molecules are at mutual distance  $\bar{r} = 4.21 \text{ Å}$  (Fig. 3) packed flat against one another. The mean distance calculated for two molecules of cyclohexanol in the antiparallel arrangement between the hydroxyl groups  $(OH)_1 \cdots (OH)_2$  is 8.21 Å (Fig. 3).



Fig. 3. Plane-antiparallel packing. To right, a fragment of a higher plane-antiparallel assemblage in liquid cyclohexanol

#### References

- [1]. Dozdowski, Z. Błaszczak, K. Nowakowski, 40<sup>th</sup> General Meeting of Polish Physicists, Kraków, 6–11.09.2009, **40** (2009) 185.
- [2] L. Pauling, P. Pauling, Chemistry, W.H. Freeman & Company, San Francisco 1985.

## X-RAY STUDY OF ANISOLE C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub> MOLECULE

#### Henryk Drozdowski, Anna Romaniuk, Zdzisław Błaszczak

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

According to electron diffraction data [1], the  $C_6H_5OCH_3$  molecule (Fig. 1) in the gas phase at room temperature has a planar structure and hence a twofold rotation barrier. As the temperatur eis increased from 55°C to 250°C, the planarity is distorted ( $\varphi = 40^\circ$ ), and the rotation barrier becomes fourfold.

X-ray diffraction study of liquids is based on the Fourier analysis of the reduced intensity i(S) function, defined [2] as:

$$i(S) = i_m(S) + i_d(S),$$

where  $i(S) = [\bar{I}_{eu} / N - \sum_{uc} f_i^2] / g^2(S)$  is the structural-sensitive part of the total coherent intensity  $\bar{I}_{eu} / N$  in electron units per molecule,  $g(S) = \sum_{uc} f_j / \sum_{uc} Z_j$  is a sharpening factor,  $i_m(S)$  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.



Fig. 1. A model of anisole  $C_6H_5OCH_3$  molecule structure.

On the basis of the modified Debye equation [3]:

$$\dot{\mathbf{i}}_{m}(\mathbf{S}) = \left[\sum_{uc}^{N}\sum_{i\neq j}^{N}\mathbf{f}_{i}\mathbf{f}_{j}\mathbf{A}_{ij}\frac{\sin(\mathbf{S}\overline{\mathbf{r}}_{ij})}{\mathbf{S}\overline{\mathbf{r}}_{ij}}\right] \cdot \left[\sum_{i}^{N}\mathbf{f}_{i}(\mathbf{S})\right]^{-2},$$

we can calculate various scattering curves which are compared with the experimental curve. In this equation  $\bar{\mathbf{r}}_{ij}$  is the distance between the two atoms *i* and *j* (which may or may not be joined by a chemical bond), and  $A_{ij}$  is an exponential term which allows for the fact that the atoms within the *N*-atomic molecule are not strictly at rest but are vibrating with respect to each other.  $A_{ij}$  has the form  $\exp\left[-\frac{\langle \mathbf{u}_{ij} \rangle}{2} \cdot \mathbf{S}^2\right]$ , where  $\langle \mathbf{u}_{ij} \rangle$  is

the root-mean-square (*r*-*m*-*s*) variation in the distance  $\bar{r}_{ij}$  between pairs of atoms.

The EDRDF is a sum of the curves of the Gauss normal distribution:

$$4\pi r^{2} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \overline{K}_{i} \rho_{j}(r) = \sum_{i,j}^{n} 2\overline{K}_{i} \overline{K}_{j} (\pi \sigma_{i} \sigma_{j})^{-1/2} \cdot \exp\left[-(r - r_{ij})^{2} \cdot (\sigma_{i} \sigma_{j})^{-1}\right]$$

where  $r_{ij}$  is the interatomic distance inside a molecule,  $\sigma_i$  and  $\sigma_j$  are the standard deviations of position atoms, which can be expressed as a function of the covalent radii of *i* and *j* atoms (Fig. 2).



Fig. 2. The electron-density radial-distribution function (*EDRDF*) of the anisole molecule is a sum of the curves of the Gauss normal distribution.

#### References

- [1] H.M. Seip, R. Seip, Acta Chem. Scand., 27 (1973) 4024.
- [2] L. Blum, A.H. Narten, Adv. Chem. Phys., 34 (1976) 203.
- [3] H. Drozdowski, Chem. Phys. Letters, 351 (2002) 53.

## THE DETERMINATION OF MOLECULAR STRUCTURE OF 3-METHYLCYCLOHEXANONE

#### Krzysztof Nowakowski, Henryk Drozdowski

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

This paper reports results of X-ray diffraction study of the 2-methylcyclohexanone and 3-methylcyclohexanone (Fig. 1). The aim of the study was to establish the role of the cyclohexane ring and the functional group  $-CH_3$  attached to it at the *equatorial* position in configurations of the molecules of the liquids studied [1,2].



Fig. 1. Scattered X-ray intensity distribution from liquid 2-methylcyclohexanone and 3-methylcyclohexanone (*Mo* lamp, 45 kV, 35 mA); the methyl group  $-CH_3$  shows the  $C_{3V}$  symmetry.

The observable range of scattering angles was  $6^{\circ} \le 2\Theta \le 120^{\circ}$ . Monochromatic radiation  $MoK_{\alpha}$  enabled determination of the scattered intensity between  $S_{min} = 0.925 \text{\AA}^{-1}$  and  $S_{max} = 15.313 \text{\AA}^{-1}$ . The curves of reduced radiation intensity were analysed by the reduction method of Blum and Narten [3].

The differential radial distribution function (*DRDF*)  $4\pi r^2 \sum_{j,k}^{n} \overline{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$  were

calculated and intraand intermolecular liquid some distances in 2-methylcyclohexanone and 3-methylcyclohexanone were determined. The mean coordination numbers were found. The total distribution  $\rho_m(R)$  were determined analytically by radial Fourier transformation, assuming the calculated and averaged Xray structural parameters for liquids studied. The shapes of the differential radial distribution functions provide information on the structure of liquid 2-methylcyclohexanone and 3-methylcyclohexanone. The integrals appearing in the function  $\rho_m(R)$  were calculated numerically by Simpson's method for values of parameters from R = 0 Å to R = 20 Å by steps of 0.01 Å. The mean least inter- and intramolecular distances were determined with the following accuracy: for  $1.0 < r \le 2.0$ Å:  $\Delta r = \pm 0.01$  Å, for  $2.0 \le r \le 3.0$  Å:  $\Delta r = \pm 0.02$  Å, for  $3.0 \le r \le 4.0$  Å:  $\Delta r = \pm 0.05$  Å [4].

The bond distances used were: C(1)-O = 1.22 Å; C(1)-C(2) = C(2)-C(3) = C(3)-C(4) = 1.53 Å; C(2)-H = C(3)-H = 1.09 Å.

In the liquid 2-methylcyclohexanone the neighbouring molecules assume the arrangement in which their dipole moments are antiparallel.

#### References

- [1] H. Drozdowski, Z. Błaszczak, K. Nowakowski, 40<sup>th</sup> General Meeting of Polish Physicists, Kraków, 6–11.09.2009, **40** (2009) 186.
- [2] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Synchr. Rad. Nat. Science, 8 (2009) 79.
- [3] L. Blum, A.H. Narten, Adv. Chem. Phys., 34 (1976) 203.
- [4] H. Drozdowski, *Badania struktury i korelacji molekularnych ciekłych pochodnych naftalenu metodą dyfrakcji rentgenowskiej*, Wydawnictwo Naukowe UAM, Seria FIZYKA NR 75, Poznań 2001.

## DUMORTIERYT I HOLTYT Z DOLNEGO ŚLĄSKA: JEDEN MINERAŁ CZY DWA RÓŻNE?

## Sylwia Zelek<sup>1</sup>, Adam Pieczka<sup>2</sup>, Katarzyna Stadnicka<sup>1</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

Dotychczas ukazujące się opracowania naukowe oraz obowiązujące klasyfikacje minerałów pozwalają wyodrębnić dumortieryt i holtyt jako dwa niezależne minerały. Dumortieryt i holtyt są minerałami borokrzemianowymi, o składzie chemicznym odpowiednio  $(Al,Fe^{3+})_7[O_3|BO_3|(SiO_4)_3]$  i  $(Ta,Sb)Al_6[O_3|BO_3|(SiO_4)_3]$ .

W świetle ustaleń Komisji Nowych Minerałów i Nazw Minerałów Międzynarodowego Towarzystwa Mineralogicznego (International Mineralogical Association Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification) fazę krystaliczną można uznać za odrębny minerał, jeśli wykazuje istotną różnicę w składzie chemicznym i strukturze krystalicznej w porównaniu z już istniejącym i opisanym minerałem. To ogólne kryterium wskazuje, iż co najmniej jedna pozycja w strukturze potencjalnie nowego minerału powinna być obsadzona dominująco przez składnik chemicznie różny od obsadzającego pozycję równoważną w strukturze znanego już minerału [1].

Prowadzone przez nas prace badawcze są ukierunkowane na próbę stwierdzenia czy dumortieryt i holtyt, pochodzące z Dolnego Śląska, odpowiednio z pegmatytu karkonoskiego z Kruczych Skał (Fig. 1, [2]), oraz pegmatytu z Masywu Szklar (Fig. 2, [3]), stanowią odrębne minerały czy należałoby je zaklasyfikować jako jeden minerał i objąć wspólną nazwą.



Fig. 1: Szkic geologiczny masywu Karkonosko-Izerskiego (wg [2]) z zaznaczeniem wystąpienia dumortierytu w Kruczych Skałach, Karpacz.



Fig. 2. Szkic geologiczny bloku Gór Sowich (bez utworów czwartorzędowych) wg [3].

Z wykonanych dotychczas przez nas badań nad składem chemicznym i strukturą krystaliczną dumortierytu z Kruczych Skała wynika, iż wyznaczona struktura podlega grupie przestrzennej *Pnma* i pod tym względem jest zgodna z opisaną w literaturze [4], różni się jednak składem chemicznym.

Uzyskane wyniki dla holtytu z Masywu Szklar pozwoliły wyznaczyć strukturę krystaliczną dla wyodrębnionych monokryształów. Struktura została rozwiązana przy założeniu dwóch możliwych grup przestrzennych:  $P6_3$  i  $P6_3mc$ , z których bardziej prawdopodobna jest ta ostatnia [5]. Geometria poszczególnych wielościanów koordynacyjnych jest zgodna z obserwowaną w rombowej strukturze holtytu australijskiego należącego do grupy przestrzennej *Pnma* [6]. Obserwowana różnica symetrii grupy przestrzennej może być wynikiem odmiennej struktury przestrzennej, zbliźniaczenia albo zonalnej zmienności składu chemicznego badanych kryształu holtytu z Masywu Szklar.

- [1] Nickel, E.H., Grice, J.D., The Canadian Mineralogist, 36 (1998) 3-16.
- [2] Słaby, E., Galbarczyk-Gąsiorowska, L., Baszkiewicz, A., Acta Geologica Polonica, 52 (2002) 501-519.
- [3] Pieczka, A., The Canadian Mineralogist, 45 (2007) 901-914.
- [4] Moore, P.B., Araki, T., Neues Jahrbuch Fu"r Mineralogie Abhandlungen, 132 (1978) 231-241.
- [5] Zelek, S., Pieczka, A., Stadnicka, K., Acta Cryst A 65 (2009) s177 (poster presentation).
- [6] Hoskins, B.F., Mumme, W.G. And Pryce, M.W., 1989. Mineralogical Magazine, 53 (1989) 457-463.

## SYNTHESES AND CRYSTAL STRUCTURES OF NEW TERNARY SILICIDES Ln<sub>2</sub>CdSi<sub>2</sub> (Ln = Pr, Nd and Sm)

Weizhao Cai<sup>1, 2</sup>, Ling Chen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, People's Republic of China <sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

Silicides have intensively been investigated in recent years with respect to their structural chemistry and potential applications such as in magnetic storage devices, refractory coatings. Here, we report the syntheses and crystal structures of three new ternary rare-earth cadmium silicides  $Ln_2CdSi_2$  (Ln = Pr, Nd and Sm).

Ln<sub>2</sub>CdSi<sub>2</sub> (Ln = Pr, Nd and Sm) have been prepared from the corresponding elements through the solid state reactions and characterized by single crystal X-ray diffraction. All crystallize in Mo<sub>2</sub>FeB<sub>2</sub> structure type , *P4/mbm* (No.127), *Z* = 2, Pearson's symbol tP10, with unit cell parameters: *a* = 7.378(9) Å, *c* = 4.343(2) Å, *V* = 236.41(4) Å<sup>3</sup>; *a* = 7.348(5) Å, *c* = 4.327 (7) Å, *V* = 233.62(4) Å<sup>3</sup>; *a* = 7.262(3) Å, *c* = 4.258(2) Å, *V* = 224.52(2) Å<sup>3</sup> for Pr<sub>2</sub>CdSi<sub>2</sub>, Nd<sub>2</sub>CdSi<sub>2</sub> and Sm<sub>2</sub>CdSi<sub>2</sub>, respectively. As shown in Figure 1, their structures can be described as the flat and the infinite CdSi<sub>2</sub> layers, which stacked along with the *c* direction, with interventional Ln cations. The Si<sub>2</sub> dimers are interconnected with four-coordinated Cd atoms to form the flat CdSi<sub>2</sub> layers. All Si–Si interatomic distances within these layers range from 2.391(4) Å to 2.397(3) Å compared with the reported binary or ternary rare-earth silicides such as the Zintl phase EuSi<sub>2</sub> (Si–Si: 2.348–2.401Å) [1] and PrNiSi<sub>2</sub> (Si–Si: 2.422Å) [2], but slightly shorter than the single hexagonal-phase Si (Si–Si: 2.475 Å) [3]. In addition, all Cd–Si bond lengths from 2.909 (2) Å to 2.967(4) Å are almost 8–10% longer than the sum of the corresponding Pauling's covalent radii (2.66Å) [4].

A remarkable structural feature of the  $Ln_2CdSi_2$  (Ln= Pr, Nd and Sm) compounds is the Ln atoms adopt 10-coordinate geometry (pentagonal prism) (seen from Figure 2a). With the substitution of smaller Ln element, the distance between the Ln atom and the Si atom decrease as a result of lanthanide contraction. These distances are 3.052(2) Å and 3.109(2) Å for Pr-, 3.039(2) Å and 3.097(1) Å for Nd-, 2.990(2) Å and 3.057(1) Å for Sm-member. The Ln–Cd interactions appear very weak based on the long Ln–Cd distances: 3.472(3) Å (Pr), 3.459 (3) Å (Nd) and 3.414(1) Å (Sm). Figure 2b illustrates the projection of Ln planar networks stacked along the *c* direction. The Ln–Ln bond distances between these neighbored planes are ca.12–14% longer than within each plane. These weaker Ln–Ln interactions between these planes could be give rise to interesting antiferromagnetic ordering at low temperatures. Further study on physical properties and electronic structures are on going.



Figure 1. View down the *c* axis of  $Ln_2CdSi_2$  (Ln = Pr, Nd and Sm) with the unit cell outlined.



Figure 2. (a) Ln centered pentagonal prism. (b) [001] projection of the Ln planar network in  $Ln_2CdSi_2$  (Ln = Pr, Nd and Sm).

#### Literature

- J. Evers, G. Oehlinger, A. Weiss, J. Solid State Chem., 20 (1977) 173.
  P. Schobinger-Papamantellos, K. H. J.Buschow, J. Alloys Compd., 185 (1992) 51.
  H. M.Jennings, M. H. Richman, Science., 193 (1976) 1242.
- [4] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. Cornell University: Ithaca, NY, 1960.

## BADANIA MIKROSKOPOWE METEORYTU MARSJAŃSKIEGO DAG 735

## Marian Szurgot\*, Krzysztof Polański\*\* i Tomasz Jakubowski\*\*\*

\*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 \*\*\*Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej, Stefanowskiego 11, 90 924 Łódź, illaneus@gmail.com

Badania meteorytów marsjańskich oraz skał marsjańskich przez bezzałogowe sondy i pojazdy kosmiczne dostarczają cennych informacji o procesach tworzenia i ewolucji materii Marsa. Meteoryt Dar al Gani 735 (DaG 735) znaleziono na pustyni w Libii w roku 1997. W ciągu minionych 14 lat meteoryt ten był przedmiotem intensywnych badań [1-3]. Ustalono, że jest on shergottytem, bazaltem marsjańskim przedstawicielem grupy SNC. Celem naszej pracy było określenie składu pierwiastkowego i mineralnego naszego okazu meteorytu DaG 735 przy pomocy analitycznej mikroskopii elektronowej i porównanie ich z wynikami otrzymanymi przez wcześniejszych badaczy.

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 o wymiarach około 9 mm x 8 mm (Rys. 1).



Rys. 1. Meteoryt marsjański DaG 735. Widok meteorytu w świetle widzialnym. Ciemne kryształy to oliwiny i pirokseny, nieco jaśniejsze to pirokseny, jasne minerały to plagioklazy i maskelynit.

Analiza średniego składu meteorytu DaG 735 z wykorzystaniem analitycznej mikroskopii elektronowej ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego achondrytu są: O (43.8 % wag.), Si (22.5 %), Al (3.7 %), Ca (6.7%), Mg (10.1 %), Fe (11.6 %), które obejmują blisko 100 % całego składu mineralnego NWA 4435. Inne pierwiastki obecne w naszym okazie to Na (0.6 %), K (0.2%), Cr (0.5) i Mn (0.4). Lokalnie stwierdzono występowanie także S oraz C. Ten skład i proporcje pierwiastków są zbliżone do składu wcześniej badanych okazów achondrytu DaG 735 [1-3].



Rys. 2. Obrazy BSE meteorytu uzyskane pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Obrazy ujawniają obecność dużych euhedralnych i subhedralnych kryształów oliwinów, a także subhedralnych kryształów piroksenów tkwiących w drobnokrystalicznej skale macierzystej.



Rys. 3. Obrazy BSE meteorytu DaG 735 ujawniające jego teksturę oraz minerały: oliwin (OL-Fo71Fa29), klinopiroksen pigeont (Pig-En64Fs22Wo14), plagioklaz (PL-Ab37An63 oraz Ab38An62), chromit (Chr), węgiel (C) oraz troilit (Tr). Oliwiny (OL) na tych obrazach są jasnoszare, pirokseny (pigeonit (Pig) i augit są szare, nieco ciemniejsze niż oliwiny), plagioklazy (PL) i maskelynit (szkliwo o składzie plagioklazu, ciemne). Czarne plamki to węgiel (C), a białe to troilit (Tr) oraz chromit (Chr). Fo-forsteryt, Fa-fajalit, En-enstatyt, Fs-ferrosilit, Wo-wollastonit, Ab-albit, An-anortyt.

Badany meteoryt wykazuje typową dla shergottytu teksturę bazaltową (Rys. 1-3). Dominują w niej trzy minerały: pirokseny wapniowe (głównie pigeonitklinopiroksen (Mg,Fe<sup>2+</sup>,Ca)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] o barwie szarej), oliwiny ((Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) o znacznej zawartości (29%) fajalitu (Fa), oraz plagioklazy (skalenie wapniowo-sodowe) o znacznej zawartości (62-63%) białego anortytu (An, Ca[Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]) i mniejszej zawartości (37-38%) albitu (Ab, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) oraz szkliwo plagioklazowe-maskelynit. W meteorycie DaG 735 stwierdzono występowanie także innych akcesorycznych minerałów: troilitu (FeS), ortopiroksenów (Mg,Fe)<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>], chromitu (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ilmenitu (FeTiO<sub>3</sub>) oraz faz węglowych.

Skład pierwiastkowy, skład mineralny oraz tekstura skalna potwierdzają pozaziemskie pochodzenie badanego okazu oraz jego przynależność zarówno do grupy achondrytów planetarnych, jak również do shergottytów – meteorytów marsjańskich, zgodnie z wcześniejszymi ustaleniami.

- [1] J. N. Grossman, Meteoritical Bull. 84 (2000), MAPS 35 (2000) A199.
- [2] Y. Ikeda, Antarc. Meteorite Res. 18 (2005) 170, 202.
- [3] J.J. Papike, J.M. Karner, C.K. Shearer, P.V. Burger, Geochem. Cosmochim. Acta 73 (2009) 7443.

## **BADANIA MIKROSKOPOWE NOWEGO UREILITU**

#### **Marian Szurgot**

### Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl

Ureilit NWA XXX jako nowy meteoryt diamentonośny jest interesującym obiektem badań. Meteoryt został znaleziony w 2006 roku w Maroku, w północnozachodniej Afryce. Nasze dotychczasowe badania z wykorzystaniem analitycznej mikroskopii elektronowej i mikrospektroskopii Ramana objęły analizę zawartości pierwiastków, identyfikację minerałów oraz analizę faz węglowych tego meteorytu, głównie diamentu i grafitu [1,2]. Celem niniejszej pracy było zidentyfikowanie minerałów tego nowego materiału pozaziemskiego oraz zbadanie jego tekstury za pomocą techniki płytek cienkich. Do badań wykorzystano mikroskop polaryzacyjny.

Rysunek 1a prezentuje okaz meteorytu w postaci płytki cienkiej o grubości 0.03 mm. Minerały tworzące tę pozaziemska skałę i jej tekstura zostały zaprezentowane na kolejnych rysunkach (Rys. 1b-3). Ujawniają one, że meteoryt ten nie jest posiada chondr co oznacza, że należy do achondrytów. Niektóre obrazy pokazuja mikrostrukture w świetle przechodzącym niespolaryzowanym, inne ujawniają teksturę skały widzianą w świetle przechodzącym, spolaryzowanym. Nasze wcześniejsze badania za pomoca analitycznej mikroskopii elektronowej pokazały, że achondryt ten należy do achondrytów oliwinowo-piroksenowych, tj. do urelitów [2]. Potwierdziły to nasze dane o zawartości pierwiastków budujących jego minerały i obrazy BSE jego tekstury. Cechą charakterystyczną tej grupy meteorytów jest obecność względnie dużych kryształów (1-2mm) oliwinów i piroksenów. Rysunki 1-3 ujawniają duże kryształy oliwnów oraz piroksenów, zarówno piroksenów jednoskośnych (klinopiroksenów), jak i piroksenów rombowych (ortopiroksnów). Klinopirokseny, reprezentowane w tym meteorycie głównie przez pigeonit, wykazują optyczne zbliźniaczenie i typowy dla piroksenów jednoskośnych skośny układ linii spękań oraz skośne wygaszanie optyczne, natomiast ortopirokseny wykazują proste wygaszenie optyczne i typowy dla nich układ spękań, w którym linie peknieć przecinają się pod kątem bliskim 90°. Występują także typowe dla oliwinów i piroksenów barwy interferencyjne.

Obecność spękań w oliwinach i piroksenach oraz faliste wygaszanie światła w niektórych piroksenach dowodzą, że meteoryt ten doznał szoku ciśnieniowego. Fazy węglowe oraz fazy metaliczne, głównie utleniony kamacyt są obecne w przestrzeniach międzyziarnowych oliwinów i piroksenów.

Mikrostruktura i główne minerały meteorytu NWA XXX, a także wykryty w nim diament potwierdzają przynależność tego achondrytu do urelitów.



Rys. 1.(a) Płytka cienka meteorytu, (b)Tekstura meteorytu ujawniona w świetle spolaryzowanym przy skrzyżowanych polaroidach. Skala milimetrowa.



Rys. 2. Tekstura meteorytu ujawniona w płytce cienkiej: (a) światło przechodzące nie spolaryzowane, (b) światło spolaryzowane, nikole skrzyżowane.



(a)

Rys.3. Minerały meteorytu NWA XXX widziane pod mikroskopem polaryzacyjnym. (a) Polaroidy skrzyżowane, (b) polaroidy równoległe. Widać euhedralne i subhedralne kryształy oliwinu, bliźniaki optyczne klinopiroksenu pigeonitu oraz kryształy ortopiroksenu.

- A. Karczemska, M. Szurgot, M. Kozanecki, M.I. Szynkowska, V. Ralchenko, V.V. Danilenko, P. Louda, S. Mitura, Diam. Rel. Mater. 17 (2008) 1179.
- [2] M. Szurgot, Acta Soc. Metheor. Polonorum 1 (2009) 137, 142.

## **CRYSTAL STRUCTURE OF Cu<sub>2</sub>Se**

## L. D. Gulay<sup>1</sup>, <u>M. Daszkiewicz</u><sup>2</sup>, O. M. Strok<sup>3</sup>, A. Pietraszko<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Department of Ecology and Protection of Environment, Volyn National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine
 <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland
 <sup>3</sup>Department of General and Inorganic Chemistry, Volyn National University,

Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine

The formation of two modifications of the Cu<sub>2</sub>Se compound has been established in literature. Suffering from the complexity of the twinning, the crystal structure of low temperature (LT) modification is not determined yet. For example, monoclinic unit cell (a = 14.087 Å, b = 20.481 Å, c = 4.145 Å,  $\beta=90.38^{\circ}$ ) has been proposed in Ref. [1] for it. LT modification has been examined in Ref. [2] using X-ray single crystal and electron diffraction. The crystal structure of high temperature (HT) modification has been determined (space group  $Fm\overline{3}m$ , a=0.5787 nm) in Ref. [3]. One position of Se and two positions of Cu were determined.

The crystal structure of (LT) Cu<sub>2</sub>Se was investigated by two steps. At the first step small single crystal of Cu<sub>2</sub>Se was selected from the sample of the respective composition. Starting model of structure for (LT) Cu<sub>2</sub>Se was obtained from X-ray single crystal diffraction data ( $R1 \sim 0.14$ ) at room temperature measurement (KUMA diffraction KM-4 four-circle single crystal diffractometer equipped with a CCD detector). At the second step X-ray powder diffraction was used for the refinement. Crystal structure model obtained from single crystal investigation was used for powder diffraction refinement (space group C2/c, Pearson symbol mC144, a = 7.1379(4) Å, b =12.3823(7) Å, c = 27.3904(9) Å,  $\beta = 94.308^{\circ} R_{I} = 0.0765$ ). All positions are fully occupied. The investigated single crystal was investigated above room temperature. Above ~400 K low temperature modification of Cu<sub>2</sub>Se transforms to high temperature modification (HT). Cu<sub>2</sub>Se was investigated for the same single crystal. Single crystal structure determination was performed for the measurement at 415 K (space group  $Fm \ 3m$ , Pearson symbol cF12, a = 5.859(1) Å, R1 = 0.0391). One position of Se and three positions of Cu were determined. The position of Se is ordered. All positions of Cu are disordered.

The structural fragments of both modifications are similar. The Se atoms are stacked in a close-packed arrangement with layers in the sequence *ABC*. The Cu atoms are distributed over all tetrahedral interstices. The positions of Cu are completely ordered in low temperature modification when compared with disordering of Cu in high temperature modification.

#### References

- [1] R.M. Murray, R.D. Heyding, Canad. J. Chem., 53 (1975) 878.
- [2] O. Milat, Z. Vučić, B. Ruščić, Solid State Ionics, 23, (1987) 37.
- [3] K. Yamamoto, S. Kashida, J Solid State Chem., 93, (1991) 202.

## CRYSTAL STRUCTURE OF Ce<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>Se<sub>17</sub>

M. Daszkiewicz<sup>1</sup>, O.V. Marchuk<sup>2</sup>, L.D. Gulay<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland
 <sup>2</sup>Department of Physical and Colloidal Chemistry, Volyn National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine
 <sup>3</sup>Department of Ecology and Protection of Environment, Volyn National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine

Nowadays there are many unique materials based on the rare earth elements which are widely used in the various fields of science and technics. Among the multicomponent systems an important place belongs to the complex rare earth chalcogenides. The rare-earth chalcogenides are being intensively studied for last years due to their specific thermal, electrical and optical properties, which make them prospective materials in the field of infrared and nonlinear optics. Therefore the synthesis and the investigation of the crystal structures of complex chalcogenides is important step in the search for new materials.

The synthesis of the sample with the composition  $Ce_6Si_4Se_{17}$  was realized with the use of high purity elements (the purity of the ingredients was better than 99.9 wt. %). The evacuated silica ampoule with the accounted quantities of the components was heated (30 K/h) to 1420 K in a tube furnace. The samples were kept at the maximal temperature during 3 hours. Then they were cooled (10 K/h) to 770 K and annealed at this temperature during 240 hours. After annealing the ampoules with the samples were quenched in cold water.

Small single crystal of  $Ce_6Si_4Se_{17}$  suitable for crystal structure investigations was selected from the respective sample. The X-ray intensities data were collected on a KUMA Diffraction KM-4 four-circle diffractometer equipped with a CCD detector, using graphite-monochromatized MoK<sub> $\alpha$ </sub> radiation ( $\lambda = 0.071073$  nm). The raw data were treated with the CrysAlis Data Reduction program taking into account an absorption correction. The intensities of the reflections were corrected for Lorentz and polarization factors. The crystal structure was solved by Patterson methods and refined by the full-matrix least-squares method using SHELXL-97.

The Ce<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>Se<sub>17</sub> compound (space group *P*1, Pearson symbol *aP*54, *a* = 9.383(1) Å, *b* = 10.356(2) Å, *c* = 14.884(3) Å,  $\alpha$  = 81.94(3)°,  $\beta$  = 87.66(3)°,  $\gamma$  = 89.25(3)°, *R*1 = 0.0480, *wR*2 = 0.0973) is isotypic with Ce<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>S<sub>17</sub> type of structure [1]. The Ce atoms are surrounded by distorted trigonal prisms with two (three) additional atoms or octahedra with one additional atom. Tetrahedral surrounding exists for all Si atoms. The Se atoms are surrounded by three (triangles) or four (tetrahedra) atoms.

#### References

G. Gauthier, S. Jobic, M. Evain, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, C. Fouassier, R. Brec, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 828.

## WPŁYW PARAMETRÓW TECHNOLOGICZNYCH NA MORFOLOGIĘ Lu<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> DOMIESZKOWANEGO JONAMI Ce<sup>3+</sup>

### Aleksandra Grezer, Eugeniusz Zych

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

Kryształ ortokrzemianu lutetu domieszkowany jonami Ce<sup>3+</sup> (LSO) znany jest jako bardzo dobry scyntylator od roku 1992, kiedy to Melcher zaprezentował po raz pierwszy jego właściwości [1]. Duża gęstość (7.4 g/cm<sup>3</sup>), wysoka wydajność emisji (około 30000 Ph/MeV) oraz szybki czas zaniku sygnału scyntylacyjnego (<40 ns) sprawiły, że LSO znalazł zastosowanie w kamerach PET (Pozytonowa Tomografia Emisyjna) [2], wypierając wcześniej stosowany kryształ BGO. Jako alternatywę dla monokryształu LSO proponuje się dziś ceramiczny spiek tego materiału. Niedawno Wang przedstawił metodę produkcji spieków ceramicznych LSO o wysokiej przezroczystości [3]. Materiałami wyjściowymi użytymi do tego procesu były nanorozmiarowe tlenki – Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i CeO<sub>2</sub>. Tlenek krzemu syntezowany był za pomocą pirolizy aerozolu, która jest techniką dość skomplikowaną i drogą.

Naszym celem jest opracowanie niekosztownej, technicznie prostej metody otrzymywania podatnych na spiekanie w przezroczystą ceramikę proszków LSO. W niniejszej prezentacji przedstawimy możliwość kontroli morfologii proszków LSO przygotowywanych za pomocą metody topnikowej [4] poprzez sterowanie parametrami technologicznymi procesu. Przedstawimy wpływ tych parametrów na morfologię finalnych produktów reakcji oraz na ich właściwości spektroskopowe.

Substratami reakcji były Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>. Jako topnika użyto Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Stechiometryczne ilości tlenków zostały wymieszane w korundowym moździerzu z odpowiednią ilością topnika. Następnie mieszanina była wygrzewana w atmosferze powietrza w temperaturach 1300°C i 1500°C w różnym czasie.

Rysunek 1 przedstawia obrazy TEM proszków LSO przygotowywanych w różnych warunkach. Okazało się, że reakcja z niewielką ilością topnika prowadzona w



Rysunek 1. Obrazy TEM proszków LSO syntezowanych w 1300°C przez 15 min (a,b), 2.5 h (c,d), 5 h (e,f) z użyciem  $Li_2SO_4$  jako topnika.

temperaturze 1300°C przez 15 minut, prowadzi do otrzymania nanorozmiarowych, stosunkowo mało zagregowanych ziaren. Użycie większej ilości topnika oraz dłuższy czas wygrzewania powodują, że otrzymujemy ziarna niezaglomerowane. większe i Wydaje się zatem, że temperatura procesu, ilość topnika oraz czas prowadzenia reakcji w znacznym stopniu wpływają na morfologię produktów.

Widma emisji oraz wzbudzenia LSO zostały zmierzone w temperaturze pokojowej i w 10 K przy użyciu promieniowania synchrotronowego (Rysunek 2). Na widmie emisji zmierzonym w temperaturze pokojowej obserwujemy szerokie, asymetryczne pasmo z maksimum przy 420 nm. Jest to emisja typowa dla przejścia 5d-4f jonu  $Ce^{3+}$ . W 10 K pasmo emisji składa się z charakterystycznego dubletu zlokalizowanego przy 395 nm i 420 nm, który obrazuje przejścia do stanów spinowo-orbitalnych  ${}^{2}F_{5/2}$  i  ${}^{2}F_{7/2}$  orbitalu 4f jonu Ce<sup>3+</sup>. Na widmie wzbudzenia obserwujemy szerokie intensywne pasmo poniżej 200 nm. Jest ono efektem absorpcji promieniowania przez sieć. Jego obecność w widmie wzbudzenia wskazuje na wydajny transfer energii od sieci do aktywatora, co dobrze wróży wydajności procesu scyntylacji/radioluminescencji. Intensywność tego pasma jest tak duża, że nie obserwujemy na widmie pasm pochodzących od bezpośredniego wzbudzenia jonu Ce<sup>3+</sup>, które jednak mogą być zarejestrowane przy zastosowaniu innych parametrów pomiarowych. Pasma wzbudzenia Ce<sup>3+</sup> pojawiają się przy 265 nm, 297 nm i 360 nm, czvli podobnie jak dla monokryształu LSO.

Rysunek 3 przedstawia widma radioluminescencji proszków LSO otrzymanych w wyniku reakcji z mała ilościa topnika i wygrzewanych w 1300°C w czasie od 15 minut do 10 godzin. Widma składają się z szerokiego pasma z maksimum przy 420 nm, są zatem typowe dla emisji jonu  $Ce^{3+}$ . Najintensywniejszą radioluminescencję zarejestrowano dla proszku wygrzewanego najkrócej, przez 15 minut, czyli dla materiału o ziarnach nanorozmiarowych. Intensywność radioluminescencji wyraźnie słabnie dla proszków grzanych dłużej, czyli o większych rozmiarach ziaren.



Rysunek 2. Widma wzbudzenia i emisji proszków LSO wykonanych metodą topnikową zmierzone w temperaturze pokojowej i w 10 K przy użyciu promieniowania synchrotronowego.

Rysunek 3. Widma radioluminescencji proszków LSO syntezowanych metoda topnikowa w temperaturze 1300°C w różnym czasie.

500

600

15 min 2.5 h

5 h 10 h

- [1] C.L. Melcher, J.S. Schweitzer, Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. A, 314 (1992) 212.
- [2] C.L. Melcher, J. Nucl. Med., 41 (2000) 1051.
- [3] Y. Wang, E. van Loef, W.H. Rhodes, J. Glodo, C. Brecher, L. Nguyen, A. Lempicki, G. Baldoni, W.M. Higgins, K.S. Shah, IEEE T. Nucl. Sci., 56 (2008) 887.
- [4] E. Zych, A. Zych, J. Zhang, S. Wang, J. Alloy Compd., 451 (2008) 286.

## STRUKTURA LOKALNA PARAELEKTRYCZNEJ FAZY Cd2Nb2O7 UZYSKANA NA PODSTAWIE MODELOWANIA ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO I METODĄ DYNAMIKI MOLEKULARNEJ

## Marek Wołcyrz<sup>*a*</sup>, Marek Paściak<sup>*a,b*</sup>, Adam Pietraszko<sup>*a*</sup>, Stefano Leoni<sup>*c*</sup>

<sup>a)</sup> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław;
 <sup>b)</sup> Research School of Chemistry, Australian National University, Canberra, Australia;
 <sup>c)</sup> Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden, Germany

Struktura tlenku niobowo-kadmowego o typie pirochloru,  $Cd_2Nb_2O_7$ , składa się z dwóch podsieci: sztywnej sieci oktaedrów NbO<sub>6</sub> oraz słabiej powiązanej podsieci "zygzaków" kadmowo-tlenowych ([1,2], rys. 1). Obserwowane obrazy rozpraszania dyfuzyjnego (por. rys 2*b*) zawierają płaszczyzny zorientowane prostopadle do kierunków <110>\*. Jest to zgodne zarówno z kierunkami rozciągania się łańcuchów oktaedrów jak i "zygzaków". Trudno więc *a priori* zapostulować źródło nieporządku strukturalnego i zdecydować, która z podsieci daje swój wkład, lub ma większy udział, w tym zjawisku.



Rys. 1. Struktura tlenku niobowo-kadmowego o typie pirochloru, Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [1].

W celu rozwiązania tego problemu posłużyliśmy się dwiema komplementarnymi metodami [3]. Najpierw, na stosunkowo małym układzie modelowym (4×4×1 komórek elementarnych, czyli 1408 atomów), przeprowadziliśmy obliczenia *ab initio* metodą dynamiki molekularnej (pakiet SIESTA [4]). Obliczenia te wykazały, że: (*i*) nieporządek występuje w obu podsieciach i ma charakter dynamiczny, (*ii*) wychylenia jonów w podsieci Cd-O są znacznie większe niż w podsieci oktaedrów NbO<sub>6</sub>, (*iii*) istnieje wyraźna anizotropia wychyleń jonów – składowa podłużna (względem kierunków <110>) jest niewielka, natomiast składowa poprzeczna jest znaczna, (*iv*) znacznie silniejsze korelacje występują dla składowych podłużnych oraz w ramach wychyleń atomów Nb.

Uzyskane tym sposobem przesłanki pozwoliły na zbudowanie modelu sieciowego, w którym minimalizowana energia dla każdej z podsieci zadana jest wyrażeniem:

$$H = \sum_{\langle i,j \rangle^{\langle 110 \rangle}} \left[ k_1 \left( \Delta d_{ij}^{\parallel} \right)^2 + k_2 \left( \Delta d_{ij}^{\perp} \right)^2 \right]$$

w którym suma przebiega po wszystkich parach najbliższych sąsiadów w kierunkach <110>, wielkości  $\Delta d_{ij}$  oznaczają podłużną (||) i poprzeczną ( $\perp$ ) składową przesunięć atomów, a  $k_1$  i  $k_2$  są parametrami sprzężenia. Model ten zastosowany do znacznie większego układu (20×20×20 komórek elementarnych) w wyniku symulacji metodą Monte Carlo prowadzi do struktur (rys. 2*a*), dla których obrazy dyfrakcyjne zawierają wszystkie szczegóły rozpraszania dyfuzyjnego obserwowanego eksperymentalnie (rys. 2*b*).



Rys. 2. Wyniki modelowania lokalnej struktury Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> metodą Monte Carlo. (*a*) Cięcie przez modelowany kryształ pokazujące przesunięcia jonów niobu. Strzałki reprezentują rzuty przesunięć na płaszczyznę *ab.* (*b*) Dwa przykładowe cięcia przestrzeni odwrotnej z rzeczywistymi (po lewej) i zamodelowanymi (po prawej) rozkładami rozpraszania dyfuzyjnego [2].

Analiza cięcia zamodelowanego kryształu w płaszczyźnie łańcuchów oktaedrów NbO<sub>6</sub> (rys. 2*a*) prowadzi do wniosku, że podłużne (wzdłuż łańcuchów) składowe przesunięć, choć dość małe co do wartości, są znacznie silniej skorelowane niż znacznie większe składowe poprzeczne. Korelacje te prowadzą do specyficznego ustrukturalizowania intensywności płaszczyzn rozpraszania dyfuzyjnego. Cięcie kryształu przez płaszczyznę łańcuchów Cd-O daje jakościowo te same, choć nieco słabsze co do wartości, korelacje. Z punktu widzenia krystalochemicznego, oktaedry NbO<sub>6</sub> deformują się w ten sposób by zmniejszyć sumę wartościowości wiązań dla atomów Nb, a równocześnie zwiększyć ją dla "niedowiązanych" atomów Cd.

- [1] K. Łukaszewicz, A. Pietraszko, J. Stępień-Damm, N. N. Kolpakova, Mater. Res. Bull. 29 (1994) 987.
- [2] T. Malcherek, U. Bismayer, C. Paulmann, J. Phys.: Cond. Matt. 22, 20 (2010) 205401.
- [3] M. Paściak, M. Wołcyrz, A. Pietraszko, S. Leoni; Phys. Rev. B 81 (2010) 014107.
- [4] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon and D. Sanchez-Portal; *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 2745.

## SYMULACJA ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO W ZWIĄZKACH Fe(II) WYKAZUJĄCYCH PRZEJŚCIE SPINOWE

## M. Zubko<sup>a)</sup>, J. Kusz<sup>a)</sup>, R. Neder<sup>b)</sup>, P. Gütlich<sup>c)</sup>

<sup>a)</sup>Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice <sup>b)</sup>Institute of Condensed Matter Physics, University of Erlangen-Nürnberg, Erlangen <sup>c)</sup>Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University Mainz, Germany

 $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  (ptz=1–propylotetrazol) należy do związków kompleksowych wykazujących przejście spinowe wywołane zmianą temperatury, ciśnienia lub światłem laserowym. Główną konsekwencją tego przejścia jest zmiana długości wiązania metalligand o ok. 0.2Å [1].  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  krystalizuje w grupie R $\overline{3}$  (Z=3). Struktura składa się z trygonalnych, elektrycznie obojętnych warstw prostopadłych do osi *c* [2,3]. Atomy żelaza zajmują pozycje specjalne 3(a) i są otoczone przez sześć oktaedrycznie skoordynowanych ligandów, symetrycznie równoważnych.

Powolne chłodzenie monokryształów  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$  powoduje, że w okolicy temperatury przejścia spinowego ( $T_{1/2} = 123$ K) następuje rozszczepienie refleksów Braggowskich na dwa dyfuzyjne maksima wzdłuż kierunku *c*\*. Świadczy to o zaniku porządku dalekiego zasięgu i pojawieniu się nieuporządkowanej fazy niskotemperaturowej [4]. Taka deformacja staje się możliwa, ponieważ podczas przejścia spinowego warstwy molekuł oddalają się od siebie na tyle, że następuje osłabienie sił Van der Waalsa stabilizujących strukturę wysokotemperaturową.

Symulacje oraz udokładnienie parametrów opisujących porządek bliskiego zasięgu zostały przeprowadzone za pomocą programów z pakietu DISCUS [5,6]. Zaproponowany model składa się z dwóch rodzajów mikrodomen: domen złożonych z warstw wygenerowanych za pomocą wektora [ $\frac{1}{3}$ , $-\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{3}$ ] (odpowiadającego grupie R $\overline{3}$ ) oraz domen złożonych z warstw wygenerowanych za pomocą wektora z dodatkowym przesunięciem [ $\frac{1}{3}+\delta_x$ ,  $-\frac{1}{3}+\delta_y$ ,  $\frac{1}{3}$ ]. Model ten bazuje na trzech parametrach, które charakteryzują wielkość dodatkowego przesunięcia pomiędzy sąsiadującymi warstwami ( $\delta_x$ ,  $\delta_y$ ), procent warstw z dodatkowym przesunięciem oraz korelacje pomiędzy sąsiadującymi warstwami (w kierunku *c*). Udokładnienie parametrów zostało przeprowadzone za pomocą różnicowego algorytmu genetycznego zaimplementowanego w pakiecie programów DISCUS.

Komputerowe symulacje rentgenowskiego rozpraszania dyfuzyjnego pozwoliły odtworzyć profile refleksów dyfuzyjnych oraz ich czasową ewolucję w temperaturze 100K. Daje to wgląd w rzeczywistą strukturę krystaliczną nieuporządkowanej fazy  $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ .

- [1] P.Gütlich, A.Hauser, H.Spiering, Angew Chem Int Ed 33(1994), 2024.
- [2] P.L.Franke, Thesis, Rijks University, Leiden, 1982.
- [3] J. Kusz, H. Spiering, P. Gütlich, J. Appl. Cryst. 33(2004), 589.
- [4] J. Kusz, P. Gütlich, H. Spiering, Top Curr. Chem. 234(2004), 129.
- [5] Th. Proffen, R.B. Neder, J. Appl. Cryst. 30(1997), 171.
- [6] R.B. Neder, Th. Proffen, Diffuse Scattering and Defect Structure Simulation, Oxford University Press, 2008.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA NADPRZEWODZĄCYCH CHALKOGENKÓW FeSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>

## <u>Viktor Domuchowski</u>, Ryszard Diduszko, Dariusz Gawryluk, Jan Fink-Finowicki, Andrzej Wiśniewski, Roman Puźniak, Marek Berkowski, Rusudan Kikaleishvili

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Przeprowadzono krystalizację nadprzewodzących chalkogenków żelaza typu: FeSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> dla x=0.3-0.55, stosując różne parametry procesu krystalizacji. Strukturę otrzymanych materiałów scharakteryzowano metodami dyfrakcji rentgenowskiej. Właściwości nadprzewodzące określono z pomiarów namagnesowania w funkcji temperatury.

Procesy krystalizacji FeSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> prowadzone były metodą Bridgemana w podwójnych odpompowanych ampułach [1-2]. Przy za małym pionowym gradiencie temperatury, zbyt duża prędkość wzrostu kryształu powoduje zerwanie krystalizacji już w części stożkowej i dalszy wzrost w postaci bloków krystalicznych o niewielkich wymiarach, zorientowanych pod różnymi kątami. Zwiększenie pionowego gradientu temperatury oraz zmniejszenie prędkości studzenia obniża prędkość wzrostu i poprawia jakość kryształu, który przekształca się w monokryształy różnej jakości. Zawartość fazy tetragonalnej w próbkach wynosiła do 100%. Najwyższą wartość temperatury krytycznej  $T_c^{\text{onset}} = 14.7$  K uzyskano dla składu FeSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> o wartości x=0.5. Wraz ze zmniejszaniem wartości x wzrasta objętość komórki elementarnej, a temperatura krytyczna maleje do około 11.5 K dla x=0.3.

Analiza fazowa sproszkowanych próbek monokrystalicznych wykazuje obecność faz tetragonalnej – nadprzewodzącej i niekiedy heksagonalnej – nienadprzewodzącej. Wartości stałych sieci *a* i *c* nadprzewodzącej fazy tetragonalnej i objętość komórki elementarnej dla próbek wytworzonych w różnych warunkach wykazywały nieznaczny rozrzut i zawierały się w wąskich granicach: stosunek c/a zawiera się w granicach od 1.603 do 1.610.

$FeSe_{x}Te_{1-x}$	Wartości średnie parametrów				
	<i>a</i> [Å]	<i>c</i> [Å]	c/a	V [Å <sup>3</sup> ]	
<i>x</i> =0.30	3.8001	6.1180	1.6099	88.349	
<i>x</i> =0.35	3.8031	6.0979	1.6034	88.197	

Tabela.1 Wartości stałych sieci i objętości komórek elementarnych FeSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>.

Parametry stałych sieci fazy tetragonalnej zostały wyznaczone metodą Rietvelda na sproszkowanych kryształach. Przyjęto tetragonalną grupę przestrzenną P4/nmm (129) z obsadzeniami pozycji Wyckoffa 2a przez Fe, a pozycji 2c przez Se/Te, natomiast procentowa nadwyżka żelaza może również zajmować pozycję 2c w lukach strukturalnych w płaszczyznach Se/Te. Struktura jest typu warstwowego, z kolejnymi warstwami wzdłuż osi c: Fe, Se/Te(Fe), Se/Te(Fe) i Fe – stąd też duża łupliwość kryształów.

#### Literatura

[1] D. J. Gawriluk i inni, Acta Phys. Polonica A, 2010 w druku

[2] B. C. Sales i inni, *Phys. Rev.* **B** 79, s.094521 (2009).

## STRUKTURALNE BADANIA NADPRZEWODZĄCYCH MONOKRYSZTAŁÓW FeTe<sub>0.65</sub>Se<sub>0.35</sub>:Mn

## <u>Viktor Domuchowski</u>, Ryszard Diduszko, Dariusz Gawryluk, Jan Fink-Finowicki, Andrzej Wiśniewski, Roman Puźniak, Marek Berkowski, Rusudan Kikaleishvili

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Celem pracy było zbadanie wpływu jonu Mn podstawiającego Fe na właściwości nadprzewodzące i strukturalne monokryształów FeTe<sub>0.65</sub>Se<sub>0.35</sub>. Procesy krystalizacji prowadzone były metodą Bridgemana w podwójnych odpompowanych ampułach kwarcowych [1]. Składy materiałów wyjściowych użytych do procesu krystalizacji określa wzór stechiometryczny Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te<sub>0.65</sub>Se<sub>0.35</sub> gdzie *x*=0.05, 0.1 i 0.2. Podobne badania opisane zostały w pracach [2-3].

Parametry stałych sieci fazy tetragonalnej zostały wyznaczone metodą Rietvelda na sproszkowanych kryształach. Przyjęto tetragonalną grupę przestrzenną P4/nmm (129) z podwójnym obsadzeniem Fe w pozycjach 2a i 2c [1]. Wartości stałych sieci i objętości komórek elementarnych fazy tetragonalnej podano w Tabeli 1.

% at Mn w składzie	Wartości średnie parametrów				
wyjściowym	a [Å]	<i>c</i> [Å]	c/a	V [Å <sup>3</sup> ]	
5	3.8132	6.1049	1.6001	88.768	
10	3.8098	6.1368	1.6108	89.073	
20	3.8095	6.1678	1.6191	89.509	

Tabela.1 Wartości stałych sieci i objętości komórek elementarnych fazy tetragonalnej.

Próba uwzględnienia podstawieniowej pozycji Mn prowadziła do gorszego dopasowania. Niepokojący był również większy rozrzut wartości stałych sieci dla próbek z Mn, niż dla kryształów niedomieszkowanych. We wszystkich badanych próbkach stwierdzono występowanie obcej fazy, której zawartość wzrastała wraz z koncentracją Mn w materiale wyjściowym.

W celu określenia składu chemicznego matrycy i wydzieleń obcej fazy przeprowadzono badania SEM z mikrosondą EDX. W żadnej z próbek nie stwierdzono obecności Mn w tetragonalnej matrycy Fe-Te-Se. Obecność Mn stwierdzono tylko w krystalitach typu Mn-Se i niewielkiej ilości typu Mn-Fe. Wzrost stężenia Mn w materiale wyjściowym obniża koncentrację Se i zmienia stosunek Se/Te w matrycy, co powoduje zmiany wartości stałych sieci i wzrost objętości komórki elementarnej.

W miarę zwiększania koncentracji domieszki Mn w materiale wyjściowym stwierdzono pogarszanie się właściwości nadprzewodzących otrzymanych kryształów, zarówno obniżanie się  $T_c^{\text{onset}}$  jak i zwiększenie szerokości przejścia do stanu nadprzewodzącego.

- [1] V.Domuchowski i inni, Struktura krystaliczna nadprzewodzących chalkogenków FeSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>,
- 52 Konserwatorium Krystalograficzne, w druku,
- [2] A.M.Zhang i inni J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010), p. 245701,
- [3] M.K. Wu i inni, *Physica C* 469 (2009), pp. 340–349.

## TECHNIKA WAXS W ANALIZIE ZMIAN STRUKTURY NADCZĄSTECZKOWEJ WŁÓKIEN POLIAMIDU 6 W WARUNKACH SILNEGO NASŁONECZNIENIA

### Michał Puchalski, Sławomir Sztajnowski, Barabara Lipp-Symonowicz

Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Włókna i Metrologii Włókienniczej, Centrum Zaawansowanych Technologii Tekstyliów Przyjaznych dla Człowieka PRO HUMANO TEX, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź michal.puchalski@p.lodz.pl

Włókna poliamidowe (np. nylon) są powszechnie stosowane do produkcji tekstyliów o podwyższonej odporności mechanicznej. Trwałość i odporność mechaniczna włókien wynika głównie z krystaliczności poliamidu. Jednak podobnie jak większość znanych materiałów, poliamidy (np. poliamid 6) podlegają zjawisku starzenia się w wyniku: utleniania, procesów termicznych, a przede wszystkim oddziaływania promieniowania słonecznego, bogatego w wysokenergetyczne promieniowanie UV. Powstałe w ten sposób zmiany fizyko-chemiczne materiału wpływają m. in. na jego właściwości mechaniczne [1].

Wpływ promieniowania z zakresu nadfioletu na strukturę nadcząsteczkową (krystaliczność), włókien poliamid 6 (PA6) oceniono techniką szerokokątnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (WAXS). Badaniu poddano włókna z PA6 o różnych cechach makroskopowych (przekrój kołowy i trójkątny) i różnej zawartości środka matującego (TiO<sub>2</sub>):

- Poliamid 6 matowy o przekroju kołowym;
- Poliamid 6 półmatowy o przekroju kołowym;
- Poliamid 6 błyszczący o przekroju kołowym;
- Poliamid 6 błyszczący o przekroju trójkątnym;

Ocenę stopnia krystaliczność badanych włókien przed i po naświetlaniu lampą UV dokonano poprzez analizę widm rentgenowskich programem WAXSFIT [2].

Otrzymane wyniki jak również ich analiza mogą stanowić podstawę do dyskusji zarówno nad tematyką starzenia się włókien, jak też zastosowaniem technik powszechnie stosowanych w krystalografii do oceny zmian w strukturalnych w polimerach – często układach semikrystalicznych.

- [1] A. Bieniek, B. Lipp-Symonowicz, S. Sztajnowski, Polimery, 54 (2009) 11.
- [2] M. Rabiej, S. Rabiej, "Analiza rentgenowskich krzywych dyfrakcyjnych polimerów za pomocą programu komputerowego WAXSFIT" Wydawnictwo Akademii Techniczno-Humanistycznej w Bielsku-Białej, Bielsko-Biała, 2006.

## X-RAY STUDY OF Mn ION-IMPLANTED GaSb

## <u>J. Bak-Misiuk</u><sup>1</sup>, E. Dynowska<sup>1</sup>, P. Romanowski<sup>1</sup>, A. Kulik<sup>2</sup>, J.Z. Domagala<sup>1</sup>, W. Caliebe<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics, PAS, al. Lotnikow 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland <sup>2</sup>MCS University., pl. M. Curie-Sklodowskiej 5, PL-20031 Lublin, Poland <sup>3</sup>HASYLAB at DESY, Notkestr. 85, D-22603 Hamburg, Germany

Synthesis of ferromagnetic nanoclusters embedded in semiconductor matrix is of particular interest for potential application in spintronics. Due to high Curie temperature of MnSb (580 K), granular GaSb:MnSb may be interesting material for spintronic application. The formation of Mn-containing nanoclusters by ion implantation and subsequent annealing is a relatively simple technique if compared to the growth of diluted magnetic semiconductors by epitaxial methods, with an advantage to control the relative Mn content. However, up to know, there are no papers concerning the properties of MnSb inclusions formed in GaSb by Mn implantation. Therefore, it would be very important to find the best preparation conditions for creation of MnSb inclusions in Mn ion implanted GaSb. The four sets of samples prepared at several parameters of implantation and annealing conditions were investigated

Post-implanted structural investigation of the samples was carried out using synchrotron X-ray diffraction. The crystallographic orientation of inclusions in respect to the GaSb surface, as well as the phase analysis of the near surface polycrystalline layers, were performed using the  $2\theta \cdot \omega$  and  $2\theta$  scans in glancing incidence geometry, respectively. The diffraction peaks coming from polycrystalline GaSb were found for all samples. For the post-annealed samples, implanted at room or higher temperature, the polycrystalline precipitates GaSb, Sb, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or MnO<sub>2</sub>, depending on annealing procedure, were detected. Even more interesting results have been found for the samples, prepared by implantation at liquid nitrogen temperature and before preimplanted with Ne<sup>+</sup> or He<sup>+</sup>. The pre-implantation with above mentioned ions was carried out at such conditions, that their project ranges  $(R_p)$  were equal or near  $R_p$  for Mn<sup>+</sup> (94.7 nm). After implantation the samples were annealed face to face in Ar atmosphere for 5 min. at 620 K and next at 920 K for 10 min. The diffraction patterns measured in these two modes are presented in Figs 1. The high intensity peaks detected on the  $2\theta$ - $\omega$  scans, come from the GaSb bulk crystals. The diffraction peaks from polycrystalline Sb, MnO<sub>2</sub> and GaSb, as well as, 10.2-oriented MnSb inclusions were detected.





Fig.1  $2\theta$  in glancing incidence geometry (a) and  $2\theta \cdot \omega$  (b) scans for GaSb sample implanted with He<sup>+</sup> and Mn<sup>+</sup> at liquid nitrogen temperature.

**Acknowledgements:** This work was partially supported by national grant of Ministry of Science and High Education N202-052-32/1189 as well as by DESY/HASYLAB (EC support program: Transnational Access to Research Infrastructures).

## XAS STUDY OF Fe-CHITOSAN COMPELXES

### Marcin Klepka, Krystyna Ławniczak-Jabłońska, Anna Wolska

Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Al. Lotnikow 32/46 PL–02668, Warsaw, Poland

The extensive study of metallo-organic chelating compounds is inspired by perspectives of biomedical, ecological and industrial applications. One type of metallo-organic materials are transition metal - chitosan complexes [1]. Presented studies were focused on iron-chitosan complexes. Most new materials used in biomedicine are based on natural materials - polymers. One of them is chitosan, N-deacetylated product of chitin which is obtained in large quantities from crustacean shells (waste products of seafood processing industries).

Chitosan has very interesting, and useful properties like bioactivity, biocompatibility, easy biodegradation but the most important is ability to chelate metal ions including heavy and toxic one. Chitosan and its derivatives have a variety of current and potential applications e.g. in biomedical products, cosmetics, food processing and removal of metallic impurities from wastewaters. One of the perspective types of materials for biomedical application are transition metal-chitosan complexes. Chitosan after metal binding exhibit magnetic properties what gives possibility to use it as a biotransporter for drugs. Recently, the iron containing biopolymers have been examined as possible drug carriers and controlled release beads for various models of drugs. To achieve this goal a lot of attempts were undertaken to increase the sorbent functionality of the chitosan. The prospective method for this seems to be the crosslinking of polymer chains after complexation with metal ions or the insertion of carboxylic functional group into chitosan [2-4]. Despite of a rich literature concerning chitosan including pure crystal structure, it is still not clear how metal ions are bonded with this polymer. Most techniques used to identify metal position are unable to identify surrounding atoms (e.g. Mossbauer spectroscopy).

Several chemical modifications of the Fe-chitosan complexes were performed to increase the sorbent functionality. The results of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) study of these materials will be presented. Basing on these results the model of Fe bonding in these materials will be proposed. Due to element selectivity and sensitivity to kind of near neighbour atoms XAS occurred to be perfect tool to get knowledge about coordination number and distribution of atoms around Fe [4].

#### References

- [1] N.V. Majeti, R. Kumar, Reactive & Functional Polymers, 46, (2000) 1.
- [2] B.E. Gamblin, J.G. Stevens, K.L. Wilson, *Hyperfine Interact*, **112**, (1998) 117.
- [3] A.J Varma, S.V. Deshpande, J.F. Kennedy, Carbohydrate Polymers, 55 (2004) 77.
- [4] M. Klepka, N. Nedelko, J.M. Greneche, K. Lawniczak-Jablonska, I.N. Demchenko, A. Slawska-Waniewska, C.A. Rodrigues, A. Debrassi, C. Bordini, *Biomacromolecules*, **9** (2008) 1586.

## CHARAKTERYSTYKA ROZTWORÓW STAŁYCH Co<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>Si<sub>2</sub> OTRZYMYWANYCH TECHNIKAMI BRIDGMANA I CZOCHRALSKIEGO

### Wojciech Gurdziel, <u>Zygmunt Wokulski</u>, Grzegorz Dercz, Grzegorz Piasecki

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Nauki o Materiałach, Zakład Krystalografii ul. Bankowa 12., 40-007 Katowice, zygmunt.wokulski@us.edu.pl, wojciech.gurdziel@us.edu.pl

Prężny rozwój mikroelektroniki wymaga coraz bardziej zaawansowanych materiałów konstrukcyjnych. Obserwuje się dwie drogi, które pozwalają na stworzenie takich materiałów. Pierwsza z nich polega na tworzeniu materiałów o wyjątkowo złożonej strukturze i dużej komplikacji technologicznej. Druga droga dotyczy dokładnego i szerokiego badania już znanych materiałów. Do tej grupy materiałów zalicza się roztwory stałe Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> budowane na bazie CoSi<sub>2</sub> [1] i NiSi<sub>2</sub> [2]. Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> krystalizuje w strukturze typu C1 (CaF<sub>2</sub>), w grupie przestrzennej Fm3m. Z powodu dobrego dopasowania do podłoży krzemowych roztwór stały Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> jest stosowany w obwodach typu ULSI, VLSI przy budowie zintegrowanych złącz profilowanych, tranzystorów unipolarnych oraz diod Schottky-ego [3, 4].

Do otrzymywania monokryształów o składzie Co<sub>0.75</sub>Ni<sub>0.25</sub>Si<sub>2</sub> zastosowano technikę Bridgmana i Czochralskiego. W obu przypadkach do hodowli użyto składników o następujących częstościach: Co – 99,8%, Ni - 99,98%, Si - 99,999%. Monokryształy otrzymywano w ochronnej atmosferze helu (He 5N). Składniki wyjściowe topiono w temperaturze około 1500°C a czas homogenizacji roztopów nie był krótszy niż 3 godziny. W przypadku techniki Bridgmana prędkość wyciągania stożkowego tygla z roztopem z obszaru wysokiej temperatury wynosiła 12 mm/h. W przypadku techniki Czochralskiego z roztopu, po 3 godzinnej homogenizacji, wyciągano monokryształy z prędkością 10 mm/h stosując obracanie zarodzi z prędkością 10 obr/min. Jako zarodzi użyto kapilarnej rurki korundowej.

Otrzymane monokryształy  $Co_{0.75}Ni_{0.25}Si_2$  miały następujące rozmiary: długość 60 mm i średnica 10 mm (Bridgman); długość 100 mm, średnica 8 mm (Czochralski). Otrzymane monokryształy były przedmiotem badań metalograficznych, mikroskopii elektronowej, mikroanalizy chemicznej oraz rentgenowskiej analizy fazowej. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że w obu przypadkach otrzymano monokrystały. Stwierdzono także, że monokryształy  $Co_{0.75}Ni_{0.25}Si_2$  otrzymane techniką Czochralskiego charakteryzują się lepszą jakością strukturalną.

- [1] J.P. Gambino and E.G. Colgan, Mater. Chem. Phys. 52 (1998), 99.
- [2] C. Schwarz and H. von Känel, J. Appl. Phys. 79 (1996), 8798.
- [3] Q.T. Zhao, U. Breuer, St. Lenk and S. Mant, J. Appl. Phys. 102 (2007), 023522.
- [4] G.B. Kim, J.S. Kwak and H.K. Baik, J. Appl. Phys. 82 (1997), 2323.

## WŁASNOŚCI STRUKTURALNE PRZEMIANY FAZOWEJ W KRYSZTAŁACH NIOBIANU STRONTOWO – BAROWEGO WYZNACZONE RENTGENOWSKĄ METODĄ BONDA

#### Krystyna Wokulska, Robert Paszkowski, Paweł Pacek i Jan Dec

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

Ferroelektryczne kryształy mieszane  $Sr_XBa_{1-X}Nb_2O_6$  (SBN) należą do rodziny tetragonalnych brązów wolframowych TBW [1]. Skład tych mieszanych kryształów może zmieniać się w szerokim zakresie - 0.25 < x < 0.87 zachowując przy tym w pokojowej temperaturze strukturę grupy przestrzennej P4bm [1]. Pełny wzór stechiometryczny na komórkę elementarną jest (Sr,Ba)<sub>5</sub>N<sub>10</sub>O<sub>30</sub>. Powyższą strukturę dobrze charakteryzuje sieć oktaedrów NbO<sub>6</sub>, które łącząc się narożami tworzą w niej tunele równolegle do krystalograficznej osi *Z*: czterokątne – A, pięciokątne – B<sub>1,2,3</sub> oraz trójkątne – C (rys.1).



Rys.1. Schemat struktury  $Sr_XBa_{1-X}Nb_2O_6$  w rzucie ortogonalnym na płaszczyznę *XY*. Pozycje A i  $B_2$  obsadzane są przez atomy Sr a  $B_{1,2}$  przez Ba. Pozycje  $B_3$  i C pozostają nieobsadzone.

W wysokotemperaturowej fazie paraelektrycznej kationy rozmieszczone są w płaszczyźnie ekwatorialnej oktaedrów tlenowych. Jest to centrosymetryczna struktura o grupie przestrzennej P4/mbm. W fazie niskotemperaturowej - ferroelektrycznej atomy metali są przesunięte z tej płaszczyzny, co powoduje powstanie polaryzacji jonowej o osiach polarnych zgodnych z osiami krystalograficznymi Z.

Ponieważ SBN jest ferroelektrykiem relaksorowym o rozmytej przemianie fazowej, trudno jest dokładnie wyznaczyć temperaturę przejścia fazowego T<sub>c</sub>. W tym celu przeprowadzono precyzyjne pomiary parametrów sieciowych monokryształów SBN35 i SBN40, SBN42 i SBN50 metodą Bonda. Metoda ta pozwala na osiągnięcie precyzji pomiarów  $\Delta a/a = 10^{-6}$ . Wcześniej takie pomiary wykonane zostały dla składu SBN61[2]. Wyznaczono w ten sposób zmiany parametrów sieciowych w funkcji temperatury dla powyższych składów SBN. Na rys.2 dla SBN35 pokazano zmianę parametru sieciowego *c* w kierunku [001]. Widać charakterystyczną dla tej struktury ujemną zmianę rozszerzalności termicznej. Wyznaczone temperatury przejścia fazowego  $T_c$  badanych kryształów, zmieniały się w funkcji składu *x* w zakresie od 346 K do 464 K.

Rentgenowska metoda precyzyjnego pomiaru parametrów sieciowych pozwoliła na dokładne wyznaczenie temperatury przejścia z fazy ferro- w paraelektryczną (dla monokryształów SBN35 -  $T_C = 455 \pm 1$  K). Zbadano także charakter zmian termicznych zachodzących w strukturze. Wyznaczono zmiany objętości badanych kryształów oraz zmiany współczynnika rozszerzalności termicznej  $\alpha$ .



Wyznaczony parametr *c* maleje w funkcji temperatury zgodnie z  $c = A(T_C - T_0)^{\beta}$ + $c_0$ , aż do osiągnięcia temperatury Curie. W temperaturze przemiany fazowej występuje wyraźne załamanie, co obserwujemy w postaci minimum na wykresie  $\alpha(T)$  – rys.3. Powyżej temperatury przemiany parametr *c* zaczyna monotonicznie rosnąć. Pozwala to sądzić, że istnieje ścisły związek pomiędzy parametrem sieciowym *c*, a parametrem uporządkowania opisanego zależnością  $P_s \sim (T_C - T)^{\beta}$ . Uzyskana wartość wykładnika  $\beta$ wskazuje na klasyczny typ przejścia wg Landaua.



Występowanie ujemnej rozszerzalność termicznej wzdłuż osi Z poniżej  $T_c$  spowodowane jest odchyleniem pozycji Nb ze środka oktaedru tlenowego i powstającym w wyniku tego nieporządkiem w łańcuchach wzdłuż osi Z.

- M. Imlau, M. Goulkov, M. Fally, Th. Woike, w: Polar oxides, Properties, Characterization, and Imaging, Ed. R.Waser, U.Bottger, S Tiedke, Wiley-VCH, 133.
- [2] K. Wokulska, P. Pacek, J. Dec, T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz, Solid State Phenomena, 163 (2010) 264.

## DEFECT STRUCTURE OF SINGLE CRYSTALLINE SILICON-GERMANIUM PROCESSED UNDER HIGH HYDROSTATIC PRESSURE

A. Misiuk<sup>1</sup>, M. Prujszczyk<sup>1</sup>, J. Bąk-Misiuk<sup>2</sup>, P. Romanowski<sup>2</sup>, W. Wierzchowski<sup>3</sup>, K. Wieteska<sup>4</sup>, N.V. Abrosimov<sup>5</sup>, J. Kucytowski<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Institute of Electron Technology, Al. Lotników 46, 02-668 Warsaw, Poland <sup>2</sup>Institute of Physics, PAS, 02-668 Warsaw, Poland <sup>3</sup>Institute of Electronic Materials Technology, 01-919 Warsaw, Poland <sup>4</sup>Institute of Atomic Energy, 05-400 Otwock-Świerk, Poland <sup>5</sup>Institute for Crystal Growth, 12489 Berlin, Germany <sup>6</sup>University of Silesia, 40-007 Katowice, Poland

Czochralski growth of bulk Si-Ge single crystals containing a few atomic % of Ge results usually in non-uniform distribution of Ge in single crystalline Si-Ge rods, both along the growth and radial directions [1,2]. Growth striations and cellular structures are observed usually.

Si-Ge single crystals contain agglomerates of Ge atoms and oxygen interstitials, O<sub>i</sub>'s, these last as the main impurity. Micro inhomogeneity in the Ge distribution is highly non-desirable in respect of application of Si-Ge in micro-(opto-) electronics; it affects disadvantageously the Si-Ge properties, as follows e.g. from the radial-dependent lattice parameters [3].

Creation and transformation of defects in single crystalline (001) oriented Si-Ge with 5.6 at.% Ge content, and oxygen interstitials,  $O_i$ 's, at the  $9x10^{17}$ cm<sup>-3</sup> level, were investigated, after processing of Si-Ge for 5 h at up to 1400 K (HT) under Ar hydrostatic pressure equal to 1.1 GPa (HP), by X-ray (Reciprocal Space Mapping and Bond measurements), synchrotron (HASYLAB DESY), and related methods.

Processing of Si-Ge at 1230 / 1400 K under  $10^5$  Pa / HP exerts complex effects on their defect structure, related, among other factors, to:

- pressure-stimulated inter-diffusion of silicon and germanium and so to dissolution of Ge-enriched, also nano-dimensional areas, in the Si-Ge matrix, and
- precipitation/transformation of interstitial oxygen with a creation of nanodimensional clusters composed of sub-stoichiometric silicon dioxide.

HT-HP treatment of Si-Ge at 1230/1400 K results in improved sample homogeneity and crystallographic perfection. Mechanisms of HT-HP induced changes in Si-Ge are discussed.

#### Literature

- [1] Xinhuan Niu, Weilian Zhang, Guogi Lu, Zhongwei Jiang, J. Cryst. Growth 267 (2004) 424.
- [2] I. Yonenaga, T. Taishi, Y. Ohno, Y. Tokumoto, J. Cryst. Growth 312 (2010) 1065.
- [3] J. Kucytowski, Effect of point defects on lattice parameters of single crystals of silicon and of metal oxides applied in optoelectronics, Doctoral thesis, Silesian University, Katowice (Poland) 2008.
## CRYSTALIZATION PROCESSES AND COMPRESSIBILITY OF RAPIDLY QUENCHED OXIDE BASED IONIC CONDUCTORS

<u>Z. Wiśniewski<sup>1\*</sup></u>, R. Wiśniewski<sup>1)</sup>, R. Górski<sup>1)</sup>, D. Zasada<sup>2)</sup> T. Wilczyńska<sup>1)</sup>, J. L. Nowiński<sup>3)</sup>

Institute of Atomic Energy 05-400 Otwock- Świerk, Poland Faculty of Advanced Technology and Chemistry Military University of Technology Kaliskiego 2 Str, 00-908 Warsaw Poland Faculty Of Physics Warsaw University of Technology Koszykowa 75 St. 00-662 Warsaw, Poland

Superionic materials are referred as solid states which exhibits extremely high ionic conductivity while their electronic conductivity is relatively low. This materials are very important and find applications in many fields. They are used, among the others, in chemical sensor technology, medicine and as a batteries for electronic devices. Among them very promising are materials which can be obtained by rapid quenching method. Two groups of them are extremely interesting. One can be described by formulae  $xAgI-(1-x)(Ag_2P_2O_6)$  and the second by formulae  $xAgI-(1-x)(Ag_2MoO_4)$ . This material can appear as amorphous and homogenous form or in form which contain crystalline precipitates. In described here work samples of investigated materials were obtained by rapid quenching from liquid phase [1]. Than material were investigated by X-ray technique and SEM Microscopy. Additionally compressibility coefficient of investigated materials ware measured by high pressure technique[2]. It was found that the greatest diversity of structure shows the  $xAgJ-(1-x)(AgMoO_4)$  samples (fig. 1). One can say that in this family at least three different types of structure exists. For samples with low concentration of silver iodide (low values of x) the materials are the composites formed of Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> columnar crystals and glasses. The characteristic feature of investigated samples is presence of the pores. For medium silver concentration materials have an amorphous structure. Internal arrangement of such material is described elsewhere [1]. In case of samples with high concentration of AgI the material is a two phase composite with the silver iodide crystalline precipitates. The structures of materials described by formulae  $xAgJ-(1-x)(Ag_2P_2O_6)$  are relatively less diversified (fig.2). Even in materials with low concentration of silver iodide no precipitates of Ag<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> are present. Consequently only two tapes of structures are present. The first one for x < 0.6 is homogenous and amorphous while the structures of materials for x>0.6 consist of  $\beta$ -AgI precipitates. It was also found that crystallographic structure affects its mechanical properties among them compressibility coefficient [1,3].

<sup>\*</sup> fizykcs@wp.pl

# A-91



Fig. 1. SEM pictures of  $xAgJ-(1-x)(Ag_2MoO_4)$  samples: x=0.3 left hand picture, middle one x=0,6, right hand picture x=0,95.



Fig. 2. Different structures of materials described by formula  $xAgJ-(1-x)(Ag_2P_2O_6)$  obtained by SEM. The left hand picture x<0.6, right hand picture x>0.6

### Literature

- Z Wiśniewski, R Wiśniewski, D Zasada, R Dziduszko T Wilczyńska ".Journal of Physics vol 144 (2009) p. 012084
- [2] Z. Wiśniewski, R. Wiśniewski, J.L. Nowiński, Solid State Ionics vol. 157 (2003) p.275
- [3] Z. Wiśniewski. R. Wisniewski, T. Wilczyńska Acta Physica Polonica vol 117 (2010) p.60

PLAKATY – SESJA B POSTERS – SESSION B

# SYNTEZA I STRUKTURA 1-(3,4-DICHLOROFENYLO)-6-FENYLO-7-HYDROKSY-2,3-DIHYDRO-1*H*-IMIDAZO [1,2-*a*]PIRYMIDYN-5-ONU

## <u>Waldemar Wysocki</u><sup>1</sup>, Dariusz Matosiuk<sup>2</sup>, Zbigniew Karczmarzyk<sup>1</sup>, Marzena Rządkowska<sup>2</sup>, Elżbieta Szacoń<sup>2</sup>, Zofia Urbańczyk-Lipkowska<sup>3</sup> i Przemysław Kalicki<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instytut Chemii, Akademia Podlaska, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce <sup>2</sup>Katedra i Zakład Syntezy i Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny, ul. Staszica 6, 20-081 Lublin <sup>3</sup>Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 02-093 Warszawa

Aminoimidazoliny i ich analogi są szeroko stosowane w medycynie, ze względu na ich dużą aktywność biologiczną. Pochodne diokso układów imidazo[1,2-a]imidazoli, imidazo[1,2-a][1,3,5]triazyn i imidazo[2,1-c][1,2,4]triazyn wykazują w testach farmakologicznych działanie przeciwbólowe bez typowych efektów ubocznych charakterystycznych dla analgetycznych leków przeciwbólowych [1]. W prezentowanym komunikacie przedstawiamy syntezę i strukturę krystaliczną 1-(3,4dichlorofenylo)-6-fenylo-7-hydroksy-2,3-dihydro-1*H*-imidazo[1,2-*a*]pirymidyn-5-onu, nowej skondensowanej pochodnej układu dioksoimidazopirymidynowego 0 potencjalnym działaniu analgetycznym. Związek ten otrzymano przez kondensację 1-(3,4-dichlorofenylo)-2-aminoimidazoliny-2 z podstawionym fenylem malonianem dietylowym w obecności metanolanu sodu pełniącego rolę katalizatora [2].

C33B	Dane krystalograficzne :	
	$C_{18}H_{13}Cl_2N_3O_2, M_r = 374.21,$	
C34B C31B C7B	układ trójskośny, P1,	
CI2A C35B C8B N6B C23B C12B	a = 11.7174(4) Å,	
CILA CILA	b = 11.9012(4)  Å,	
C25A C3A C3A C4B C2B C24B	c = 13.6483(4)  Å,	
OIIB NIR C21B C25B	$\alpha = 94.461(2)^{\circ},$	
C264 [C22A	$\beta = 112.577(1)^{\circ},$	
C21A C4B C5B	$\gamma = 104.89192)^{\circ},$	
NIA CZA CZA CZA	$V = 1664.86(10) \text{ Å}^3,$	
CSA CSA	Z = 4,	
C84	$D_x = 1.493 \text{ gcm}^{-3}$ ,	
CIA CIA CIA	$\mu = 3.360 \text{ mm}^{-1}, \text{CuK}\alpha,$	
O OILA CIGA CIGA CIGA	$\lambda = 1.54178 \text{ Å},$	
	T = 296(2) K,	
6344	R = 0.0521 dla 4044 refleksów.	

- D. Matosiuk, S. Fidecka, L. Antkiewicz-Michaluk, J. Lipkowski, I. Dybała, A. E. Kozioł, *Eur. J. Med. Chem.*, 37 (2002) 761.
- [2] W. Wysocki, D. Matosiuk, Z. Karczmarzyk, M. Rządkowska, Z. Urbańczyk-Lipkowska, Acta Cryst., E62 (2006) o2548.

# PSEUDOCENTROSYMMETRY IN (μ<sub>2</sub>-AQUA)-BIS-(AQUA-(2-PROPANOL-κΟ)-(μ<sub>2</sub>-TRICHLOROACETATO-κ<sup>2</sup>O,O')-(TRICHLOROACETATO-κΟ)-MANGANESE(II)) BIS-(2-PROPANOL) SOLVATE

## Vasyl Kinzhybalo and Tadeusz Lis

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

Binuclear metal complexes with bridging water deserve attention due to their similarity with enzyme active centers [1], in which water molecule is activated due to bridging coordination and strong hydrogen bonds.

 $[Mn_2(\mu-CCl_3COO)_2(CCl_3COO)_2(\mu-H_2O)(H_2O)_2(iso-C_3H_7OH)_2]\cdot 2(iso-C_3H_7OH)$  crystals were obtained by evaporation of Mn(CCl\_3COO)\_2·3H\_2O solution in 2-propanol. Crystals exposed to air decompose slowly.

Asymmetric unit of the crystal of title compound is built up from two independent binuclear manganese(II) molecules (Z' = 2). Each Mn atom possesses slightly distorted octahedral environment: three trichloroacetate anions (two bridging and one terminal), two water molecules (one bridging and one terminal) and one 2-propanol molecule. Some of CCl<sub>3</sub> groups are slightly disordered; occupation factors of minor positions are close to 5%. Only O–H…O type hydrogen bonds are present in the structure, they connect bimanganese molecules into columns parallel to [110]. Among structural peculiarities Cl…Cl contacts and asymmetry of C–O bonds of carboxylate anions should be mentioned.



Two independent molecules appear to be related by pseudocenter of symmetry at approximately  $\frac{1}{4}$ , 0,  $\frac{3}{4}$ . The difference between crystallographically independent molecules seems to be the result of Cl···Cl interactions.

#### Literature

[1] G. C. Dismukes, Chem. Rev., 96 (1996) 2909-2926.

# THE CRYSTAL STRUCTURE OF trans-DIIODIDOMETHOXIDOOXIDODIPYRIDINERHENIUM(V)

### Marta S. Krawczyk, Miłosz Siczek, Tadeusz Lis

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

The new compound of the formula  $[\text{ReO}(\text{OMe})I_2(\text{py})_2]$  was obtained in the reaction of  $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]I_3$  in methanol with an excess of HI [1, 2]. The  $[\text{ReO}_2(\text{py})_4]I_3$  complex was prepared according to the method presented previously [3].

In the title crystal comprised of  $[ReO(OMe)I_2(py)_2]$  molecules the  $Re^{5+}$  ion is bonded to the terminal oxygen atom,  $OCH_3$  group, two iodine atoms and two molecules of pyridine. The *methoxido* ligand is in *trans* position to *oxido* ligand. The nearly linear fragment of I–Re–I is formed. In the mutual *trans* positions there are also the pyridine ligands. The six-coordinated arrangement of rhenium(V) is a distorted octahedron.

The geometrical parameters of [ReO(OMe)I<sub>2</sub>(py)<sub>2</sub>] such as distances: Re–O<sub>methoxido</sub>, Re–O<sub>oxido</sub> and angles: O<sub>oxsido</sub>–Re–O<sub>methoxido</sub>, Re–O–CH<sub>3</sub> are in good agreement with corresponding values of other compounds belonging to the group of rhenium complexes with the O<sub>t</sub>–Re<sup>V</sup>–OMe moiety. *trans*-Diiodidomethoxido-oxidodipyridinerhenium(V) crystallizes in triclinic space group *P*-1 with unit cell parameters a = 6.926(3), b = 6.987(3), c = 15.820(8) Å,  $\alpha = 88.07(3)$ ,  $\beta = 87.10$ ,  $\gamma = 85.14(3)^\circ$ , V = 761.5(6) Å<sup>3</sup>, Z = 2, at T = 80(2) K.

The intermolecular stacking between pyridine rings is responsible for the stability of crystal. In the crystal packing the networks of weak C–H...O hydrogen bonds and I...I interactions can also be distinguished.



- [1] J. Lu, M.J. Clarke, Inorg. Chem., 28 (1989) 2315.
- [2] S. Fortin, A.L. Beauchamp, Inorg. Chim. Acta, 279 (1998) 159.
- [3] M. Siczek, M.S. Krawczyk, T. Lis, Acta Cryst., E65 (2009) m1057.

# EKSPERYMENTALNE I TEORETYCZNE BADANIE ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W MODELOWEJ POCHODNEJ WITAMINY D

## Maura Malińska<sup>1</sup>, Andrzej Kutner<sup>2</sup>, Michał Chodyński<sup>2</sup>, Krzysztof Woźniak<sup>1</sup>

Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Pasteura 1, Warszawa 02-093
 Instytut Farmaceutyczny, Rydygiera 8, Warszawa 01-793

Cząsteczka C-22 fenylosulfon fragmentu CD cholecalciferol (Rys.1) znalazła zastosowanie w syntezie pochodnych witaminy D m.in. parykalcytolu i jego diasteroizomeru 24R-parykaclcytolu.

Wykonałam dwa udokładnienia multipolowe; pierwszy oparty na eksperymentalnych czynnikach struktury (**SYN1\_p**) oraz drugi oparty na czynnikach struktury otrzymanych za pomocą pakietu CRYSTAL06[1] (**SYN1\_t**). Oba udokładnienia oraz analizę topologiczną wykonałam za pomocą pakietu XD [2], wykorzystujący model Hansena-Coppensa [3], który opisuje gęstość elektronową jako sumę trzech wkładów: gęstość rdzenia, sferyczną gęstość walencyjną i asferyczną gęstość walencyjną.

Analiza własności molekularnych (parametry gęstości elektronowej w punktach krytycznych, potencjał elektrostatyczny, moment dipolowy, energię oddziaływań pomiędzy całymi molekułami lub jej fragmentami) wykazała tendencję modelu teoretycznego do zawyżania tych wartości. Wiązania w grupie sulfonowej w model teoretyczny wykazują charakter jonowy, natomiast model eksperymentalny rozróżnia wiązania siarka – tlen, wskazując w jednym przeważający charakter jonowy, a w drugim kowalencyjny.



Rys. 1. Struktura SYN1. Na rysunku zaznaczone elipsoidy drgań termicznych z prawdopodobieństwem 50%..

- R. Dovesi, V. R. Saunders, R. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison I. J. Bush, P. Durco, and M. Llunell, CRYSTAL06 (CRYSTAL06 User's Manual. University of Torino, Torino, 2006).
- [2] Volkov, A.; Macchi, P.; Farrugia, L. J.; Gatti, C.; Mallinson, P.; Richter, T.; Koritsanszky, T. XD2006 - A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors, 2006.
- [3] Hansen, N. K.; Coppens, P. Acta Cryst., A34 (1978) 909

# A NOVEL RHENIUM(II) COMPLEX OF 2,3,5,6-TETRA(2-PYRIDYL)PYRAZINE – SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF RECL(TPPZ)(PPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][REO<sub>4</sub>]

## M. Wolff, B. Machura, I. Gryca

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna 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.

Here we would like to present the synthesis, spectroscopic characterization and X-ray studies of new rhenium(II) complex of 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine. The [ReCl(tppz)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][ReO<sub>4</sub>] complex crystallizes in P-1 space group. The classical hydrogen bonds are not found in the structure [ReCl(tppz)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][ReO<sub>4</sub>], only some of no real significance C—H•••X weak inter- and intramolecular hydrogen bonds exist. The pseudooctahedral environment of Re center in [ReCl(tppz)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> shows clear distortions induced by narrow bite angles of the tridentate coordinated 2,3,5,6-tetra(2-pyridyl)pyrazine. The chloride ion and tppz molecule hold the equatorial positions. The axial positions of the distorted octahedron of [ReCl(tppz)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> are occupied by triphenylphosphine molecules.



Figure 1. The molecular structure of [ReCl(tppz)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>][ReO<sub>4</sub>].

# SYNTHESIS, X-RAY STRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF A SERIES OF NOVEL RHENIUM(V) OXOCOMPLEXES CONTAINING INDAZOLE-3-CARBOXYLIC ACID AS LIGAND

M. Wolff<sup>a</sup>, B. Machura<sup>a</sup>, A. Świtlicka<sup>a</sup> i R. Kruszyński<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland <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

Here we would like to present the synthesis, spectroscopic characterization and X-ray studies of new rhenium(V) oxocomplexes of indazole-3-carboxylic acid (Ind-3-COOH). Indazole and its derivatives have gained considerable importance in recent year in view of their promising applications in the fields of agriculture, industry, biology and medicinal chemistry. Several indazoles are found to exhibit significant levels of activity as HIV protease inhibitors, serototonin 5-HT<sub>1α</sub>, 5-HT<sub>2</sub> and 5-HT<sub>3</sub> receptor antagonists and aldol reductase inhibitors. The [ReOX<sub>2</sub>(Ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·OPPh<sub>3</sub>, X = Cl, Br and [ReOCl<sub>2</sub>(Ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)] complexes have been prepared in the reaction of [ReOX<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] with indazole-3-carboxylic acid in molar ratio 1:1.



Figure 1. The molecular structure of [ReOCl<sub>2</sub>(Ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·OPPh<sub>3</sub>

The crystal structures of three complexes have been determined: [ReOCl<sub>2</sub>(Ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·OPPh<sub>3</sub> crystallises in the monoclinic space group P2<sub>1</sub>/c and has unit-cell dimensions a = 15.0561(3), b = 13.9749(18), c = 18.6821(2),  $\beta$  = 95.263(14), [ReOCl<sub>2</sub>(Ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)] crystallises in the orthorhombic space group Pbca with a = 20.8683(12), b = 13.8188(9), c = 35.8034(18), [ReOBr<sub>2</sub>(Ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]·OPPh<sub>3</sub> crystallises in the monoclinic space group P2<sub>1</sub>/c with a =15.5403(2), b = 14.0150(2), c = 18.9639(2),  $\beta$  = 94.3420(10).

The complexes [ReOX<sub>2</sub>(Ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)] show octahedral geometry around the central rhenium atom defined by the terminal oxo-group, two halide ions, phosphorus atom of PPh<sub>3</sub> molecule, and N,O donors of the Ind-3-COO ligand. The halide ions are arranged in *cis* geometry, and triphenylphosphine molecule with their  $\pi$ acidity adopts *cis* position with respect to the linear O=Re–O unit. Consequently, the O=Re–O core with multiply bonded oxo ligand is stabilized to some extent due to accessible  $\pi$ -donation from rhenium to PPh<sub>3</sub> molecule.



Figure 2. The molecular structure of [ReOCl<sub>2</sub>(Ind-3-COO)(PPh<sub>3</sub>)]

# STRUKTURA KRYSTALICZNA DWÓCH POCHODNYCH FLAWONOLI

## Michał Wera<sup>a</sup>, Artur Sikorski<sup>a</sup>, Alexander D. Roshal<sup>b</sup> i Jerzy Błażejowski<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Sobieskiego 18, 80-952 Gdańsk, <sup>b</sup>Instytu Chemii, Uniwersytet w Charkowie, Plac Svobody 4, Charków, 60177 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 dwóch pochodnych flawonoli – 2-(4-fluorofenylo)-3-hydroksy-4*H*-chromeno-4-onu (związek I) (grupa przestrzenna: P2<sub>1</sub>/c, a = 15.597(1)Å, b = 3.879(1)Å, c = 19.166(1)Å,  $\beta$  = 103.91(1)°; R<sub>1</sub> = 4,99%, wR<sub>2</sub> = 10,86% dla I>2 $\sigma$ (I)) oraz 2-(4-hydroksyfenylo)-3-hydroksy-4*H*-chromeno-4-onu (związek II) (grupa przestrzenna: P2<sub>1</sub>/c, a = 3.790(1)Å, b = 17.638(2)Å, c = 16.775(2)Å,  $\beta$  = 90.97(1)°; R<sub>1</sub> = 5,97%, wR<sub>2</sub> = 14,06% dla I>2 $\sigma$ (I)).

Praca finansowana w ramach grantu DS/8220-4-0087-10.



- [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.

## **CRYSTAL STRUCTURE OF TRIACETYLPHLOROGLUCINOL**

## Ilia E. Serdyuk<sup>a</sup>, <u>Michal Wera<sup>b</sup></u>, Alexander D. Roshal<sup>a</sup>, Pawel Sowiński<sup>c</sup> and Jerzy Błażejowski<sup>b</sup>.

<sup>a</sup>Institute of Chemistry at V. N. Karazin National University, 4, Svoboda sqr., Kharkov, 61077, Ukraine;

<sup>b</sup>Faculty of chemistry, University of Gdańsk, 18 J. Sobieskiego str., Gdańsk, 80-952, Poland;

<sup>c</sup>Faculty of chemistry, Technical University of Gdańsk,11/12 G. Narutowicza str., Gdańsk, 80-233, Poland.

Acyl derivatives of phloroglucinol are suitable (convenient) intermediate products for synthesis of a number of biologically active compounds, analogs of natural flavonoids, drugs, optical switches, etc [1,2]. Special reactivity and structure of phloroglucinol derivatives are due to the keto/enol tautomerism, which explains formation of several tautomers interacting with other reagents by phenol hydroxyls, or by carbonyl groups [3,4].

The present work is devoted to investigation of the crystal structure of such tautomer – 1,3,5-trihydroxy-2,4,6-triacetylbenzne (space group: P2<sub>1</sub>/c, a = 9.523(1)Å, b = 16.675(2)Å, c = 7.392(1)Å,  $\beta$  = 108.12(1)°; R<sub>1</sub> = 5,50%, wR<sub>2</sub> = 13,86% for I>2 $\sigma$ (I).

This work was financed by the State Funds for Scientific Research (grant DS/8220-4-0087-10).



- [1] J.H. Chong, M. Sauer, B.O. Patrick, M.J. MacLachlan, Org. Lett., 5 (2003) 3823-3826.
- [2] R.L. Shriner, E.C. Kleiderer, J. Am. Chem. Soc., 51 (1929) 1267-1270.
- [3] H. Fiege, H.W. Voges, T. Hamamoto, S. Umemura, T. Iwata, H. Miki, Y. Fujita, H.J. Buysch, D. Garbe, W. Paulus, *Phenol Derivatives* in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [4] M. Lohrie, W. Knoche, J. Am. Chem. Soc., 115 (1993) 919-924.

## STUDIES IN Li(I) COORDINATION CHEMISTRY

### Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 03-195 Warszawa, ul. Dorodna 16

## Poly[(µ<sub>2</sub>-pyrazine-2,5-dicarboxylato-N,O;N'O')bis(µ<sub>2</sub>-aqua)dilithium(I)]

In the structure of the title complex two symmetry independent Li(I) ions are bridged by a pyrazine-2,5-dicarboxylate ligand molecule *via* its N,O bonding groups and water O atoms to form molecular ribbon. These ribbons are bridged by another water O atoms coordinated to Li(I) ions into molecular layers, which, held together by a network of hydrogen bonds, give rise to a three-dimensional polymeric structure. Both Li(I) ions show distorted trigonal-bipyramidal geometry with coordination number five.



## *catena*-Poly[μ-3-aminopyrazine-2-carboxylato-κ<sup>3</sup>N,O;O)(μ-aqua)lithium(I)]

The structure is composed of centro-symmetric dinuclear units in which Li(I) ions are bridged by bidentate carboxylate O atoms donated by two ligand molecules. Water O atoms bridge the dimmers into molecular columns which are held by a network of hydrogen bonds. The Li(I) ion adopts trigonal-bipyramidal geometry with coordination number five.



# CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW Pb(II) COORDINATION POLYMER WITH PYRAZOLE – 4 – CARBOXYLATE AND WATER LIGANDS

### Wojciech Starosta and Janusz Leciejewicz

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, 03-195 Warszawa, ul. Dorodna 16

Lead(II) complex with pyrazole-4-carboxylate and water ligands - *catena*-aquobis( $\mu$ -pyrazole-4-carboxylato-O,O';O)lead(II) semihydrate has a structure composed of molecular ribbons in which Pb(II) ions coordinated by both carboxylate O atoms of two symmetry independent ligand molecules are bridged by one of the O atoms of each ligand. In addition, the Pb(II) ion is coordinated by a water O atom. The environment of a Pb(II) ion consists of seven O atoms with a complicated geometry. The ribbons are held together by hydrogen bonds.



# DWA SPOSOBY WIĄZANIA KWASÓW TŁUSZCZOWYCH O KRÓTKICH ŁAŃCUCHACH DO WOŁOWEJ BETA-LAKTOGLOBULINY

## <u>Joanna Loch</u><sup>a</sup>, Agnieszka Polit<sup>b</sup>, Andrzej Górecki<sup>b</sup>, Piotr Bonarek<sup>b</sup>, Katarzyna Kurpiewska<sup>a</sup>, Marta Dziedzicka-Wasylewska<sup>b</sup> i Krzysztof Lewiński<sup>a</sup>

 <sup>a</sup> Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Zespół Krystalochemii Białek, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
 <sup>b</sup> Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Zakład Biochemii Fizycznej, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

Wołowa beta-laktoglobulina (LGB) to białko mleka krowiego należące do rodziny lipokalin, cechujące się wysokim powinowactwem, ale niską specyficznością wiązania hydrofobowych ligandów. Biologiczna funkcja beta-laktoglobuliny nie została dotychczas jednoznacznie określona. Przypuszcza się, że LGB jest zaangażowana w transport kwasów tłuszczowych i retinolu [1]. Dotychczas uważano, że betalaktoglobulina wiąże kwasy tłuszczowe zawierające od 12 do 20 atomów węgla a powinowactwo białka do nasyconych kwasów maleje w szeregu: kwas palmitynowy ( $C_{16}$ ), stearynowy ( $C_{18}$ ), mirystynowy ( $C_{14}$ ), arachidowy ( $C_{20}$ ) i laurynowy ( $C_{12}$ ) [2]. Wiązanie kwasu kaprynowego ( $C_{10}$ , DKA) i kaprylowego ( $C_8$ , OCA) było dotychczas wykluczane [2].

Przeprowadzone badania spektroskopowe oraz otrzymane struktury krystaliczne kompleksów białko-ligand ujawniły, że beta-laktoglobulina wiąże kwasy tłuszczowe o łańcuchach krótszych niż 12 atomów węgla. Wyznaczona przy pomocy spektroskopii fluorescencyjnej pozorna stała asocjacji (K<sub>a</sub>') dla kompleksu LGB-OCA wynosi 10.8 ±  $1.7 \times 10^3$  M<sup>-1</sup> natomiast dla kompleksu LGB-DKA 6.0 ±  $0.5 \times 10^3$  M<sup>-1</sup>. Wyznaczone przy założeniu stechiometrii wiązania białko:ligand = 1:1, wartości K<sub>a</sub>' wskazują na znacznie niższe powinowactwo laktoglobuliny do kwasów o 8 i 10 atomach węgla w stosunku do dłuższych kwasów tłuszczowych.



Rysunek 1. Struktury krystaliczne kompleksów beta-laktoglobuliny z kwasem kaprylowym  $C_8H_{16}O_2$  (A) i kwasem kaprynowym  $C_{10}H_{20}O_2$  (B).

Kryształy kompleksów białko-ligand otrzymano metodą wiszącej kropli. Niskotemperaturowe (110 K) pomiary dyfraktometryczne wykonano na dyfraktometrze SuperNova ( $\lambda = 1.54$  Å, 50 kV, 1 mA). Struktury o symetrii P3<sub>2</sub>21 rozwiązano metodą podstawienia molekularnego i udokładniono z rozdzielczością 1.80 Å.

Analiza strukturalna kompleksów białko-ligand wykazała, że kwasy kaprylowy i kaprynowy są wiązane w centralnej beta-baryłce, ale oddziałują z białkiem w różny sposób (Rysunek 1). Krótszy kwas kaprylowy został zlokalizowany w górnej części beta-baryłki, w pobliżu polarnych reszt aminokwasowych leżących na pętli CD, natomiast kwas kaprynowy wiązany jest w dolnej, hydrofobowej części centralnej beta-baryłki. Kwas kaprylowy oddziałuje z białkiem za pomocą wiązania wodorowego, w którym uczestniczy Glu62 a w jego utworzeniu pośredniczy też cząsteczka wody silnie zasocjowana do grupy karboksylowej kwasu. W wiązanie kwasu kaprynowego zaangażowane są głównie oddziaływania hydrofobowe, jednak jego grupa karboksylowa również posiada silnie związaną poprzez wiązanie wodorowe cząsteczkę wody.

struktury krystaliczne Znane dotychczas laktoglobuliny Z kwasami tłuszczowymi [3-5], wskazywały, że grupa karboksylowa liganda związanego do LGB oddziałuje z polarnymi resztami a łańcuch weglowy ukryty jest wewnątrz beta-baryłki. Wyznaczone struktury kompleksów LGB-OCA i LGB-DKA ujawniaja, że to długość łańcucha węglowego liganda decyduje o jego lokalizacji w cząsteczce białka. Kwasy krótsze niż 10-węglowe, mające bardziej polarne cząsteczki, są zatrzymywane w górnej części beta-baryłki, a w ich wiązaniu dominują oddziaływania polarne. W wiązaniu 10-węglowych i dłuższych główną rolę odgrywają oddziaływania kwasów hydrofobowe. Po raz pierwszy zaobserwowano także, że w wiązaniu kwasów tłuszczowych do laktoglobuliny bierze udział cząsteczka wody silnie zasocjowana do grupy karboksylowej liganda.

Otrzymane wyniki badań spektroskopowych oraz analiza strukturalna potwierdziły, że kwasy tłuszczowe o krótkich łańcuchach również mogą być wiązane przez beta-laktoglobulinę, jednak z niższym powinowactwem. Laktoglobulina wydaje się być "naturalnie zaprojektowana" do wiązania dłuższych kwasów tłuszczowych, jednak ze względu na jej potencjalne zastosowanie jako uniwersalnego molekularnego transportera [6], zdolności wiążące tego białka muszą zostać dobrze scharakteryzowane. Otrzymane wyniki pozwalają także na projektowanie i wybór nowych, potencjalnych ligandów laktoglobuliny. Związki, które najsilniej będą wiązały się z naturalną beta-laktoglobuliną powinny zawierać przynajmniej 10- a lepiej 12-węglowy łańcuch.

- [1] G. Kontopidis, C. Holt, L. Sawyer, J. Dairy Sci., 87 (2004) 785–796.
- [2] D. Frapin, E. Dufour, T. Haertle, *J Protein Chem.*, **12** (1993) 443-9.
- [3] G. Kontopidis, C. Holt, L. Sawyer, J Mol Biol., 318 (2002) 1043-1055
- [4] S-Y Wu, M.D. Pérez, P. Puyol, L. Sawyer, J Biol Chem., 274 (1999) 170-174
- [5] B.Y. Qin, L.K. Creamer, E.N. Baker, G.B. Jameson., *FEBS Lett.*, **438** (1998) 272-278
- [6] F. Zsila, E. Hazai, L. Sawyer, J. Agric. Food Chem., 53 (2005) 10179-10185

## β-AMINOALKOHOLE ARYLOWE I BENZOFURANOWE

Anna Kozakiewicz<sup>a</sup>, Agnieszka Tafelska-Kaczmarek<sup>b</sup>, Krzysztof Skowerski<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii <sup>b</sup> Katedra Chemii Organicznej Wydział Chemii UMK Gagarina 7, 87-100 Toruń.

 $\beta$ -Aminoalkohole benzofuranowe wykazują działanie  $\beta$ -adrenergiczne [1], antyarytmiczne [2], obniżają ciśnienie krwi [3] i hamują działanie niektórych enzymów [2,4]. Ostatnio podejmowane są też badania w kierunku wykorzystania tych związków jako modulatorów oporności wielolekowej [5]. Spośród tych związków największe zainteresowanie wzbudza bufuralol **1**.



 $\beta$ -Aminoalkohole z II-rzędowową grupą aminową **1-3** zostały otrzymane w enancjoselektywnej redukcji  $\alpha$ -iminoketonów metodą transferowego wodorowania z wykorzystaniem katalizatora rodowego.  $\beta$ -Imidoalkohol **4** powstał w wyniku redukcji odpowiedniego  $\alpha$ -imidoketonu metodą wodorowania "ciśnieniowego".

Z  $\beta$ -imodoalkoholu w prosty i dogodny sposób można otrzymać  $\beta$ -aminoalkohol z I-rzędową grupą aminową. Przeprowadzono badania strukturalne czterech związków 1-4, pochodnych benzenu oraz benzofuranu. Konfigurację *R* na atomie węgla C10 w związku 1 oraz konfigurację *S* na atomie węgla C7 w związkach 2-4 określono metodą Flacka [6]. W strukturach związków 2 i 3 występuje przeniesienie protonu z grupy hydroksylowej na aminowy atom azotu.

- [1] G. A. Fothergill, J. M. Osbond, J. C. Wickens, Arzneim.-Forsch. Drug Res., 27 (1977) 978.
- [2] G. Ecker, W. Fleischhacker, T. Helml, C. R. Noe, S. Scasny, R. Lemmens-Gruber, C. Studenik, H. Marei, P. Heistracher, *Chirality*, 6 (1994) 329.
- [3] D. Magometschnigg, J. Bonelli, G. Hitzenberger, G. Kaik, A. Korn, Int. J. Clin. Pharmacol. Biopharm., 16 (1978) 54.
- [4] D. N. Li, P. M. Pritchard, S. P. Hanlon, B. Burchell, C. R. Wolf, T. Friedberg, J. Pharmacol. Exp. Ther., 289 (1999) 661.
- [5] S. Rebitzer, D. Annibali, S. Kopp, M. Eder, T. Langer, P. Chiba, G. F. Ecker, C. R. Noe, *Il Farmaco*, 58 (2003) 185.
- [6] H. D. Flack, Acta Cryst. A., 39 (1983) 876.

## KOMPLEKSY ŻELAZA Z WIELOKLESZCZOWYMI LIGANDAMI TYPU NO

## Andrzej Wojtczak, Anna Kozakiewicz

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

Metaloenzymy zawierające żelazo (np. cytochrom P450, dioksygenazy) pełnią ważną rolę w biodegradacji toksyn [1]. W cyklu katalitycznym aktywacji ditlenu ważną rolę odgrywają struktury pośrednie zawierające żelazo na wysokich stopniach utlenienia ( $Fe^{IV}$ ) [2]. Żelazo na wysokich stopniach utlenienia jest stabilizowane przez ligandy N- i O-donorowe (reszty Tyr i His, porfiryny) tworzące sferę koordynacyjną Fe. Kompleksy Fe(II/III) z chelatującymi ligandami typu O/N stanowią dobry model dla centrów aktywnych takich metaloenzymów. Kompleksy Fe(III) wykazujące zdolność do cięcia DNA w procesie fotolizy bada się dla potrzeb terapii fotodynamicznej [3]. Zbadano strukturę kompleksu Fe z ligandem pochodną glicyny (1) i etylenodiaminy (2)



Kompleks 1 ma postać monomeryczną, w którym ligand czterokleszczowo wiąże się z jonem metalu przez dwa fenolowe atomy tlenu, atom tlenu grupy karboksylowej oraz atom azotu. Struktura zawiera łańcuchy cząsteczek mostkowane przez grupy karboksylowe fragmentu. Sfera koordynacyjna Fe w kompleksach 1 ma geometrię zdeformowanej piramidy tetraedrycznej. Kompleks 2 jest dimerem, w którym monomery połączone są mostkami tlenowymi. Dwie cząsteczki dimerycznego kompleksu 2 łączą się wiązaniem wodorowym przez niekoordynujące grupy CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH. Sfera koordynacyjna Fe w kompleksie 2 ma geometrię zdeformowanego oktaedru.

- [1] P. Mialane et al., Inorg. Chim. Acta 263 (1997) 367.
- [2] J.B.H Strautmann et al., Inorg. Chem. 47 (2008) 6804.
- [3] M. Roy et al., Inorg. Chem. 46 (2007) 4368.

## SYNTHESIS AND X-RAY STRUCTURE OF [Cu(bpzm)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)Cl]Cl·H<sub>2</sub>O

I. Nawrot<sup>1</sup>, B. Machura<sup>1</sup>, A. Świtlicka<sup>1</sup>, R. Kruszyński<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9<sup>th</sup> Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland
 <sup>2</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,

Bis(pyrazol-1-yl)alkanes and their derivatives constitute a family of stable and flexible bidentate ligands, isoelectronic and isosteric with the well-known bis(pyrazolyl)borates. The coordination properties of bis(pyrazol-1-yl)alkanes may be varied in a rather wide range by introducing substituents into the pyrazole rings. Hence, the donor ability of the ligands is determined by the presence of electron-withdrawing or electron-donating functional groups, and steric factors altered by the introduction of bulky alkyl groups into the rings and the alkane bridge between them. These molecules form a variety of coordination compounds with main group and transition metals [1-3].

Due to the unique structural properties bis(pyrazol-1-yl)methane-copper(II) complexes have attracted the attention of several research groups during the past three decades. The geometry around the copper(II) in the complexes incorporating two bis(pyrazolyl)methane (bpzm) type ligands can be varied by changing the steric demand of substituents introduced at both the 3<sup>rd</sup> and 5<sup>th</sup> positions of the pyrazolyl rings. The Cu(N–N)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> compounds may occur either in octahedral geometry leaving two *cis*positions for X ligands, or in a tetrahedral geometry without space in inner sphere for X ligands, and also in a five-coordinate geometry with one X ligand in second coordination sphere. Furthermore, in dependence of steric demand of substituents of bpzm ligands different coordination ability of the counter anions (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> and ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) towards copper(II) has been observed [4].

Here we present synthesis and structural studies for  $[Cu(bpzm)_2(H_2O) Cl]Cl \cdot H_2O$ . The divalent copper ion is six-coordinate and the coordination geometry is best described as distorted tetragonal bipyramid with the chloride ion and oxygen atom from water molecule in the axial positions, and the equatorial plane defined by four nitrogen atoms of two bis(pyrazol-1-yl)methane molecules.

The molecular structure and the selected bond distances and angles of the  $[Cu(bpzm)_2(H_2O)Cl]Cl\cdot H_2O$  are presented below:

0(1)	Bond lengths [Å]	
	Cu(1)-N(1)	2.008(3)
8	Cu(1)-N(3)	2.004(3)
C(10) C(9) C(8) C(11) C(1) C(1) C(1) C(2) N(1) C(3)	Cu(1)-N(5)	2.016(3)
	Cu(1)-N(7)	2.021(3)
	Cu(1)-Cl(1)	2.6838(8)
	Bond angles [°]	
C(11)	N(1)-Cu(1)-N(5)	90.50(10)
	N(1)-Cu(1)-N(7)	173.22(12)
N18/10 C(4)	N(1)-Cu(1)-Cl(1)	92.73(8)
	N(3)-Cu(1)-N(1)	88.67(11)
C(12) C(13) C(14) C(2) C(7) C(6) C(5) C(6) C(6)	N(3)-Cu(1)-N(5)	172.99(12)
	N(3)-Cu(1)-N(7)	91.22(11)
	N(3)-Cu(1)-Cl(1)	94.64(8)
	N(5)-Cu(1)-N(7)	88.79(11)
	N(5)-Cu(1)-Cl(1)	92.35(8)
	N(7)-Cu(1)-Cl(1)	94.03(8)

- 1. C. Pettinari, R. Pettinari, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 525.
- 2. C. Pettinari, R. Pettinari, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 663.
- 3. F.H. Allen, Acta Crystallogr. B58 (2002) 380.
- 4. K. Fujisawa, R. Kanda, Y. Miyashita, K. Okamoto, Polyhedron 27 (2008) 1432-1446

# SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, MAGNETIC PROPERTIES AND SPECTROSCOPIC ANALYSIS OF HETEROBIMETALLIC COORDINATION POLYMER [Cu(bpzm)<sub>2</sub>Hg(SCN)<sub>4</sub>]<sub>n</sub>

I. Nawrot<sup>1</sup>, B. Machura<sup>1</sup>, A. Świtlicka<sup>1</sup>, J. Mroziński<sup>2</sup>, R. Kruszynski<sup>3</sup>, J. Kusz<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9th Szkolna St.,40-006 Katowice, Poland

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Wroclaw University, F. Joliot-Curie 14 St., 50-383 Wrocław, Poland

<sup>3</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>4</sup>Institute of Physics, University of Silesia, 4th Uniwersytecka St., 40-006 Katowice

The design and synthesis of organic/inorganic homo- and hetero-metallic coordination polymers is one of the most interesting topics in current coordination chemistry and crystal engineering, Thanks to unique structures, properties and reactivities a lot of hybrid coordination polymers has been employed in catalysis, molecular adsorption, molecular magnetism, nonlinear optics, luminescence or model bioinorganic chemistry [1,2].

Intensive magnetostructural investigations of homo- and heteropolynuclear complexes have contributed to the understanding of the factors governing the sign and the magnitude of the intramolecular exchange interactions between either identical or different paramagnetic centers [3,4]. The studies have shown that the tetrahedral anion  $[Hg(SCN)_4]^{2-}$  provides an interesting design possibility. Furthermore, the  $Hg(CN)_2$ -based coordination polymers studied recently by Lenzoff and coworkers represent unusual examples of mercury(II) (a diamagnetic d<sup>10</sup> metal center) mediating a magnetic interaction [5].

We were keen to examine the possibility of synthesis of coordination polymers in the reactions of  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$  with  $Cu(N-N)_2X_2$  (where N-N = bis(pyrazol-1yl)methane (bpzm). The complex crystallizes in the P-1 space group with an asymmetric unit consisting of the anion  $[Hg(SCN)_4]^{2-}$  and two halves of the  $[Cu(bpzm)_2]^{2+}$  cation. The both Cu(II) atoms reside on a centers of symmetry. The adjacent units  $[Cu(bpzm)_2]^{2+}$  and  $Hg(SCN)_4]^{2-}$  are conjoined into a one-dimensional zigzag chain through bridging thiocyanate ions. The Cu(II) ions are six-coordinate and the coordination geometry is best described as distorted tetragonal bipyramid with the equatorial plane defined by four nitrogen atoms of the bis(pyrazol-1-yl)methane. The nitrogen atoms of the thiocyanate ions occupy the axial positions. Due to the Jahn-Teller effect the Cu–N<sub>ax</sub> bond lengths are much longer than the Cu–N<sub>eq</sub> distances, but both the Cu–N<sub>eq</sub> and Cu–N<sub>ax</sub> lengths are typical of six-coordinated copper(II) complexes

A small, positive value of Weiss constant and intermolecular exchange parameter obtained from calculation confirms the occurrence of weak ferromagnetic interactions between the copper centers in the crystal lattice. The IR spectra clearly

show the presence of the thiocyanato end-to-end bridging (Cu–NCS–Cu) groups. The 1D structure of polymer  $[Cu(bpzm)_2Hg(SCN)_4]_n$  is presented in Figure 1.



Figure 1. The 1D structure of 1. Color codes: orange, Cu; pink, Hg; yellow, S; purple, N; grey, C; white, hydrogen.

- [1] S.A. Barnett, N. R. Champness, Coord. Chem. Rev., 246 (2003) 145.
- [2] A.Y. Robin, K.M. Fromm, Coord. Chem. Rev., 250 (2006) 2127.
- [3] O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, New York, 1993.
- [4] F O. Kahn, Adv. Inorg. Chem. 43 (1995) 179.
- [5] D. B. Leznoff, N. D. Draper, R. J. Batchelor, Polyhedron, 22 (2003) 1735

# NOVEL TRICARBONYL RHENIUM COMPLEX OF 2,2'-BIS(4,5-DIMETHYLIMIDAZOLE) - SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION, X-RAY STRUCTURE AND DFT CALCULATIONS

## I. Gryca, B. Machura, A. Świtlicka

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland

Metal complexes containing imidazole-based ligands are subject of intensive researches owing to their rich coordination chemistry and a number of established and potential application areas. The imidazole ring is an essential metal binding site in metalloproteins, therefore complexes containing imidazole-derived ligands are important in the context of biomimetic models [1,2]. Due to the favourable nuclear properties of <sup>186</sup>Re and <sup>188</sup>Re nuclides (<sup>186</sup>Re: 1.07

Due to the favourable nuclear properties of <sup>186</sup>Re and <sup>188</sup>Re nuclides (<sup>186</sup>Re: 1.07 MeV  $\beta$ - emitter,  $t_{1/2}$  90 h) and <sup>188</sup>Re: 2.12 MeV  $\beta$ -emitter,  $t_{1/2}$  17 h) in radionuclide therapy, design, synthesis and reactivity of novel rhenium complexes incorporating imidazole-derived ligands, are of particular interest [3,4].

Here, we present the synthesis, structural and spectroscopic characterization of the Re(I) tricarbonyl of 2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole) (tmbiimH<sub>2</sub>).

The complex  $[Re(CO)_3(tmbiimH_2)Cl]$  was prepared by refluxing of  $[Re(CO)_5Cl]$  with a small excess of the 2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole) (tmbiimH\_2) in chloroform.

 $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}] + 2,2'-\text{bis}(4,5-\text{dimethylimidazole}) \rightarrow [\text{Re}(\text{CO})_3(\text{tmbiimH}_2)\text{Cl}] + 2\text{CO}$ 

The complex  $[Re(CO)_3(tmbiimH_2)Cl]$  crystallises in P2<sub>1</sub>/c space group. The pyrrole-type nitrogens (N–H) are involved in hydrogen bond formation. The N—H•••Cl hydogen bonds links complex molecules into dimers. Additionally in the structure exists intermolecular C—H•••O interactions, which can be classified as weak hydrogen bonds [5].

The complex [Re(CO)<sub>3</sub>(tmbiimH<sub>2</sub>)Cl] can be considered as distorted octahedron with the largest deviations from the expected 90° bond angles coming from the bite angle of the tmbiimH<sub>2</sub> ligand. It equals to 74.55(13)°, and it is similar to those reported for [ReCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(biimH<sub>2</sub>)]Cl (76.1(3)°), [ReBr<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(biimH<sub>2</sub>)]Br, (76.4(3)°) and [ReCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(biimH)] (75.3(3)°) [6].

The carbonyl ligands are arranged in a *facial* fashion, and the Re–C, Re–N bond and Re–N bond lengths are within the range expected for such complexes [7].



Figure 1. The molecular structure of  $[Re(CO)_3(tmbiimH_2)Cl]$ . Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

The geometry of [Re(CO)<sub>3</sub>(tmbiimH<sub>2</sub>)Cl] was optimised in a singlet state by the DFT method with the B3LYP functional of GAUSSIAN-09. The low-lying virtual orbitals correspond to  $\pi$ -antibonding orbitals of 2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole) and carbonyl ligands. The HOMO is predominately localized on the 2,2'-bis(4,5-dimethylimidazole) ligand with some contribution of d<sub>Re</sub> orbitals. The HOMO-1, HOMO-2 and HOMO-3 are to a large extent formed by Re 5d orbitals mixed with CO  $\pi^*$  orbitals. The HOMO-1 and HOMO-2 orbitals contain also an admixture of chloride  $p_{\pi}$  orbitals. The solvent effect was simulated using the polarizable continuum model with the integral equation formalism.

- [1] P. Deschamps, P.P. Kulkarni, M. Gautam-Basak, B. Sarkar, Coord. Chem. Rev, 249 (2005) 895.
- [2] O. Szilágyi, K. Ösz, K. Várnagy, D. Sanna, H. Süli-Vargha, I. Sóvágó, G. Micera, Polyhedron, 25 (2006) 3173.
- [3] W. Volkert, W.F. Goeckeler, G.J. Ehrhardt and A.R. Ketring, J. Nucl. Med. 32 (1991) 174.
- [4] E.A. Deutsch, K. Libson, J.L. Vanderheyden, Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine, Raven Press, New York, 1990.
- [5] G. R. Desiraju, T. Steiner, The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology, Oxford University Press, (1999).
- [6] S. Fortin, P.L. Fabre, M. Dartiguenave, A. L. Beauchamp, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2001) 3520.
- [7] F.H. Allen, Acta Crystallogr. B58 (2002) 380.

# P-TOLYLIMIDO RHENIUM(V) COMPLEXES - SYNTHESIS, X-RAY STUDIES, SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND DFT CALCULATIONS

## I. Gryca, B. Machura, M. Wolff, A. Świtlicka

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St.,40-006 Katowice, Poland

Imido complexes are in the center of scientific interest in context of basic research and employment of them in catalysis. These compounds have been successfully employed in the catalytic hydroamination of alkynes, the synthesis of various nitrogen heterocycles, alkene methathesis, activation of hydrocarbons including methane, and in cycloaddition reactions with unsaturated organic substrates [1,2]. Furthermore high-valent imido complexes of Re and Tc have been also proposed as potential radiopharmaceuticals [3].

In this context, the design, synthesis and reactivity of novel imido rhenium complexes has become the aim of several laboratories, including ours.

Here we present synthesis and structural studies of the following p-tolylimido rhenium(V) complexes  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)X_3(EPh_3)_2]$  (X=Cl, Br; E=As, P) and  $[Re(p-NC_6H_4CH_3)Cl_2(hmpbta)(PPh_3)]$  MeCN.

The diamagnetic complexes  $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)X_3(\text{EPh}_3)_2]$  have been prepared in good yield by a standard method – in the reactions of *trans*- $[\text{ReOX}_3(\text{EPh}_3)_2]$  with an excess of p-toluidine in benzene:

$$[\operatorname{ReOX}_3(\operatorname{EPh}_3)_2] + p - H_2 N - C_6 H_4 - CH_3 \rightarrow [\operatorname{Re}(p - NC_6 H_4 CH_3) X_3(\operatorname{EPh}_3)_2] + H_2 O$$

$$(X=Cl, Br; E=P, As)$$

The substitution reaction of  $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$  with 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole (Hhmpbta) leads to the formation of the neutral imido compound  $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{hmpbta})(\text{PPh}_3)]$  MeCN.

All the complexes  $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)X_3(\text{EPh}_3)_2]$  show octahedral geometry about the central rhenium atom defined by the p-methylphenylimido group, three halide ions in *meridional* geometry and the two mutually *trans* triphenylphosphine or triphenylarsine molecules. The ligands *cis* to the p-methylphenylimido group are all bowed slightly away from p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> moiety to minimize steric congestion around the rhenium atom.

The Re(1)–N(1)–C(37) bond angles in the structures [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)  $X_3(EPh_3)_2$ ] [170.32(17)° for [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](1), 176.87(19)° for [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](2) and 169.4(2)° for [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub> (AsPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](3) and 176.8(3)° for [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Br<sub>3</sub>(AsPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](4) agree with the linear coordination mode of the arylimido ligands. The Re–N(1) bond lengths of [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)X<sub>3</sub>(EPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [1.7113(19) Å for 1, 1.710(2) Å for 2 and 1.726(3) Å for 3 and 1.707(3) Å for 4] fall in the range 1.67-1.74Å, typical of mononuclear complexes of rhenium(V) having [Re=NR]<sup>3+</sup> core, and indicate the presence of a triple bond Re=N [4,5].

 $[Re(p-NC_6H_4CH_3)Cl_2(hmpbta)(PPh_3)]$  MeCN is The rhenium atom of coordinated by p-methylphenylimido group, two chloride ions, the phosphorus atom of PPh<sub>3</sub> molecule and the bidentate N,O donor of the 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazolato ligand. The oxygen atom of 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazolato ligand occupies trans position to the 4-methylphenylimido ion and triphenylphosphine molecule with their  $\pi$ -acidity adopts *cis* position with respect to the RN=Re-O unit. Consequently, the RN=Re-O core with multiply bonded imido ligand is stabilized to some extent due to accessible  $\pi$ -donation from rhenium to triphenylphosphine molecule. The interatomic distance between the rhenium atom and the oxygen atom of hmpbta<sup>-</sup> ligand is shorter than an ideal single Re–O bond length (ca. 2.04 Å) [6], indicating small delocalization in the N(1)–Re(1)–O(1) moiety. The Re– N(1) bond length of [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)]·MeCN [1.720(2)Å] falls in the range 1.67-1.74Å, typical of mononuclear complexes of rhenium(V) having  $[\text{Re=NR}]^{3+}$  core, and indicate the presence of a triple bond Re=N [4,5]. The Re(1)-N(1)-C(19) bond angle in the structure [Re(p-NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] [175.99(18)°] agrees with the linear coordination mode of the  $p-NC_6H_4CH_3$  ligand [7].





Figure 1. The molecular structure of [Re(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>)Cl<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

Figure 2. The molecular structure of [Re(NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> CH<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>(hmpbta)(PPh<sub>3</sub>)]<sup>\*</sup>MeCN. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

- [1] W.A. Nugent, B.L. Haymore, Coord. Chem. Rev. 31 (1980) 123
- [2] L.H. Gade, P. Mountford, Coord. Chem. Rev. 216-217 (2001) 65
- [3] U. Abram, R. Alberto, J. Braz. Chem. Soc., 17 (2006) 1486.
- [4] J. Chatt and G. A. Rowe, J. Chem. Soc., (1962) 4019.
- [5] U.Wittern, J.Strahle, U.Abram, Z. Naturforsch., B:Chem.Sci., 50 (1995) 997.
- [6] S.R. Flechter, A.C. Skapski, J. Chem. Soc., Dalton, (1972) 1073.
- [7] I. Chakraborty, S. Bhattacharyya, S. Banerjee, B.K. Dirghangi, A. Chakravorty, J.Chem.Soc., Dalton Trans., (1999) 3747.

# Cu(N-N)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> AND Cu(N-N-N)Cl<sub>2</sub> AND HgCl<sub>2</sub> BUILDING BLOCK IN THE SYNTHESIS OF COORDINATION COMPOUNDS -X-RAY STUDIES AND MAGNETIC PROPERTIES

A. Świtlicka<sup>1</sup>, B. Machura<sup>1</sup>, I. Nawrot<sup>1</sup>, R. Kruszyński<sup>2</sup>, J. Mroziński<sup>3</sup>, J. Kusz<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice

<sup>2</sup>Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź

<sup>3</sup>Faculty of Chemistry, Wroclaw University, F. Joliot-Curie 14 St., 50-383 Wrocław,

Poland

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

One of the most interesting topics in current coordination chemistry and crystal engineering is designing and synthesis of organic/inorganic homo- and hetero-metallic coordination polymers. Generally, the type and topology of the coordination polymers depend on the metal element, valences and geometries needs of the metal ion and functionality of the ligand [8]. In designing polynuclear complexes three important synthetic strategies have been settled: 1) the use of compartmental ligands, which usually leads to oligonuclear complexes; 2) the building-block approach, consisting in the use of complexes with potentially bridging groups acting as ligands toward a second metal ion; 3) the use of exo-bidentate ligands, which is a straightforward route towards high-dimensionality systems. Here, we present synthesis and structural studies of the following complexes  $[Cu(bpzm)_2][HgCl_4]$  (1),  $[Cu(dpa)_2][HgCl_3]_2$  (2), and [Cu(terpy)(µ-Cl)HgCl<sub>3</sub>] (3). Increase in structural dimensionality is observed for 1, 2and **3** compounds. The compounds  $[Cu(bpzm)_2][HgCl_4]$  (1), have been obtained in high yield and purity in the reaction of aqueous solution of HgCl<sub>2</sub> with a methanolic solution of CuCl<sub>2</sub> containing 2 equivalents of bis(pyrazol-1-yl)methane (bpzm),. The reaction of HgCl<sub>2</sub> with a methanolic solution of CuCl<sub>2</sub> containing 2 equivalents of 2,2dipyridylamine (dpa) leads to the formation of a mixture of  $[Cu(dpa)_2][HgCl_3]_2$  (2). The complex  $[Cu(terpy)(\mu-Cl)HgCl_3]$  (6) is a product of the analogous reaction of HgCl<sub>2</sub> with Cu(terpy)Cl<sub>2</sub>.

The copper and mercury atoms of **1** are located on the inversion centre and twofold axis, thus the asymmetric unit consists of a half of the cation  $[Cu(bpzm)_2]^{2+}$  and half of the anion  $HgCl_4^2$ . The adjacent units  $[Cu(bpzm)_2]^{2+}$  and  $HgCl_4^{2-}$  are conjoined through the bridging chloride ions into a one-dimensional zigzag chain along [10-1] crystallographic axis (Figure 2). The intra-chain Cu<sup>----</sup>Hg, Cu<sup>----</sup>Cu and Hg<sup>---</sup>Hg contacts are 4.586, 9.078 and 9.172 Å, respectively. The polymer net of **2** creates 1-D chain of  $[HgCl_3]_n^{n-}$  along the [001] crystallographic axis is formed with Hg(1)—Cl(4) bond lengths of 2.6634(14) Å, and such chains are further bridged by  $[Cu(dpa)_2]^{2+}$ cations into a 2-D layer extending along crystallographic (100) plane. X-ray crystal structure of **3** reveals a one-dimensional chain motif of  $[Cu(terpy)HgCl_4]_n$  that runs parallel to the [100] crystallographic axis (Figure 11). The intra-chain Cu<sup>---</sup>Hg and Cu<sup>----</sup>Cu contacts are 3.923 and 7.319 Å, respectively.

Variable- temperature magnetic measurements of polycrystalline samples of **1** and **3** were carried out with a Quantum Design SQUID magnetometer (MPMSXL–5-type) at a magnetic field of 0.5 Tesla over the temperature range 1.8 - 300 K. The magnetic measurements reveal very weak antiferromagnetic interaction of copper centers of the one-dimensional chain [Cu(terpy)HgCl<sub>4</sub>]<sub>n</sub>.

- 1. W. K. Chan, Coord. Chem. Rev., 251 (2007) 2104.
- 2. R. L. LaDuca, Coord. Chem. Rev., 253 (2009) 1759.
- 3. A. Morsali, M. Y. Masoomi, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 1882.
- 4. O. Kahn, Molecular Magnetism, VCH, New York, 1993.
- 5. F O. Kahn, Adv. Inorg. Chem. 43 (1995) 179.

# SYNTHESIS, X-RAY STUDIES AND MAGNETIC PROPERTIES OF HETEROBIMETALLIC Cu(II)–Hg(II) POLYNUCLEAR COMPLEXES CONTAINING Hg(SCN)4<sup>2-</sup> UNIT

<u>A. Świtlicka<sup>1</sup></u>, B. Machura<sup>1</sup>, R. Kruszyński<sup>2</sup>, J. Mroziński<sup>3</sup>, J. Kusz<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice

<sup>2</sup>Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Institute of General and Ecological Chemistry, Łódź University of Technology, 116 Żeromski St., 90-924 Łódź <sup>3</sup>Faculty of Chemistry, Wrocław University, F. Joliot-Curie 14 St., 50-383 Wrocław, Poland

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

The design and synthesis of organic/inorganic homo- and hetero- metallic coordination polymers is one of the most interesting topics in current coordination chemistry and crystal engineering, Thanks to unique structures, properties and relativities a lot of hybrid coordination polymers has been employed in catalysis, molecular adsorption, molecular magnetism, non-linear optics, luminescence or model bioinorganic chemistry. Intensive magnetostructural investigations of homo- and heteropolynuclear complexes have contributed to the understanding of the factors governing the sign and the magnitude of the intramolecular exchange interactions between either identical or different paramagnetic centers. To build multidimensional heteropolynuclear structures we selected the tetrahedral anion  $[Hg(SCN)_4]^{2-}$  and cationic copper(II) complexes with N,N-ligands as building units. (N–N = bis(pyrazol-1-yl)methane (bpzm), bis(3,5dimethylpyrazol-1-yl)methane(bdmpzm) and 2,20-dipyridylamine (dpa)).

Here, we presents synthesis, magnetic properties and structural studies of three novel Cu/Hg thiocyanato-bridged coordination polymers  $[Cu(bpzm)Hg(SCN)_4]_n$  (1),  $[Cu(bdmpzm)Hg(SCN)_4]_n$  (2), and  $[Cu(dpa)Hg(SCN)_4]_n$  (3). The compounds have been obtained in high yield and purity in the reaction of aqueous solution of  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$  with a methanolic solution of  $CuCl_2$  containing 1 equiv. of bpzm, bdmpzm and dpa, respectively.

The complex 1 creates a three dimensional coordination polymer, and **2** and 3 form two-dimensional nets extending along crystallographic (0 1) plane. The Cu(II) ions of 1 assume an elongated distorted octahedral coordination geometry with two nitrogen atoms of the bis(pyrazol-1-yl)methane and two nitrogen atoms of SCN ligands in the equatorial sites, and two nitrogen atoms from SCN groups in the axial positions. Each Cu(II) atom of 1 connects to four mercury ions through four thiocyanate bridges, and each Hg(II) ion is bridged with four copper ions via four thiocyanate bridges. The Cu(II) ions of structure of 2 and 3 display a pyramidal coordination

geometry (the angular structural index parameters are equal to 0.08 and 0.04 for structure 2 and 3, respectively) with two N atoms of coordinated chelate ligand and two N atoms from thiocyanate ions in the basal square plane and a N atom of SCN ligand in the apical postion. Each Cu(II) ion connects to three mercury ions through three

thiocyanate bridges, and each Hg(II) ion is bridged with three copper ions via three thiocyanate bridges, and one thiocyanate ion is nonbridging group.

Variable-temperature magnetic measurements of polycrystalline samples were carried out with a Quantum Design SQUID magnetometer (MPMSXL–5-type) at a magnetic field of 0.5 Tesla over the temperature range 1.8–300 K. The values vMT of at 300 K for 1, 2 and 3 equals 0.411 cm3 mol\_1K (1.81 B.M.), 0.422 cm3 mol\_1K (1.84 B.M.) and 0.447 cm3 mol\_1K (1.89 B.M.), and they are values expected for an uncoupled copper(II) ion. For compound 3 the value of vMT product decreases slightly with temperature lowering and reaches 0.408 cm3 mol\_1K (1.81 B.M.) at 1.8 K. The slight decrease of the value vMT in the low-temperature range is caused by occurrence of a very weak antiferromagnetic interactions between Cu(II) ions in the crystal lattice.

- [1] S.A. Barnett, N.R. Champness, Coord. Chem. Rev. 246 (2003) 145.
- [2] A.Y. Robin, K.M. Fromm, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 2127.
- [3] W.K. Chan, Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 2104.
- [4] R.L. LaDuca, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 1759.

# FORMY POLIMORFICZNE KWASU 18-β-GLICYRETYNOWEGO JAKO PRZYKŁAD DWUWYMIAROWEJ IZOSTRUKTURALNOŚCI POLIMORFÓW

### **Barbara Wicher**, Maria Gdaniec

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

Już od czasów starożytnych lukrecja była używana jako lek przeciw różnego rodzaju schorzeniom. Jak się okazuje nawet do 50% suchej masy tej rośliny to składniki aktywne biologiczne. Jednym z tych składników jest kwas glicyryzynowy, którego głównym metabolitem jest kwas 18-β-glicyretynowy (GTA) posiadający właściwości przeciwzapalne, antyalergiczne czy przeciwwirusowe<sup>[1]</sup>.

Do tej pory zbadano GTA w postaci dwóch solwatów: z acetonem i wodą<sup>[2]</sup> oraz z metanolem<sup>[3]</sup>. Prowadzone przez nas badania doprowadziły do otrzymania w formie monokrystalicznej dwóch polimorfów GTA: forma trójskośna (P1, Z'=2, Tt=312-315°C) oraz forma jednoskośna (C2, Z'=2, Tt=270-273°C). GTA posiada w swojej strukturze trzy grupy funkcyjne zdolne do tworzenia klasycznych wiązań wodorowych typu O-H---O (Schemat). Upakowanie czasteczek w polimorfie P1 oparte jest właśnie o tego typu wiązania, które prowadzą do utworzenia cyklicznego motywu  $R_4^4(12)$ . Oddziaływania pomiędzy grupami karboksylowymi a hydroksylowymi symetrycznie niezależnych czasteczek organizuja czasteczki GTA w warstwy (Rys. 1). W polimorfie C2 obserwujemy podobna dwuwymiarowa jednostkę strukturalna, która tworzy jedna z symetrycznie niezależnych cząsteczek. Druga cząsteczka również zorganizowana jest w warstwę poprzez wiązania wodorowe typu O-H---O, jednakże w jej utworzenie zaangażowane są wszystkie trzy grupy funkcyjne GTA. Jedna z warstw obserwowana w polimorfie C2 jest izostrukturalna z warstwą występującą w polimorfie P1, dlatego można traktować te formy jako wykazujące częściową, dwuwymiarowa izostrukturalność.



- [1] L.A. Baltina, R.M. Kondratenko, L.A. Baltina, Jr., O.A. Plyasunova, A.G. Pokrovskii and G.A. Tolstikov, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **10** (2009) 539.
- [2] H. Campsteyn, L. Dupont, J. Lamotte, O. Dideberg & M. Vermeire, Acta Cryst. B., 33 (1977) 3443.
- [3] A. Alvarez-Larena, J.L. Brianso, M.V. Capparelli, J. Farran, J.F Piniella, Afinidad, 64 (2007) 278.

# WPŁYW PRZEJŚCIA FAZOWEGO NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI SOLI 2-AMINO-4-METYLO-3-NITROPIRYDYNOWEJ KWASU PIROGRONOWEGO

### Iwona Bryndal, Maria Wandas, Tadeusz Lis\* i Jerzy Hanuza

Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Wydział Inżynieryjno-Ekonomiczny, Katedra Chemii Bioorganicznej, ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław \*Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Interesującym obiektem badawczym pod kątem wykorzystania w chemii supramolekularnej, optoelektronice oraz medycynie są połączenia kwasowo-zasadowe. Od kilku lat w naszym laboratorium trwają prace nad otrzymaniem połączeń soli pirydynowych i kwasów. Z prowadzonych dotąd badań wynika, że niektóre ze związków pirydyny posiadają zdolność generacji drugiej harmonicznej, co daje możliwość ich stosowania, jako materiałów w optyce nieliniowej [1-3].

W celu pełniejszej charakterystyki połączeń kwasowo-zasadowych i określenia zakresu i ich stosowania trwają prace mające na celu uzyskanie i zbadania soli pochodnych pirydynowych i kwasów z cyklu Krebsa. W komunikacie zostaną przedstawione wyniki badań krystalograficznych soli 2-amino-4-metylo-3-nitropirydynowej kwasu pirogronowego prowadzonych w temperaturach 250 i 100 K (rysunek poniżej).



#### Literatura

- [1] J. Lorenc, I. Bryndal, M. Marchewka, W. Sąsiadek, T. Lis, J. Hanuza, J. Raman Spectrosc., 39 (2008) 569.
- [2] J. Lorenc, I. Bryndal, M. Marchewka, E. Kucharska, T. Lis, J. Hanuza, J. Raman Spectrosc., 39 (2008) 863.
- [3] J. Lorenc, I. Bryndal, W. Syska, M. Wandas, M. Marchewka, A. Pietraszko, T. Lis, M. Mączka, K. Hermanowicz, J. Hanuza, *Chem. Phys.*, (2010) *zaakceptowana do druku*.

#### Podziękowania

Badania są prowadzone dzięki wsparciu MEiN (Grant No.PBZ/MEiN/01/2006/21).

## BADANIA STRUKTURALNE 5-METYLO-5-FENYLOHYDANTOINY I JEJ KOMPLEKSU Z Ni(II)

Mariola Puszyńska-Tuszkanow<sup>1</sup>, Marek Daszkiewicz<sup>2</sup>, Maria Cieślak-Golonka<sup>1</sup>

 <sup>1</sup> Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
 <sup>2</sup> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław

Prezentowane struktury stanowią część badań nad produktami oddziaływania jonów metali ze związkami należącymi do grupy hydantoin. Temat ten był wielokrotnie podejmowany przez badaczy, ale najczęściej dotyczył badań strukturalnych ligandów, ze względu na właściwości farmakologiczne pochodnych hydantoiny. Kompleksy metali z hydantoinami, głównie z platyną (II) [1], badano pod kątem poszukiwania nowych leków przeciwnowotworowych.

W pracy zaprezentowane zostaną struktury krystaliczne 5-metylo-5-fenylohydantoiny (5m5fhyd) (rys. 1) oraz kompleksu Ni(II) o wzorze [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(5m5fhyd)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (rys. 2). Związek niklu krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>/c. Parametry komórki: a = 10.3679(10) Å, b = 6.4569(7) Å,  $\beta$  = 98.023(7)°, c = 18.3125(15)Å. Centralny atom niklu otoczony jest przez dwa atomy azotu pochodzące od dwóch zdeprotonowanych cząsteczek 5-metylo-5-fenylohydantoiny oraz 4 atomy tlenu.





Na podstawie dotychczasowych badań można stwierdzić, iż sferę koordynacyjną wokół atomu niklu(II) stanowią dwa zdeprotonowane atomy azotu N3 dwóch cząsteczek liganda hydantoinowego i cztery cząsteczki wody [2].



Praca finansowana w ramach grantu Nr. N N204 331037.

- [1] A. Balakova, R. Buyukliev, I. Tcholakova, Eur. J. Mol. Struct., 38 (2003) 627-632.
- [2] M. Puszyńska-Tuszkanow, M. Daszkiewicz, G. Maciejewska, A. Adach, M. Cieślak-Golonka, Struct. Chem., 21 (2010) 315-321.

# RELATION BETWEEN POLAR PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE IN 2,4,6-TRIMETHYLPYRIDINIUM PERCHLORATE AND FLUOROBORATE – ORGANIC INORGANIC HYBRID CRYSTALS

<u>A. Gagor<sup>1</sup></u>, M. Wojtas<sup>2</sup>, A. Pietraszko<sup>1</sup>, R. Jakubas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Wrocław, Poland <sup>2</sup>Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot–Curie 14, 50–383 Wrocław, Poland, a.gagor@int.pan.wroc.pl

The structural origin of pyroelectric properties for two inorganic-organic hybrid crystals  $[(CH_3)_3C_5H_2NH]ClO_4$  and  $[(CH_3)_3C_5H_2NH]BF_4$  is discussed based on single crystal X- ray diffraction, calorimetric, dilatometric, dielectric and pyroelectric measurements.

Both compounds reveal rich polimorphism in the solid state. The first crystal undergoes four whereas the latter one three solid phase transitions. Both crystallize in the polar space group (Pmn21 at rt.) and the polar properties are maintained in the successive low temperature phases:  $Pbn2_1$  (4b superstructure) and Pn for [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>NH]ClO<sub>4</sub> and Pn for [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>NH]BF<sub>4</sub>.

The most important feature of both crystals is the strong pyroelectric response. Spontaneous polarization  $P_s$  arises due to mutual orientation of the dipolar trimethylpyridynium cations (see Fig. 1) which is accompanied by ordering of ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> and BF<sub>4</sub><sup>-</sup> anions and rebuilding of hydrogen bond network. For [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>NH]ClO<sub>4</sub> the change of P<sub>s</sub> ranges from 1.5 to 8<sup>-10<sup>-3</sup></sup> C/m2, which is characteristic of a weak ferroelectric materials. The spontaneous polarization is irreversible in the polar phases, however, there could be observed a noticeable influence of the bias electric field on the Ps magnitude in the vicinity of the *Pbn*2<sub>1</sub> to *Pn* phase transition which may reflect the presence of the ferroelectric domain structure at low temperatures.



Fig. 1 The schematic arrangement of trimethylpyridynium molecules in successive low temperature phases of  $[(CH_3)_3C_5H_2NH]CIO_4$ . The arrows stand for dipole moment.

## THE SPHERICAL ATOM AND CHARGES MODEL AS APPLIED TO PHOSPHORUS HERBICIDES. A CASE STUDY

## Jakub Wojciechowski<sup>1</sup>, Łukasz Albrecht<sup>2</sup>, Henryk Krawczyk<sup>2</sup>, Christian Jelsch<sup>3</sup> and <u>Wojciech M. Wolf<sup>1</sup></u>

Institute of General and Ecological Chemistry<sup>1</sup> and Institute of Organic Chemistry<sup>2</sup> Technical University, 90-924 Łodź, Poland; CRM<sup>2</sup> Institute of Jean Barriol, University of Nancy<sup>3</sup>, France.

The charge distribution of novel  $\alpha$ -substituted- $\beta$ -aminophosphonic acids were refined with MoPro [1,2] using spherical charges to model deformations of the electron density due to chemical bonding. Spherical charges, with scattering factors proportional to those of hydrogen atoms, were placed on all covalent bonds and on the oxygen electron doublets positions. The charges were allowed to move freely along the bond path by using angle restraints. The charge positions on the oxygen electron lone pairs sites were stabilized using both distance and angle restraints. Additionally, anisotropic displacement parameters restrained to those of parent atoms were assigned to the spherical charges.

The Spherical Atom and Charges (SAC) model rest on the assumption that bonding electron density as well as that of lone pairs come out more strongly in the static deformation maps as compared to the Hansen & Coppens multipolar atom model [3]. Additionally, the SAC model requires only about three times less parameters to be refined than the conventional multipolar atom model to accurately describe electron density. In principle, the spherical and atomic charges can efficiently represent most of the deformation electron density in molecules. The resulting refined structure, with the positions of the additional spherical charges, may be used directly in molecular modelling softwares. The electron density and the electrostatic properties obtained from the SAC model will be compared with those derived from the multipolar refinement and from the atomic charges calculated with *ab initio* methods using the MP2 and DFT methodologies.

Investigated compounds are structurally similar to phosphorus herbicides commonly used in agriculture. Their conformations are strongly influenced by high level of electron density delocalizations and antiperiplanar arrangement around the central  $C_{\alpha}$ - $C_{\beta}$ bond [4]. The negative charge is located within the phosphonic group. In all compounds the main electron density delocalizations involve back-donation from the  $n_{\pi}$  lone pairs of the phosphonic oxygen atoms to the  $\sigma^*$  orbital of the adjacent P- $C_{\alpha}$  bond. Those interactions act against the depletion of electron density in the phosphorus originated by the neighboring electronegative oxygen atoms. The molecular conformation is stabilized by the mutual *anti*  $\sigma$  -  $\sigma^*$  stereoelectronic interactions of the P- $C_{\alpha}$  and N-  $C_{\beta}$  bonds.

- [1] B. Guillot, L. Viry, R. Guillot, C. Lecomte & C. Jelsch J. Applied Cryst. 34 (2001) 214.
- [2] R. Guillot, N. Muzet, S. Dahaoui, C. Lecomte & C. Jelsch Acta Cryst B57 (2001) 567.
- [3] P. Coppens, in "X-ray Charge Densities and Chemical Bonding" (1997). IUCr, Oxford University press.
- [4] H. Krawczyk, Ł. Albrecht, J. Wojciechowski, W.M. Wolf, Tetrahedron, 64 (2008) 5051.
# SYNTHESIS AND STRUCTURAL ANALYSIS OF THE COORDINATION NETWORKS IN TWO POLYNUCLEAR SODIUM COMPLEXES WITH SULFOISOPHTHALIC ACID

### G. Próchniak<sup>1</sup>, <u>T. Kurc<sup>1</sup></u>, J. Janczak<sup>2</sup> and V. Videnova-Adrabinska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Science, 5 Okólna St., 50-950 Wroław, Poland

Two polynuclear complexes  $[Na_3L(H_2O)_4]$  (1) and  $[Na_8(HL)_4(H_2O)_{16}]$  (2), where  $H_3L$  is 1,3-dicarboxy-5-benzenesulfonic acid have been synthesized in hydrothermal conditions. The crystals have been structurally characterized using single crystal X-Ray diffraction and FT-IR spectroscopic methods. Crystal 1 crystallizes in *C2/m*, *a* = 10,922(2) Å, *b* = 16,761(2) Å, *c* = 8.1549(16) Å,  $\beta$  = 111.29(3)°, and *Z* = 4, whereas crystal 2 crystallizes in *P2*<sub>1</sub>/*c* space group with unit cell parameters: *a* = 13,3796(14) Å, *b* = 21,9528 Å(18), *c* = 22,9305(16) Å,  $\beta$  = 125,754(8)°, and *Z* = 4.

The S, O2 C1 and C4 atoms of the acid ligand and O6 atom of one water molecule in **1** are in special positions (y = 1/2) at the reflection plane and the asymmetric unit of the crystal consists of two sodium ions and two and a half *aqua* ligands and only a half of the acid trianion. Whereas the coordination environment of Na1 ion is distorted octahedral consisting of two sulfonate and one carboxylic O atoms coming from three different acid ligands and three different *aqua* ligands, the coordination geometry of Na2 ion is ideal octahedral formed by symmetry related O(S), O(C) and Ow oxygen atoms. On the other hand the sulfoisophthalic trianion serves as  $\eta^{10}\mu_{10}$  ligand in order to extend the sodium ions in 3D. The solid state organization can be disentangled to wavy (ac) monolayers formed by Na1 ions and [101] ribbons formed from Na2 tetramers. The Na2 ribbons traverse the Na1 monolayers in order to form porous three-dimensional coordination network.







Figure 1. (a) The Na1 coordination monolayer; (b) The Na2 coordination ribbon; (c) The Na2 tetramer; (d) The entanglement motif consisting of four Na1 and four Na2 ions.

The asymmetric unit of **2** contains eight sodium ions, four independent acid dianions and sixteen water molecules and the solid state organization of this compound is very complex. Five of the sodium ions display octahedral coordination geometry, one is trigonal prismatic and the other two are tetragonal pyramides. The sodium ions are arranged into (ac) monolayer via multiple coordination motifs: R2,2(4) (10), R2,3(6) (12), R3,4(8) (2), R4,5(10) (2) (Figure 2).



Figure 2. The coordination monolayer in 2.

## SYNTHESIS, SOLID STATE ORGANIZATION AND SPECTRAL ANALYSIS OF A COMPLEX COBALT(II) SALT

# M. Wilk<sup>1</sup>, J. Janczak<sup>2</sup>, J. Baran<sup>2</sup> and V. Videnova-Adrabinska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Science, 5 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland

A new complex cobalt(II) salt has been synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic methods. Compound  $[Co(H_2O)_6][H_2L\cdots H\cdots LH_2]_2$  · 2H<sub>2</sub>O, where H<sub>3</sub>L is 4-phosphobenzoic acid, crystallizes in the monoclinic crystal system with a space group  $P2_1/c$ . The unit cell parameters are as follows: a = 21.053(4) Å, b = 7.2030(14) Å, c = 13.370(3) Å,  $\beta = 92.00(3)^{\circ}$ , and Z = 2. The coordination environment of the metal centre is octahedral and consists of six water molecules, three of which are unique. The Co ion is placed in a special position  $\overline{1}$  at  $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$ . The building unit of the structure consists of the complex ion  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ , four 4-phosphobenzoate anions and two water molecules (Figure 1). The solid state organization of the complex demonstartes a layered structure consisting of hydrogenbonded organic bilayers between which the metal ions are arranged. The phosphonate site of the organic portion is used to form complex dianion via very strong (P)O···H···O(P) hydrogen bond and to arrange the dianions into 2D hydrogen-bonded network via another (P)O-H…O(P) bond. On the other hand the carboxylic site is used to connect the adjacent networks using  $R_2^2(8)$  motif in order to form a thick organic bilayer (100). The  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  units are arranged between the anionic layers and serve to cross-link them via multiple water-phosphonate hydrogen-bond interactions (Figure 2). The IR spectrum reflects well all peculiarities of the compound.



Figure 1. The building unit with the atomlabeling scheme.

Figure 2. The crystal packing viewed along the *b*-axis. The Co ions are presented with its coordination octahedrons. The water H atoms from the octahedrons are omitted.

## SUPRAMOLECULAR ORGANIZATION **IN A COCRYSTAL OF 5-SUBSTITUTED NICOTINIC ACID** WITH AN AROMATIC DIAMINE

## M. Wilk<sup>1</sup>, J. Zoń<sup>1</sup>, J. Janczak<sup>2</sup> and V. Videnova-Adrabinska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, 5 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland

A new molecular complex has been synthesized from 5-(dihydroxyphosphoryl)nicotinic acid (H<sub>3</sub>L) and 1,5-diaminenaphthalene (DAN), and structurally characterized using single-crystal X-ray diffraction method. Compound [HDAN]<sub>2</sub>.  $[H_2DAN]_3[H_2L]_8$  crystallizes in the monoclinic crystal system with a space group  $P2_1/c$ . The unit cell parameters are as follows: a = 14.306(3) Å, b = 26.675(5) Å, c = 14.436(3)Å,  $\beta = 99.26(1)^{\circ}$ , and Z = 2. The asymmetric unit of the crystal is somewhat complicated and consists of four 5-(dihydroxyphosphoryl)nicotinate monoanions and two and a half 1,5-diammoniumnaphthalene cations, which exist in the structure as monocation and dication. One of the 1,5-diammoniumnaphthalene dication is placed in the symmetry centre (Figure 1). The solid state organization of the molecular complex demonstartes a layered structure consisting of hydrogen-bonded anionic monolayers between which the protonated 1,5-diaminenaphthalene molecules are arranged. The acid anions are connected into 1D chains along the  $[\overline{1}01]$  direction via hydrogen bonds established between the phosphonate sites. On the other hand the N-H…O(C) hydrogen bonds crosslink the neighboring chains into 2D supramolecular network. The 1,5diammoniumnaphthalene cations are arranged between the undulate, organic layers and serve to cross-link them via multiple hydrogen bonds established between amino, ammonium and phosphonate groups (Figure 2).



atom-labelling scheme.

Figure 1. The asymmetric unit with the Figure 2. The crystal packing viewed along the [101] direction.

## INTERPLAY OF COORDINATION AND HYDROGEN-BOND INTERACTIONS IN TWO CRYSTAL POLYMORPHS OF SODIUM BENZENE-1,3-DICARBOXY-5-SULFONATE

## <u>A. Nowak<sup>1</sup></u>, M. Wilk<sup>1</sup>, J. Janczak<sup>2</sup>, J. Baran<sup>2</sup> and V. Videnova-Adrabinska<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wroclaw University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Science, 5 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland

Two crystal polymorphic forms of monosodium 5-sulfoisophthalate are found and structurally characterized by X-Ray diffraction and spectroscopic methods. One of the polymorphs is monoclinic, space group  $P2_1/n$  and the other is triclinic P1. The analysis of their crystal structures reveals that they are metallosupramolecular isomers in which the sulfonate site of the tritopic ligand interchanges its function: it serves to accept multiple hydrogen-bonds in order to form two-dimensional hydrogen-bonded anionic network in the first polymorph; or it serves to donate metal bonds in order to form two-dimensional coordination network in the second polymorph. The FT-IR spectra are compatible with this interpretation and reflect the peculiarities of the hydrogen-bonded networks.



Figure 1. The packing patterns in polymorph (I).

Figure 2. The packing patterns in polymorph (II).

# SUPRAMOLECULAR NETWORKS IN HYDROGEN-BONDED COMPLEXES OF 5-SULFOISOPHTHALIC ACID WITH AROMATIC AND ALIFATIC AMINES

## <u>A. Nowak<sup>1</sup>, J. Janczak<sup>2</sup>, and V. Videnova-Adrabinska<sup>1</sup></u>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland <sup>2</sup>Institute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Science, 5 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland

Two different complexes have been formed between the 5-sulfoisophthalic acid (5-sip) and 2-aminopyrimidine (2-APy) using different reaction conditions: 2-aminopyrimidinium sulfoisophthalate and sodium 2-aminopyrimidinium sulfoisophthalate, which crystallize in  $P2_1/n$  and P1 space groups, correspondingly. The third complex formed between 5-sip and diethyloamine (DETA) crystallizes in  $P2_1/c$  space group.

The acid anions in crystals 1 and 2 form hydrogen-bonded ribbons, which are hydrogen-bond connected via the pyridinium ions in order to form two-dimensional monolayers. However the interactions between the monolayers are different: off-set-face to face interations between the pyridinium rings in crystal 1 and hydrogen-bond coordination interplay at the sodium ion in crystal 2.

The acid anions in crystal 3 form helical chains along *b*-axis using a carboxylicsulfonate hydrogen-bond interation and the chains are arranged into wavy hydrogenbonded monolayers via a carboxylic-carboxylic interations. The aliphatic amine serves to connect the monolayers into 3D hydrogen-bonded network.



Crystal 2





warstwy





# ANALIZA STATYSTYCZNA MOTYWÓW STRUKTURALNYCH NA PODSTAWIE BAZY CSD

#### Grzegorz Próchniak, Veneta Videnova-Adrabinska

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

Przegląd statystyczny motywów strukturalnych został wykonany przy wykorzystaniu Strukturalnej Bazy Danych Cambridge (CSD) [1]. Na podstawie otrzymanych z bazy parametrów geometrycznych i opracowanego algorytmu ich wzajemnych zależności, określono wewnętrzną symetrię szukanych motywów strukturalnych. Przebadano dwa motywy koordynacyjne R2,2(4), R2,4(8) [2] oraz analogiczne względem nich, dwa motywy wiązań wodorowych  $R_2^2(4)$ ,  $R_2^2(8)$ (czteroczłonowy motyw był zbadany w dwóch wariantach) (Tabela 1). Przegląd statystyczny motywów koordynacyjnych dotyczył zbioru struktur aromatycznych kwasów karboksylowych, sulfonowych oraz fosfonowych. Supramolekularne motywy strukturalne [3] zostały uwzględnione w badaniach w celu porównania ich właściwości względem motywów koordynacyjnych oraz zbadania ich występowania w grupie związków hybrydowych.

Tabela 1. Badane motywy strukturalne.



W ogólnej populacji struktur organicznych, zawierających grupę karboksylową, dikarboksylowy motyw strukturalny  $R_2^2(8)$  występuje z 24% prawdopodobieństwem, natomiast w grupie związków hybrydowych, zawierających niezdeprotonowaną grupę -COOH występuje z prawdopodobieństwem 10%. W przypadku aromatycznych związków zawierających grupę -COOH prawdopodobieństwa wynoszą odpowiednio: 33% i 13%. Czteroczłonowy motyw supramolekularny występuje rzadziej (prawdopodobieństwo w przedziale 1,5 – 7%) i wykazuje nieznaczną tendencję do formowania

się częściej w zbiorach materiałów hybrydowych. Czteroczłonowy motyw koordynacyjny R2,2(4) występuje z prawdopodobieństwem 8,4%, 7,6%, 11,9% odpowiednio dla zbiorów związków zawierających grupę karboksylową, sulfonową oraz fosfonową (na dowolnym stopniu dysocjacji). Natomiast prawdopodobieństwo formowania się motywu R2,4(8) dla powyższych zbiorów związków jest następujące: 23,2%, 16,8% oraz 32,6%.

Spośród badanych motywów największą tendencję do formowania się motywu w pozycji szczególnej na środku inwersji, niezależnie od badanego zbioru związków, wykazuje motyw  $R_2^2(8)$  (68%). Dla supramolekularnego motywu  $R_2^2(4)$  prawdopodobieństwo to jest mniejsze i wynosi 25%. Natomiast tendencje do obsadzania pozycji szczególnej przez motywy koordynacyjne są zależne od grup funkcyjnych uczestniczących w ich tworzeniu. Motywy koordynacyjne formowane przez grupy karboksylowe oraz sulfonowe zajmują pozycję szczególną na środku inwersji z prawdopodobieństwem 30% dla motywu R,2,2(4) oraz 20% dla motywu R2,4(8). W przypadku motywów formowanych przez grupy fosfonowe prawdopodobieństwo to wynosi odpowiednio 16% i 10% (Tabela 2).

Badana gr, związków	Analizowany motyw	Prawdopodobieństwo obsadzenia pozycji szczególnej [%]							
		i	2/m +	L					
				2	m <sub>M-M</sub>	<b>m</b> о-о	2 <sub>M-M</sub>	2 <sub>0-0</sub>	т
M[Ph-COOH]	R2,2(4)	32,3	-	4,3	1,2	-	0,2	-	0,6
	R2,4(8)	19,9	0,4	2,5	1,6	0,4	-	0,1	0,2
M[Ph-SO3 <sup>-</sup> ]	R2,2(4)	29,9	-	1,5	3,7	-	1,5	-	-
	R2,4(8)	24,4	0,2	1,6	5	-	-	-	-
M[Ph-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> ]	R2,2(4)	16,4	-	-	-	-	-	-	-
	R2,4(8)	9,7	-	1,8	3,8	0,6	-	-	-
M[H <sub>2</sub> O]	R2,2(4)	36,1	0,7	1,4	-	-	0,1	-	0,9

Tabela 2. Prawdopodobieństwo obsadzenia pozycji szczególnych przez badane motywy koordynacyjne.

Przeprowadzone badania dowodzą, iż motywy koordynacyjne mogą występować równie często jak motywy wiązań wodorowych. Porównując koordynacyjne oraz supramolekularne motywy ośmioczłonowe, ich tendencje do formowania się na pozycji szczególnej są różne. Grupa fosfonowa, w porównaniu do grupy karboksylowej i sulfonowej, częściej uczestniczy w tworzeniu motywów koordynacyjnych, ale z drugiej strony, motywy te rzadziej dostosowują się do wymogów symetrii.

#### Literatura

- [1] F. H. Allen, Acta Cryst., 2002, B58, 380.
- [2] V. Videnova-Adrabińska, Coord. Chem. Rev., 2007, 251, 1987.
- [3] S. Eppel, J. Bernstein, Acta Cryst., 2008, B64, 50.

# ANALIZA ZMIENNOŚCI KONFORMACYJNEJ W CIELE STAŁYM POCHODNYCH BUSPIRONU

## <u>Izabela Dybała</u><sup>a</sup>, Anna E. Koziol<sup>a</sup>, Anna Bielenica<sup>b</sup>, Marta Struga<sup>b</sup>, Jerzy Kossakowski<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS, 20-031 Lublin <sup>b</sup>Zakład Chemii Medycznej, Uniwesytet Medyczny, 02-007 Warszawa

Analiza konformacji związków bioaktywnych pełni kluczową rolę w poznaniu oddziaływań w układzie ligand-receptor.

Cząsteczki zawierające *N*-arylopiperaznę oraz fragment imidowy połączone łącznikiem o budowie łańcuchowej często wykazują różnorodną aktywność farmakologiczną w obrębie układu nerwowego związaną z powinowactwem do receptorów serotoninowych [1]. O wystąpieniu aktywności decyduje wzajemne położenie fragmentów cząsteczki odpowiedzialnych za interakcję z układem biologicznym np. receptorem.



Rys. 1

Przedstawiono wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej ośmiu pochodnych zawierających: cykliczny fragment imidowy, *N*-podstawioną arylopiperazynę oraz czteroczłonowy łącznik pomiędzy nimi.

Elementami różniącymi są natomiast: budowa fragmentu imidowego, rodzaj łacznika (propoksylowy i butylowy), oraz rodzaj podstawnika *N*-arylowego piperazyny (Rys 1). Sieci kryształów 2A, 1B i 2B współtworzą czasteczki wody.

Wzajemna orientacja fragmentów cząsteczki uzależniona jest od konformacji łącznika. Moża ją opisać za pomocą sekwencji kątów torsyjnych.

Analiza tych kątów w cząsteczkach badanych związków wykazuje, iż konformację całkowicie rozciagnieta (katy torsyjne w łańcuchu  $\pm 160-180^{\circ}$ ) wykazuja jedynie cząsteczki 1B, 2B i 1D. Kształt łącznika n-butylowego w tych cząsteczkach jest zbliżony i można mu przypisać konformację ap,  $\pm ap$ ,  $\pm ap$ . W pozostałych cząsteczkach łacznik *n*-butylowy jest częściowo lub całkowicie zgięty.

Cząsteczki z łącznikiem propoksylowym (1-3A) różnią się znacznie kształtem łącznika. Łańcuchy wszystkich cząsteczek są zgięte w środkowej części (kąt torsyjny na wiązaniu C12–C13  $\pm$  90° )(Rys. 2), pozostałym wiazaniom w łańcuchach 2A i 3A można przypisać konformację rozciągniętą. Natomiast łącznik w cząsteczce 1A jest najbardziej



zgięty,wszystkie kąty torsyjne w łańcuchu mają  $O_{11}$   $C_{12}$   $C_{14}$   $N_1$   $C_{12}$   $C_{14}$   $C_{1$ 

#### Literatura

[1] Z. Chilmonczyk, A. Leś, A. Woźniakowska, J. Cybulski, A. E. Kozioł, M. Gdaniec, J. Med. Chem., 38 (1995) 1701

# STRUKTURA KRYSTALICZNA NOWYCH POCHODNYCH 3,4-DIHYDROKSYBENZALDEHYDU

### Agata Białońska, Karolina Stańczak

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

Pochodne 3,4-dihydroksybenzaldehydu (3,4-DHBA) przejawiają szerokie spektrum aktywności biologicznej, które obejmują działanie m.in. przeciwwirusowe, przeciwbakteryjne i przeciwzapalne [1,2].

Prezentujemy, trzy nowe struktury pochodnych 3,4-dihydroksybenzaldehydu:

#### (3E)-4-(3,4-dihydroksyfenylo)-but-3-en-2-on (1)

związek, otrzymano w reakcji kondensacji 3,4-DHBA z acetonem [3].
Związek 1 krystalizuje z roztworu eteru dietylowego w postaci żółtych igieł.

- dietylowego w postaci żółtych igieł.  $\bullet$  układ jednoskośny, grupa przestrzenna  $P2_1/c$ , a=7,402(2) Å,
  - b=10,546(3) Å, c=10,546(3) Å,  $\beta=108,36(3)^\circ$ , T=100(2)K, Z=4, V= 871,7(5) Å<sup>3</sup>

## N-[(3,4-dihydroksyfenyl)metylideno]-4H-1,2,4-triazol-4-amina-woda (1/1) (2)

związek otrzymano w wyniku reakcji 3,4-DHBA z 4-amino-1,2,4-triazolem, rozpuszczone w metanolu (32ml) w stosunku molowym 1:1 (7,25 mmoli, 1000:609 mg) [3].
Związek 2 krystalizuje z roztworu metanolowego w postaci białych igieł.



wkład jednoskośny, grupa przestrzenna C2/c, a=12,407(3) Å, b=6,885(2) Å,c=21,873(5) Å, β= 90,63(3), T=100(2)K, Z=4, V=1868,3(8) Å<sup>3</sup>

sól p-toluenosulfonian N-[(3,4-dihydroksyfenyl)metylideno]-4H-1,2,4-triazol-4aminy-acetonitryl (1/1) (3) – otrzymano w wyniku reakcji 3,4-DHBA z 4-amino-1,2,4triazolem w stosunku molowym 1:1 w acetonitrylu ( + kwas ptoluenosulfonowy) [3]. Kryształy soli **3** uzyskano w wyniku krystalizacji z acetonitrylu w postaci żółtych bloczków . W syntezie tej kwas ptoluenosulfonowy, katalizator, użyty był w niewielkich ilościach.

♦ układ rombowy, grupa *Pbcn*, a= 24,567(1) Å, b= 10,782(6) Å, c=14,094(7) Å, T=100(2)K, Z= 16, V=3733,1(4) Å<sup>3</sup>

#### Literatura

- [1] W.Robinson, Novel HIV integrase inhibitors and therapy based on drug combinations including integrase inhibitors, WO 99/48371, 1999
- [2] D.-R. Zhu, Y. Xu, Y.-J. Liu, Y. Song, Y. Zhang, X. –Z. You, Acta Cryst., C56, 242 243, 2000
- [3] Karolina Stańczak, Praca magisterska, Uniwersytet Wrocławski, 2010

# BADANIA STRUKTURY KRYSZTAŁÓW POCHODNYCH KWASU OLEANOLOWEGO

### Anna Froelich, Andrzej K. Gzella, Barbara Bednarczyk-Cwynar, Lucjusz Zaprutko

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

Przedmiotem badań są azotowe pochodne kwasu oleanolowego. Są to pochodne zawierające dodatkową grupę hydroksyiminową w położeniu C3 i/lub C12, grupę



nitrylową oraz siedmioczłonowy pierścień laktamowy względnie tiolaktamowy, zastępujący pierwotny izocykliczny sześcioczłonowy pierścień A i/lub C.

Analizowane związki o charakterze oksymów przedstawiają wzory 1-5. W zakresie badań tych związków na uwagę zasługuje uprzywilejowanie konfiguracji *E* grupy hydroksyiminowej zarówno w pozycji C3 jak i C12.

Kolejną badaną grupę stanowią laktamy triterpenoidowe 6 - 9 z siedmioczłonowym układem laktamowym, powstałym z pierwotnego sześcioczłonowego pierścienia *A* względnie *C*. W pierwszym przypadku amidowy atom azotu łączy atomy węgla C3 i C4, zaś w drugim atomy C12 i C13. Uzyskane wyniki odnoszące się do struktury oksymów i powstałych z nich w reakcji przegrupowania Beckmanna laktamów triterpenoidowych dowodzą stereospecyficznego charakteru tych reakcji. Na uwagę zasługuje obserwacja, iż w reakcji przegrupowania Beckmanna, prowadzącej do otrzymania związku 9, obserwuje się także hydrolizę układu 28,13β-laktonowego z jednoczesnym utworzeniem wiązania podwójnego pomiędzy atomami C13=C18.

Analizowane związki o charakterze nitrylu (10, 11) otrzymano w reakcji fragmentacji Beckmanna. Podczas tej reakcji nastąpiło otwarcie pierścienia A względnie C oraz utworzenie grupy nitrylowej z udziałem atomów węgla pierwotnego sześcioczłonowego pierścienia. Obserwowana pozycja grupy nitrylowej w obydwu związkach wskazuje na stereospecyficzny charakter reakcji. Szczególnie interesujących obserwacji dokonano w przypadku otrzymanej struktury związku 11, który powstał w wyniku daleko idących zmian w obrębie pierścieni C i D. Stwierdzono mianowicie otwarcie pierścienia C i utworzenie się z jego elementów łańcucha bocznego, obejmującego atomy węgla C11 i C12. Łańcuch ten posiada charakter nitrylu i konfigurację  $\beta$ . Odnotowano także utworzenie wiązania podwójnego pomiędzy atomami C14 i C27 oraz kontrakcję pierścienia D do układu pięcioczłonowego. Odnotowana w przypadku związku 11 modyfikacja pierścienia D zasługuje na szczególne podkreślenie, bowiem nie stwierdzono dotąd u triterpenoidów pochodnych oleananu tego rodzaju modyfikacji pierścienia D.

Ostatnią grupę analizowanych związków (12, 13) stanowią tiolaktamy triterpenoidowe, otrzymane w reakcji odpowiednich analogów tlenowych (laktamów) z odczynnikiem Lawessona. Struktury tych związków pokazują, iż zastosowanie

wymienionego odczynnika nie powoduje modyfikacji siedmioczłonowego układu azacyklicznego.











5







CH3





# ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W FAZIE STAŁEJ POCHODNYCH N-[5-(1,2,4-TRIAZOLO)]-N'-FENYLOTIOMOCZNIKA

### <u>Anna E. Koziol<sup>1</sup></u>, Katarzyna Olszewska<sup>1</sup>, Marta Struga<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS, 20-031 Lublin <sup>2</sup>Zakład Chemii Medycznej, Uniwersytet Medyczny, 02-007 Warszawa

Grupa niesymetrycznie dipodstawionych tiomocznika (**A**) była badana w celu określenia wpływu zmian chemicznych w budowie cząsteczki na sposób oddziaływań międzycząsteczkowych w krysztale. N-[5-(1,2,4-triazolo)]-N'-fenylotiomocznik (**1**) był modyfikowany przez podstawienie grupy fenylowej w pozycji 4 grupą metylową oraz atomami fluoru i chloru (**2**—**4**).



Badania strukturalne wykazały, że każda z cząsteczek **1**—**4** przyjmuje w krysztale konformację *cis-trans*, stabilizowaną wewnątrzczasteczkowym wiązaniem wodorowym N-H...N. Stąd fragment tiomocznikowy i pierścień 1,2,4-triazolu są prawie koplanarne.

W sieci kryształów 1 i 2 występują po dwie cząsteczki (a i b) w części symetrycznie niezależnej. Jednak nie obserwuje się pomiędzy tymi kryształami zjawiska izostrukturalności. W 1, poprzez wiązania wodorowe NH<sub>tiomocznik</sub>...N<sub>triazol</sub>, tworzone są centrosymetryczne pary dimerów a/a i b/b, podczas gdy w 2 powstaje dimer a/b. Dalej dimery łączone są w warstwy przez wiązania NH<sub>triazol</sub>...S.

Struktury kryształów pochodnych **3** i **4** wykazują większe podobieństwo, ale są istotnie różne od pochodnej fenylowej (**1**) i metylofenylowej (**2**). Cząsteczki **3** i **4** łączą się w łańcuchy za pomocą międzycząsteczkowych wiązań NH<sub>triazol</sub>...N<sub>triazol</sub>, natomiast wiązania wodorowe NH<sub>tiomocznik</sub>...S stabilizują centrosymetryczne dimery.

## CRYSTALLIZATION PROCESS OF TRICALCIUM DIYTTRIUM CYCLOSILICATES ACTIVATED WITH Tb IONS

#### Anna Dobrowolska and Eugeniusz Zych

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

Tb-activated tricalcium diyttrium cyclosilicates,  $Ca_3Y_2Si_6O_{18}$ :Tb, have quite unusual spectroscopic properties, resulting from a specific structure (Fig. 1a). Excitation with UV light (265nm) leads to a quite complex emission spectrum consisting of broadened emission lines releated to  $4f \rightarrow 4f$  transitions of Tb<sup>3+</sup>. The luminescence covers almost the whole visible part of spectrum and appears nearly white. Such a behavior could be interesting for application in white light emitting diodes (white LEDs). This report will concern the crystallization process of this material together with structural and morfological characterization of phase exsiting in the temperature range of  $700^{\circ}C - 1100^{\circ}C$ .

 $Ca_3Y_2Si_6O_{18}$ : Tb powders were prepaerd with a sol-gel method and characterized with XRD, TEM, IR, and UV-Vis spectroscopy. XRD measurements reveald that in



**Figure 1**. a) Unit cell of  $Ca_3Y_2Si_6O_{18}$ . Ca and Y atoms exist in six-, seven- and eightfold coordination symmetry sites, and some metal sites are randomly shared by Ca and Y [2] b) TEM images of Tb-activated  $Ca_3Y_2Si_6O_{18}$  powders synthesized at  $1000^{\circ}C$ .

samples synthesized at 700°C and 800<sup>°</sup>C an amorphous phase Crystallization dominated. started at 900°C and at 1000°C pure monoclinic phase with C12/c1 space group was formed (Fig.1a) [1]. Morfology of the obtained powders was examined with TEM microscopy. The crystallites appeared rather irregular in shape and were agglomerated quite a bit into grains up to 500 nm.

Influence of heattreatment and concentration of the dopant on the morphology, crystalliinity, IR and UV-Vis spectra will be considered and discussed.

#### References

- [1] H. Yamane, T. Nagasawa, M. Shimada, T. Endo, Acta Cryst. C 53 (1997) 1533-1536.
- [2] Y.C. Chiu, W.R. Liu, Y.T. Yeh, S.M. Jang, T.M. Chen, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) J221-J225.

## TEMPERATURE DEPENDENCE ON RECRYSTALLISATION OF THE MAGNESIUM PHTHALOCYANINE (MgPc) IN TRIETHYLAMINE

#### Jan Janczak

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

Magnesium phthalocyanine (MgPc) is well known as an industrially utilised blue pigment. MgPc has recently attracted attention as a material useful for laser printers as well as for optical disks based on GaAsAl laser diode. Interest in magnesium phthalocyanine and its complexes exhibiting (4+1)-coordination of the central Mg atom arises from their similarities to chlorophyll. They possess a similar coordination environment of the central Mg atom, i.e. equatorial four isoindole N atoms and apical O atom of water molecule. Besides of this, interest in MgPc and its complexes arises from their optical properties in the solid-state, especially the "X-phase". However, the origin and the nature of the near-IR broad absorption are not completely clear. Endo et al. assigned the MgPc(H2O)2 composition to the "X-phase" and suggested that the near-IR broad absorption band arise from the exciton coupling effect. Janczak & Idemori studied the solid-state near-IR absorption spectra of MgPc and the triclinic modification of MgPc(H2O) suggesting that, besides the exciton coupling effect that lifts the degeneracy of the excited state due to the lowering of the molecular symmetry from  $D_{4v}$  to  $C_1$ , this near IR broad band adsorption is connected with the specific molecular arrangement in the crystals [1]. In both near-IR active crystals a similar arrangement of the structural motif consisting of face-to-face dimers of p3/4p stacked molecules can be found. Furthermore, the monoclinic form of MgPc(H2O) does not exhibit the broad near-IR absorption [2], since the molecular arrangement is quite different from that in the active triclinic form of MgPc(H2O). This hypothesis is also supported by the works reporting the solid-state spectra of titanyl phthalocyanine (TiOPc) and vanadyl phthalocyanine (VOPc), which analogously to MgPc(H2O) appear in two crystallographic modifications, i.e. monoclinic and triclinic, but only the triclinic form is near-IR active. Thus, the electronic spectra vary significantly as a result of molecular arrangement in the crystal structures. Quite recently it has been stated that depending on the conditions the recrystallisation of MgPc in 2-methoxyethylamine yields complexes with different composition, and only one of them exhibits this phenomenon [3].

This study has been carried out in order to investigate the temperature dependence on the recrystallisation of MgPc in triethylamine. Three complexes of magnesium phthalocyaninato(2-) derivatives in the crystalline form, MgPc(H<sub>2</sub>O)(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N - (**I**) (Figure 1),. MgPc(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N - (**II**) (Figure 2) and MgPc(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> - (**III**) (Figure 3), depending on the thermal recrystallisation conditions were obtained and structurally characterised. In complex **I**, the Mg center exhibits square-pyramidal (4+1) coordination environment, whereas in **II** and **III** the Mg center of MgPc the biaxial (4+2) coordination. Owing to the interaction of the positively charged Mg center with oppositely charged oxygen atom of water molecule in an axial position in **I**, the Mg atom is significantly displaced (0.451(2) Å) from the plane defined by four isoindole N atoms and leads to distortion of the planar Pc(2-) macrocycle to the saucer-shape form. In **II** and **III** due to the biaxial (4+2) coordination of the Mg center of MgPc, the Mg atom lies on a N<sub>4</sub>-isoindole plane. The triethylamine solvent molecules in **I** and **II** interact with mono or bis(aqua)magnesium phthalocyanine via O—H<sup>...</sup>N hydrogen bonds. The axial Mg—O bond in **I** is significantly shorter than that in the **II** and **III** complexes. The strength of the Mg—O bond in these complexes is correlated with their thermal stability. From among the complexes only complex **I** exhibits an intense near-IR absorption band in the solid-state. The spectra of **I**, **II** and **III** in solution are very similar.



Figure 1. View of the structure of  $MgPc(H_2O)(C_2H_5)_3N$ .



Figure 2. View of the structure of  $MgPc(H_2O)_2 \cdot 2(C_2H_5)_3N$ .



Figure 3. View of the structure of  $MgPc(H_2O)_2$ .

#### References

- [1] J. Janczak, Y. M. Idemori, Polyhedron, 22 (2003) 1167.
- [2] J. Mizuguchi, Z. Krist. NCS 217 (2002) 251.
- [3] V. Kinzhybalo, J. Janczak, Inorg. Chim. Acta, 360 (2007) 3314.

# PYRAZINE CONTROL OF THE SOLID STATE SUPRAMOLECULAR CHEMISTRY OF IRON(II) AND COBALT(II) PHTHALOCYANINES

#### Jan Janczak and Ryszard Kubiak

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

Three new supramolecular complexes of FePc and CoPc with pyrazine have been synthesised and their crystal structures have been determined. For FePc, the biaxially ligated by pyrazine FePc(pyz)<sub>2</sub> complex (**I**) (Figure 1) in the crystalline form during recrystallisation of FePc in liquid pyrazine has been obtained. For CoPc, the mono- and biaxially ligated, depending on the thermal conditions, with the formation of the T-shaped and H-shaped supramolecular complexes have been isolated. In **II**, CoPc(pyz) and (CoPc)<sub>2</sub>(pyz) cocrystallise with pyrazine forming  $[2CoPc(pyz)][(CoPc)_2(pyz)]$  3pyz crystals (Figure 2), and in **III** the biaxially ligated CoPc(pyz)<sub>2</sub> and monoaxially ligated (CoPc)<sub>2</sub>(pyz) complexes are forming  $[CoPc(pyz)_2(CoPc)_2(pyz)]$  crystals (Figure 3).



Figure 1. View of the molecular structure of  $FePc(pyz)_2$ .



(a) (b) Figure 2. View of the T- (a) and H-shaped (b) supramolecular CoPc complexes of {[2CoPc(pyz)][(CoPc)<sub>2</sub>(pyz)]<sup>2</sup>3pyz}.

Each of the supramolecular phthalocyaninato complexes, I, II and III, packs in a

unique array, the formation of which is dependent on the steric hindrance of the axial pyz ligand and on the interplanar distances between the overlapped Pc macrocycles. The biaxial ligation of FePc by pyz lowers the  $\pi$ - $\pi$  overlap of Pc macrocycles changing the arrangement motif of FePc(pyz)<sub>2</sub> comparing to the parent FePc.



Figure 3. View of the biaxially ligated  $CoPc(pyz)_2$  (a) and H-shaped (b) supramolecular CoPc complexes of  $[CoPc(pyz)_2(CoPc)_2(pyz)]$ .

Arrangement of monoaxially ligated T-shaped CoPc(pyz) and bridging H-shaped  $(CoPc)_2(pyz)$  molecules in **II** and biaxially ligated  $CoPc(pyz)_2$  and bridging  $(CoPc)_2(pyz)$  molecules in III is determined, besides the  $\pi$ - $\pi$  interactions of the back-to-back oriented Pc macrocycles, by the lone pair lp- $\pi$  interactions. The lp- $\pi$ interactions between molecules lead the to formation of the  $\{[CoPc(pyz)]_2(CoPc)_2(pyz)\}\$  cluster in **II**, and the  $\{[CoPc(pyz)_2](CoPc)_2(pyz)\}_n$ polymer in III. The pyrazine molecule as electron donating ligand plays an important role, both as a ligating molecule and as a recrystallisation medium, in the formation of supramolecular architectures of the FePc-pyz and CoPc-pyz systems.

## NON-WATSON–CRICK BASE PAIRING IN 3':5'-CYCLIC NUCLEOTIDES

#### Katarzyna Ślepokura

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50–383 Wrocław e-mail: slep@eto.wchuwr.pl or slep@o2.pl

Only about 60% of bases in structured RNAs participate in standard or canonical Watson–Crick base pairs. The great majority of the remainder participate in other kind of planar edge-to-edge, hydrogen-bonding interactions, non-Watson–Crick base pairs, which mediate specific interactions responsible for RNA–RNA self-assembly and RNA–protein recognition. According to the descriptive nomenclature based on geometry, introduced by Leontis & Westhof [1] for classification of non-Watson–Crick RNA base pairing, three distinct edges in the nucleotide base may be distinguished: the Watson–Crick edge, the Hoogsteen edge (equivalent to the B-DNA major groove and RNA A-type helix deep groove), and the sugar edge (which includes the 2'-OH group and is equivalent to the B-DNA minor groove and RNA shallow groove).

Analysis of the Cambridge Structural Database [2] shows that the planar edgeto-edge interactions between bases occur only sporadically in the crystals of common 5'-nucleotides. However, the non-Watson–Crick base pairing may be observed in the crystals of oligonucleotides [2] and, which will be shown in the poster, in the crystals of 3':5'-cyclic nucleotides. A number of adenosine 3':5'-cyclic phosphate (cAMP) salts, revealing various types of base–base interactions involving different base edges, will be presented.



**Figure.** Different base–base interaction modes observed between crystallographically independent cAMP anions/zwitterions in  $NH_4(cAMP)_2$ ·5.5 $H_2O$  crystal: left – *trans* Watson–Crick/Watson–Crick (parallel) and right – *trans* Hoogsteen/Hoogsteen (parallel).

#### Literatura

- [1] N. B. Leontis, E. Westhof, RNA, 7 (2001) 499.
- [2] F. H. Allen, Acta Cryst., B58 (2002) 380.

## TRÓJCENTROWE KOMPLEKSY MIEDZI(II) Z 2-[(E)-HYDROKSYIMINO]-PROPIONAMIDEM

#### Wojciech Nitek, Zbigniew Urbanek, Barbara Oleksyn

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

W ramach systematycznych badań soli i kompleksów, w których role ligandów pełnią tzw. kwasy oksymowe otrzymaliśmy między innymi trójcentrowe hydrokso kompleksy miedzi(II) z 2-[(E)-hydroksyimino]-propionamidem. Pragniemy przedstawić struktury dwóch takich związków. Prezentowane kompleksy mimo zbliżonych warunków syntezy i krystalizacji charakteryzują się zupełnie różną budową. Zasadniczym motywem strukturalnym kompleksu I są dimery trójcentrowych kompleksów w których odległość między płaszczyznami cyklicznych struktur kompleksów wynosi niespełna 3 Å. W przypadku związku II te płaszczyzny są odseparowane od siebie. Odległość pomiędzy nimi wynosi około 7.5 Å, a przestrzeń ta wypełniona jest czasteczkami wody o wysokim nieporządku i ułamkowym obsadzeniu, tworzącymi sieć oddziaływań wodorowych. Interesującym kierunkiem dalszych badań tych i im podobnych związków wydaje się być próba korelacji ich własności magnetycznych ze strukturą [1].

	Kompleks I	Kompleks II		
Parametry komórki	$a = 10.4056(5) \text{ Å}  \alpha = 91.503(3)^{\circ}$	$a = 8.9149(4) \text{ Å}$ $\alpha = 103.897(3)^{\circ}$		
	$b = 11.4317(6) \text{ Å}  \beta = 111.999(3)^{\circ}$	$b = 9.3744(4) \text{ Å}  \beta = 93.943(3)^{\circ}$		
	$c = 11.7274(5) \text{ Å}  \gamma = 104.041(3)^{\circ}$	$c = 15.0538(7) \text{ Å}  \gamma = 108.306(3)$		
Grupa przestrzenna	P-1	P-1		
Wskaźniki R [I>2 $\sigma$ (I)]	$R1 = 0.0792$ , $wR^2 = 0.2185$	$R1 = 0.0422$ , $wR^2 = 0.1086$		
S = GooF	1.029	1.046		

Kompleks I

Kompleks II



#### Literatura

[1] R.J. Butcher, C.J. O'Connor, E. Sinn. Inorg. Chem., 20 (1981) 537-545.

# BADANIA STRUKTURALNE GRUPY ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH TYPU CdX<sub>2</sub>–2(NH<sub>2</sub>-ArY)

## Anna Dobija<sup>1</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>, Wojciech Nitek<sup>2</sup>

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

Dla zrozumienia zasad kierujących budową złożonych związków kompleksowych, i ich wielowymiarowych architektur, przeprowadziliśmy syntezę i badania strukturalne grupy związków typu MeX2 - 2(NH2-ArY) [1,2]; gdzie Me oznacza metal Cd, X - Cl, Br lub I, Ar to rodnik arylowy, Y - Cl lub H. W naszych badaniach stałym elementem był rdzeń metaliczny, zmieniały się atomy X, rósł ich promień i malał charakter jonowy wiązań. Zmienialiśmy też rodzaj aminy. Najprostszym ligandem organicznym była anilina, obok stosunkowo wysokiej symetrii (mm2, pomijając atomy H)), ma ona tylko jedną grupę funkcyjną i powinna tworzyć tylko jeden typ silnych wiązań NH2-Cd. Obok aniliny, badaliśmy związki kompleksowe utworzone przez 2-, 3- i 4-chloroanilinę. Molekuły 2- i 3-chloroaniliny (pomijając atomy H grupy NH<sub>2</sub>), maja symetrie m, sa znacznie wieksze od aniliny, kreują zatem, większe zawady steryczne w pobliżu rdzeni utworzonych z atomów Cd. Obok silnych wiazań Cd-NH<sub>2</sub> moga tworzyć wiązania wodorowe Cl...H, Cl..NH<sub>2</sub>, wiązania Cl...Ar,  $\pi$ ... $\pi$ , wiązania halogenowe. Ciekawym ligandem jest 4-chloroanilina, jest to ligand o symetrii mm2. Powinien on tworzyć bogaty system wiązań, zawada steryczna wokół atomów Cd powinna być znacznie mniejsza niż dla 2- i 3-chloroaniliny.

Tego typu związki charakteryzują się zazwyczaj tetraedrycznym otoczeniem atomu Cd, który łączy się z dwoma atomami halogenowymi (Cl, Br lub I) i z dwoma cząsteczkami aniliny lub jej pochodnych. Wraz ze zmianami rodzaju atomu chlorowca, w miejsce izolowanych molekuł  $CdX_2-2(NH_2-ArY)$  pojawiają się struktury polimeryczne czy warstwowe, z oktaedryczną koordynacją atomów Cd. Na poniższych rysunkach przedstawiono budowę łańcuchów  $CdBr_2-2(NH_2-C_6H_5)$  i ich upakowanie. Badania innych związków będą prezentowane w trakcie Konwersatorium.



Rys. 1. Budowa i upakowanie molekuł w CdBr<sub>2</sub>-2(NH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

#### Literatura

- O. Boldavino-Pantaleón, D. Morales-Morales, S. Hernández-Ortega, R. A. Toscano, J. Valdéz-Martinez, Crystal Growth & Design 7 (2007) 117-123.
- [2] M. Rademeyer, Acta Crystallographica E60 (2004) m871-m872.

# X-RAY AND DECOMPOSITION STUDIES OF TWO NEW $\gamma$ -OCTAMOLYBDATES

Anna Dobija<sup>1</sup>, Wojciech Nitek<sup>2</sup>, Dariusz Mucha<sup>1</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Poland <sup>2</sup>Faculty of Chemistry Jagiellonian University, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

Polyoxometalates (POMs) are known for their diverse chemical and physical properties. They are applied in many areas of science and technology such as medicine, catalysis, electronics, production and design of magnetic materials. POMs are built of metal-oxygen clusters, where the most common metals are vanadium, tungsten and molybdenum [1,2].

Due to the catalytic properties polymolybdates have been investigated widely recently. Among them octamolybdates are the most numerous group. Seven isomers of octamolybdates are known:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ .  $\gamma$  form consists of six MO<sub>6</sub> octahedra and two MO<sub>5</sub> square pyramids subunits [1,3].

The aim of this work is to examine recently obtained  $\gamma$ -octamolybdates. Crystal structures of the new  $\gamma$ -octamolybdates have been determined from single-crystal X-ray diffraction data. In each centro-symmetric  $\gamma$ -Mo<sub>8</sub>O<sub>26</sub><sup>4-</sup> anion molybdenum-nitrogen bonds are observed (Mo-N distances are about 2.25 Å). Protonated amines (compound a), protonated amines and ammonium cations (compound b) compensate the negative charge of the molybdate anion. During thermal decomposition losses of water, ammonium cations (b compound), protonated amines and amines directly connected to Mo are observed. At the end molybdenum trioxide is formed.



Figure 1. Asymmetric units of the new  $\gamma$ -octamolybdates.

Compounds	a) Tetrakis(4-methylpyridinium) bis(4-methylpyridine)-γ- octamolybdate hydrate	b) Tris(3,4-dimethylpyridinium) ammonium bis[(3,4-dimethylpyridine)- γ-octamolybdate] dihydrate
Chemical formula	$[Mo_8O_{26} \cdot 2(C_6H_7N)]$	$[Mo_8O_{26} \cdot 2(C_7H_9N)] \cdot 3(C_7H_9NH)$
(moiety)	$\cdot 4(C_6H_7NH)\cdot H_2O$	$\cdot NH_4 \cdot 2H_2O$
Formula weight g/mol	1766.34	1773.35
Space group	C 2/c (15)	P -1 (2)
Cell parameters / Å,	a = 27.086(4)	a = 10.786(3)
0	b = 11.917(2)	b = 13.772(4)
	c = 19.332(2)	c = 18.358(5)
	$\beta = 124.427(1)$	$\alpha = 81.688(2)$
	•	$\beta = 83.268(2)$
		$\gamma = 87.350(2)$
Cell volume / $Å^3$	5147.09(13)	2678.54(13)
Z	4	2
$R_1/wR_2$ all data	0.0252 / 0.0563	0.0670 / 0.0938
$R_1/wR_2$ gt I>2 $\sigma(I)$	0.0222 / 0.0551	0.0401 / 0.0865

Table 1. Summary of crystal data for  $\gamma$ -octamolybdates.

#### References

[1] A. J. Bridgeman, J. Phys. Chem., 106 (2002) 12151-12160.

- [2] E. Cartuyvels, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, C. Görller-Walrand, T. N. Parac-Vogt, J. of Inorg. Biochem., 102 (2008) 1589-1598.
- [3] D. G. Allis, R. S. Rarig, E. Burkholder, J. Zubieta, J. of Mol. Struct., 688 (2004) 11-31.

# BADANIA STRUKTURALNE POŁĄCZEŃ DMAN I KWASÓW DIKARBOKSYLOWYCH

Marcin Oszajca<sup>1</sup>, Wojciech Nitek<sup>1</sup>, Alicja Rafalska-Łasocha<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 i Fizykochemii Powierzchnii PAN ul Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

DMAN czyli 1,8-bis(dimetyloamino)naftalen jest związkiem znanym jako gąbka protonowa. Układ dwóch atomów azotu, z wolnymi parami elektronowymi skierowanymi naprzeciw siebie, jest bardzo dobrym akceptorem protonów, co sugeruje, że związek ten będzie chętnie tworzył układy, których konstrukcja jest oparta na silnych wiązaniach wodorowych. Podjęliśmy próby uzyskania nowych związków DMAN z szeregiem kwasów dikarboksylowych, które stanowią ciekawe łączniki z punktu widzenia inżynierii krystalicznej.

Metoda syntezy: osady powstałe przez zmieszanie roztworów składników w acetonitrylu, poddawano rekrystalizacji. Uzyskane fazy krystaliczne poddano badaniom analitycznym i strukturalnym. Otrzymano połączenia gąbki protonowej DMAN z kwasami o 5, 8 i 12 atomach węgla w łańcuchu. Do syntez użyto następujące kwasy:

- pentano-1,5-dikarboksylowy (glutarowy); C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-(COOH)<sub>2</sub>
- oktano-1,8-dikarboksylowy (korkowy); C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>-(COOH)<sub>2</sub>

- dodekano-1,12-dikarboksylowy; C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>-(COOH)<sub>2</sub>

W przypadku ostatniego z wymienionych kwasów udało się uzyskać monokryształy, pozwalające na badania przy użyciu metod dyfrakcji monokryształów (Bruker  $\kappa$ –CCD, MoK $\alpha$ ). Dla pozostałych połączeń uzyskano jedynie preparaty polikrystaliczne, dla których zrejestrowano proszkowe obrazy dyfrakcyjne. Konfiguracja aparatu: zwierciadło ogniskujące, próbka w kapilarze 1mm, licznik PSD PIXCEL. Dyfraktogramy zostały wywskaźnikowane, przy użyciu pakietu PROSZKI [1], modele struktur utworzono stosując program FOX [2]. Udokładnianie struktur metodą Rietvelda przeprowadzano przy pomocy programu Jana2006 [3].



Rysunek 1. a) Zawartość komórki elementarnej dla związku DMAN i kwasu  $C_{10}H_{20}$ -(COOH)<sub>2</sub> b) Otoczenie cząsteczki DMAN w związku z kwasem glutarowym.

W badanych strukturach zauważyć można odległości międzyatomowe sugerujące występowanie silnych wiązań wodorowych, pomiędzy cząsteczką DMAN a grupami karboksylowymi kwasów. Dodatkowo cząsteczki kwasów łączą się ze sobą, poprzez sieć wiązań wodorowych. W przypadku kwasów o 5 i 12 atomach węgla w łańcuchu, molekuły wody również biorą aktywny udział w formowaniu systemu wiązań wodorowych.

#### Literatura

- [1] Łasocha W, Lewiński K. J. Appl. Cryst. 27 (1994), 437-438
- [2] Favre-Nicolin V, Cerny R, J. Appl. Cryst. 35 (2002), 734-743; http://objcryst.sourceforge.net
- [3] Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic

## BADANIA STRUKTURALNE NOWYCH FAZ POLIMOLIBDENIANOWYCH

### Marcin Oszajca<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 i Fizykochemii Powierzchnii PAN, ul Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Polimolibdeniany to materiały charakteryzujące się wieloma interesującymi właściwościami, przez co znajdują zastosowania w wielu dziedzinach nauki i techniki. Tworzą struktury o złożonej budowie anionów. W grupie tej znajdują się zarówno formy włókniste (np. trójmolibdeniany), jak i warstwowe (np. pentamolibdeaniany), a także takie, w których polimolibdenianowe aniony tworzą klastry (np. większość oktamolibdenianów). Ostatnio prowadzone w naszym Zespole badania doprowadziły do uzyskania nowych związków z kationami: p-jodoaniliną oraz p-ksylenodiaminą.

Badane zwiazki w formie polikrystalicznej otrzymywano z goracych roztworów wodnych, a uzyskane preparaty badano przy pomocy metod dyfrakcji proszkowej. Aparat X'pert PRO MPD, PIXCEL, geometria  $\theta/\theta$ . Na podstawie analizy elementarnej stwierdzono, że uzyskane związki odpowiadają składem: pentamolibdenianowi pjodoaniliny, dwuwodnemu oktamolibdenianowi p-iodoaniliny oraz dwuwodnemu oktamolibdenianowi p-ksylenodiaminy. Obrazy dyfrakcyjne uzyskane dla otrzymanych faz udało się wywskaźnikować i podjęto próby rozwiązania struktur, przy użyciu metod dyfraktometrii proszkowej. Wskaźnikowanie: pakiet PROSZKI [1]. Rozwiązywanie struktur: programy EXPO [2] oraz FOX [3]. W pierwszym etapie prac, przy użyciu programu FOX, udało się rozwiązać strukturę pentamolibdenianu p-jodoaniliny. Udokładnienie uzyskanej struktury metodą Rietvelda przeprowadzono z wykorzystaniem programu Jana2006 [4].



Rysunek 1. Rzut struktury pentamolibdenianu p-jodoaniliny w kierunku [010]

Badania strukturalne wykazały, że udokładniony model struktury posiada charakterystyczną dla pentamolibdenianów warstwową budowę anionu. Kationy p-jodoanilinowe lokują się pomiędzy warstwami molibdenianowymi w podobny sposób, jak w opisanej wcześniej strukturze pentamolibdenianu p-bromoaniliny [4].

Modele pozostałych struktur są obecnie obiektem obecnych intensywnych prac związanych z uściślaniem i weryfikacją i będą prezentowane w trakcie Konwersatorium.

#### Literatura

- [1] Łasocha W, Lewiński K. J. Appl. Cryst. 27 (1994), 437-438
- [2] Altomare et al., J. Appl. Cryst., 37 (2004) 1025–1028.
- [3] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, J. Appl. Cryst. 35 (2002), 734-743; http://objcryst.sourceforge.net
- [4] Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic
- [5] W. Łasocha, M. Grzywa, M. Oszajca, Z. Kristallogr. Suppl. 30 (2009) 387-394

# WPŁYW ORIENTACJI KRYSTALOGRAFICZNEJ ŚCIAN MINERALNYCH APATYTÓW NA PROLIFERACJĘ KOMÓREK NABŁONKOWYCH CHO-K1

#### <u>Marzena Suder</u><sup>*a*</sup>, Marta Gajewska<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

Struktura mineralnych apatytów o składzie chemicznym  $Ca_5(PO_4)_3X$ , gdzie X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, podlega grupie przestrzennej P6<sub>3</sub>/m i charakteryzuje się symetrycznym ułożeniem kationów wapnia w pozycji (6 h m..) wokół osi kanału równoległego do [0001]. Kanał wypełniają współpodstawiające się aniony fluorkowe, chlorkowe oraz grupy hydroksylowe. Jony F<sup>-</sup> znajdują się w płaszczyźnie utworzonej przez trzy kationy Ca<sup>2+</sup>, natomiast pozycje grup OH<sup>-</sup> i jonów Cl<sup>-</sup> są wychylone od tej płaszczyzny wzdłuż osi kanału i obsadzone częściowo. Zawartość jonów w kanałach wpływa na relację długości periodów *a* i *c* (Tabela 1). Inne podstawienia w strukturze obejmują, np. obecność jonów Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> w miejsce Ca<sup>2+</sup> oraz anionów typu SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> i SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> w miejsce jonów PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> [1].

Apatyty biologiczne różnią się istotnie zarówno od klasycznych syntetycznych materiałów hydroksyapatytowych, jak i apatytów pochodzenia geologicznego. Apatyty kostne tworzą się w matrycy kolagenowej w formie zorientowanych płytkowatych kryształów o rozmiarach nanometrycznych. Dobrze rozwinięte pole powierzchni biologicznych płytek apatytowych, rzędu 100 m<sup>2</sup>/g, pozostaje w kontakcie z pozakomórkowymi płynami fizjologicznymi. W strukturze krystalicznej apatytów kostnych zawartość jonów  $CO_3^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$  oraz  $HCO_3^{-}$  zmienia się w czasie i wpływa na stosunek Ca/P [2].

Mineralne monokrystaliczne apatyty pochodzące z Rosji (Slyudyanka), z Maroka (Imilchil) oraz z Meksyku (Durango) – scharakteryzowane przy pomocy spektroskopii IR (Rys.1), SEM-EDXS oraz dyfrakcji promieni X na monokryształach – stanowią wygodny model do badania odpowiedzi komórkowej ze względu na podobieństwo do apatytów kostnych.

Komórki CHO-K1 pochodzące z nabłonka jajnika chomika chińskiego (*Cricetulus griseus*) są ustaloną linią komórkową powszechnie stosowaną do badań porównawczych ze względu na dobrze poznaną zależność wzrostu komórek od adhezji do podłoża (tworzenie klonów komórkowych). Możliwości aplikacyjne komórki te zawdzięczają swoim zdolnościom adaptacyjnym oraz łatwością wykorzystania w hodowlach *in vitro* [3].

Hodowle komórek CHO-K1 przeprowadzone zostały na płytkach wyciętych z mineralnych monokryształów apatytowych o orientacji równoległej, prostopadłej i skośnej względem osi heksagonalnej i wykazały na ogół lepszą proliferację na płytkach prostopadłych i skośnych niż na płytkach równoległych.

Z przeprowadzonych badań ustalono korelację przeżywalności i proliferacji komórek CHO-K1 ze strukturą powierzchni płytek apatytowych o różnej orientacji

krystalograficznej. Nasze wnioski, że orientacja krystalograficzna mineralnych apatytów ma wpływ na przeżywalność i proliferację komórek nabłonkowych, są zbieżne z wcześniejszymi obserwacjami zachowania się linii komórkowej osteoblastów w hodowlach na podłożach tytanowych oraz na ceramice hydroksyapatytowej [4,5].

Apatyt	Μ	G1	Y1	Yn	<b>M</b> *	Yn*
a/Å	9.3957(4)	9.3839(4)	9.4058(4)	9.4041(9)	9.3936(6)	9.4112(5)
c/Å	6.8872(4)	6.8867(3)	6.8807(3)	6.8815(5)	6.8870(5)	6.8852(5)
V/Å <sup>3</sup>	526.54(4)	525.18(4)	527.17(4)	526.88(5)	526.29(6)	528.13(6)

**Tabela 1.** Porównanie parametrów sieci dla mineralnych apatytów stosowanych w hodowlach komórkowych. M\*, Yn\* - apatyty po sterylizacji tlenkiem etylenu.



**Rys. 1.** Porównanie widm IR dla wybranych mineralnych apatytów stosowanych w hodowlach komórek CHO-K1.

#### Literatura

- Phosphates: Geochemical, Geobiological and Materials Importance, Editors: M.J. Kohn, J. Rakovan, J.M. Hughes (2002) in *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol.48 (2002), Mineralogical Society of America, Washington DC. Chapters: 1 and 2.
- [2] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, M.J. Glimcher, Osteoporos Int, 20 (2009) 1013.
- [3] K. Wlaschin, W. Hu, M. Yap, K. Jayapal, Chem. Eng. Prog., 103 (2007) 40.
- [4] T.Hagio, T. Tanase, J. Akiyama, M. Umino, K. Iwai, S. Asai, *Materials Transactions, JIM*, 50 (2009) 734.
- [5] S. Faghihi, F. Azari, J. Szpunar, H. Vali, M. Tabrizian, J Biomed Mater Res 91A (2009) 656.

## EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES OF ELECTRON DENSITY IN MODEL ARYLBORONIC AZAESTERS

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

<sup>a</sup>Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1 <sup>b</sup>Department of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3



Arylboronic acids have focused much attention due to their wide applications in organic synthesis and medicine. For example, the azaesters of boronic acids have found numerous applications in Suzuki-Miyaura reactions. According to the previous literature examples boron atom in such compounds is four coordinated and therefore well protected in the reactions with metalorganics. However, the thermal stability of formed metalated boronic derivative is rather low.

In this presentation we show that structural and physicochemical properties of arylboronic azaesters result from to the properties of the key B-N bond. This bond is different in arylboronic azaesters from a typical single/double/triple B-N bonds present in other boron-nitrogen compounds. By studying a model example, 6-tert-butyl-2-(3',5'-difluoro-phenyl)-(N-B)-1,3,6,2-dioxazaborocane, it is proved that the molecule adopts the closed form in the solid state with the B...N bond length equal to 1.7646(3) Å. This represents the longest B–N bond length for an arylboronic ester reported in the literature. According to the results of experimental charge density studies and QTAIM analysis, the B...N bond/contact shows good separation of the respective atomic basins and significant flexibility. The source function and NBO analyses indicate an evident involvement of the oxygen atoms in the creation of the B-N bonding. According to our DFT calculations, the isolated model molecule exists in the open conformer. The constrained energy scans reveal an E(RB-N) potential energy surface which depends strongly on the nature of substituents at the nitrogen and aromatic carbon atoms. The existence of the open conformer is confirmed by multi-temperature NMR studies. When decreasing the temperature of the measurements, the 1H and 11B NMR spectra show features corresponding to the open form of the model arylboronic azaester.



# POLYMORPHISM IN THE STRUCTURE OF MODEL ARYLBORONIC AZAESTER – COMBINED X-RAY, COMPUTATIONAL AND NMR STUDIES

# <u>Krzysztof Durka</u>,<sup>*a,b*</sup> <u>Anna A. Hoser</u>,<sup>*a*</sup> Radosław Kamiński,<sup>*a*</sup> Matthias J. Gutmann,<sup>*c*</sup> Sergiusz Luliński,<sup>*b*</sup> Janusz Serwatowski,<sup>*b*</sup> Krzysztof Woźniak<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1 <sup>b</sup>Department of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3 <sup>c</sup>Appleton Laboratory, ISIS Facility, Chilton Didcot, Oxfordshire OX11 0QX, United Kingdom

Arylboronic acids and their esters have become very important synthetic reagents. They have also found many application in medicine (anticancer, antibacterial activity). Boronic acids are often protected with appropriate aminoalcohole. Recent studies have shown that such complexes, for simplicity called azaesters, are conformationally flexible, which seems to be a crucial factor determining their physico-chemical properties. This is due to the fact that the nature of the key B...N interaction is strongly susceptible either to interior (type and positions of substituents) or exterior factors (crystal field, interactions with solvent if in solution).

In this presentation we report for the first time polymorphism phenomenon occurring in azaesters. 6-*tert*-butyl-2-(4'-bromo-phenyl)-(N-B)-1,3,6,2-dioxazaborocane has been shown to exist in two polymorphic forms. Form (I) crystallize in  $P2_1/c$ group, second form in P-1 group with two conformationally different molecules in the asymmetric part of the unit cell. Surprisingly, the B–N distance in (I) equals to 1.751(3) Å is much longer than in both molecules of (II) - 1.729(2) Å. Apart from differences in molecular geometry, the packing motifs of two polymorphs are quite different, presumably due to different weak hydrogen bonds. This is also reflected in the shapes of the molecular Hirshfeld surfaces. Molecules of (I) are linked into C–H...O hydrogenbonded layer, whereas the crystal structure of (II) is dominated by the formation of infinite chains of C–H...O and C–H... $\pi$  interacting molecules of (IIA) and (IIB).



Our work is also supported by the solid state NMR studies, DSC analysis and quantum-chemical computations.

# SYNTEZA, ANALIZA I BADANIA STRUKTURALNE ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH CYNY (IV) I MIEDZI (I)

## <u>Barbara Bednarz</u><sup>1</sup>, Sotiris K. Hadjikakou<sup>2</sup> i Maciej Kubicki<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Ioannina, 45110, Ioannina, Greece

Poster przedstawia częściowe wyniki pracy nad otrzymaniem związków kompleksowych cyny (IV) i miedzi (I), oraz zbadanie ich struktury i występujących oddziaływań. Kompleksy miedziowe {[CuCl(tpp)]<sub>3</sub> x (CH<sub>3</sub>CN)}] i [(Ph<sub>3</sub>Sb)Cu( $\mu_2$ -I<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cu(Ph<sub>3</sub>Sb)<sub>2</sub> syntetyzowano do celów porównawczych, a także jako ligandy do dalszych syntez. Zaobserwowano występowanie stosunkowo krótkich kontaktów Cu…Cu (2.7221 (5) Å), o długości krótszej niż dwukrotny promień van der Waalsa dla natomiast miały atomów Cu. Zwiazki cyny być nowymi strukturami hydroksocyny (IV)] metaloorganicznymi. Struktura poli[trifenylo posiada charakterystyczne zygzakowate ułożenie łańcuchów.

Synteza i analiza spektralna (FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, DTA-TG) związków była prowadzona we współpracy z dr Sotirisem Hajdikakou z Zakładu Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu w Ioannine. Kryształy otrzymywane w wyniku powolnego odparowania mieszaniny rozpuszczalników, są stabilne na powietrzu, w temp. pokojowej (bez dostępu światła). Następnie dokonano dalszej analizy struktury geometrycznej wybranych związków cyny (IV) i miedzi (I) oraz występujących w tych kompleksach oddziaływań.



Zygzakowaty łańcuch struktury [Sn(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OH)]<sub>n</sub>



Struktura [( $Ph_3Sb$ )<sub>2</sub>Cu( $\mu_2$ -I)<sub>2</sub>Cu( $Ph_3Sb$ )<sub>2</sub>]

# CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA KP-S

#### K. Trzcińska, M. Łaszcz, K. Filip, P. Cmoch, P. Krzeczyński\*

Instytut Farmaceutyczny, Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, Zakład Analityki Badawczej, \*Zakład Chemii

KP-S, będąca pod względem chemicznym karbaminianem fluoropirymidyny o nazwie chemicznej 5'-deoxy-5-fluoro-N-[(pentyloxy) carbonyl]-cytidine, jest doustnym prekursorem 5-fluorouracilu (5-FU). Związek ten wykazuje działanie cytotoksyczne i jest stosowany w chemioterapii raka jelita grubego oraz w terapii zaawansowanego stadium raka piersi. W cyklu reakcji enzymatycznych zachodzących pod wpływem enzymu – fosforylazy tymidynowej – KP-S ulega biotransformacji do 5-FU. Metabolizm 5-fluorouracilu wpływa na syntezę kwasu deoksyrybonukleinowego (DNA) jak również na hamowanie syntezy RNA i białek, zwłaszcza w komórkach szybko dzielących się, co powadzi do zaburzeń wzrostu i śmierci komórki.

Analiza danych literaturowych wskazuje na obecność jednej formy krystalicznej KP-S[1].

W 2009 ukazała się publikacja[2], w której zostały przedstawione parametry strukturalne KP-S wyznaczone w temp. pokojowej za pomocą rentgenowskiej dyfrakcji proszkowej. KP-S krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.

Analizę formy krystalicznej KP-S przeprowadzono za pomocą następujących metod: monokrystalicznej i proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej, termograwimetrii (TGA), różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz spektroskopii NMR. Dokładna analiza widm NMR doprowadziła do przypisania sygnałów NMR w widmach <sup>1</sup>H oraz <sup>13</sup>C NMR, co z kolei dało podstawę do potwierdzenia struktury badanej substancji. Została również rozwiązana rentgenostruktura w temp. 100K. Analiza termiczna wykazała, że badana substancja zawiera zaadsorbowaną wodę, ponieważ na dyfraktogramie proszkowym tej próbki nie są widoczne dodatkowe piki mogące świadczyć o ewentualnej domieszce hydratu. Dyfraktogram proszkowy jest zgodny z danymi literaturowymi [1,2]. Rentgenostruktura KP-S należy do układu rombowego z grupą P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> z następującymi parametrami sieci: a = 5,0813(3), b = 9,4757(5), c = 33.5993(19),  $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ C

#### Literatura

[1]. Publikacja pt.: "Crystalline form of 5'-deoxy-5-fluoro-N-[(pentyloxy)carbonyl]-cytidine"

[2]. Rohlicek J, Husak M, Gavenda A, Jegorov A, Kratochvil B, Fitch A, Acta Crystallographica E, 65 (6), O1325-U2267, 2009
## WSTĘPNE BADANIA EKSPERYMENTALNEGO ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W KRYSZTAŁACH POCHODNEJ BENZODIAZEPINY

#### Marlena Gryl, Bartosz Trzewik, Katarzyna Stadnicka

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

Analiza eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej oraz jego topologii w obszarach potencjalnych wiązań wodorowych w strukturach krystalicznych pozwala na potwierdzenie istnienia takiego wiązania i umożliwia określenie jego charakteru.

W celu odróżnienia wiązań wodorowych od oddziaływań van der Waalsa należy przeanalizować zestaw ośmiu kryteriów wprowadzonych przez Kocha i Popeliera [1]. Pierwsze cztery kryteria dotyczące: 1) istnienia scieżki wiązania pomiędzy donorem i akceptorem, 2) niezerowej wartości gęstości elektronowej w punkcie krytycznym wiązania, 3) dodatniej wartości laplasjanu w BCP oraz 4) wzajemnej interpenetracji pomiędzy atomem wodoru i atomem akceptora mogą zostać zweryfikowane metodą *charge density* [2].

α-Amido-α-aminonitrony oraz produkty ich reakcji są stosunkowo nowymi materiałami organicznymi [3], interesującmi z punktu widzenia badań mechanizmów reakcji organicznych. W wyniku przeprowadzonych badań dyfrakcyjnych dla struktur wybranych nitronów oraz ich pochodnych zapostulowano istnienie wiązań wodorowych wewnątrzcząsteczkowych typu N–H...N oraz N–H...O zamykających pierścienie pseudo-pięcioczłonowe [4, 5]. Wiązania te okazały się być istotne z punktu widzenia zarówno przewidywania mechanizmów reakcji jak i struktury ich produktów. Aby potwierdzić istnienie tych wiązań wodorówych, wykonano badania eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej dla wybranego produktu reakcji nitronu [4] i bifenylo-2,2'-diaminy: N-pirydyn-2-ylo-5H-dibenzo[ $d_{sf}$ ][1,3]diazepino-6-karboksyamidu **11a** (Rys. 1).



Rys. 1 Część asymetryczna komórki elementarnej, zawierająca dwie symetrycznie niezależne cząsteczki, dla struktury **11a** (*P*-1) w temperaturze 110K.

Pomiary niskotemperaturowe (110K) zostały wykonane za pomocą dyfraktometru monokrystalicznego SuperNova wyposażonego w przystawkę Cryojet Conteroller, Oxford Instruments Nanosciences. Eksperymentalny rozkład gęstości elektronowej dla fazy krystalicznej zbadano w oparciu o multipolowy formalizm Hansena-Coppensa [6] wykorzystując pakiet programów XD2006 [7]. Analizę topologii rozkładu gęstości elektronowej: wartości  $\rho(\mathbf{r})$  oraz Laplasjanu  $\rho(\mathbf{r})$  w punktach krytycznych typu BCP i RCP przeprowadzono korzystając z teorii AIM Badera [8]. W toku analizy kryteriów Kocha-Popeliera potwierdzono istnienie zapostulowanych wiązań wodorowych. Mapy gęstości elektronowej pokazały akumulację ładunku w obszarach pomiędzy atomami wodoru i donorami, a także deficyt ładunku w obszarze oddziaływań wodór- akceptor.

- [1] U. Koch, P.L.A. Popelier, *J*, *Phys. Chem.* **99** (1995) 9747.
- [2] L.J. Farrugia, P. Kocovsky, H.M. Senn, S.Vyskocil, Acta Cryst. B65 (2009), 757.
- [3] B. Trzewik, B. Cież, M. Hodorowicz, K. Stadnicka, Synthesis (2008), 2977.
- [4] M. Hodorowicz, K. Stadnicka, B. Trzewik, B.Zalewska, Acta Cryst. E64 (2008), o599.
- [5] B.Trzewik, T.Seidler, E.Brocławik, K.Stadnicka, New J. Chem., (2010), DOI: 10.1039/c0nj00193g.
- [6] N.K. Hansen, P. Coppens Acta Cryst. B28 (1972) 1646.
- [7] A.Volkov, P. Macchi, L.J. Farrugia, C. Gatti, P.R. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky (2006). XD2006 - a computer program for multipole refinement, topological analysis and evaluation of intermolecular energies from experimental and theoretical structure factors.
- [8] R.W.F. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press, Oxford, 1995.

## STRUCTURAL, SPECTROSCOPIC AND MAGNETIC STUDIES OF NICKIEL(II) ION COMPLEX WITH L-TYROSINE AND IMIDAZOLE [Ni(L-tyr)<sub>2</sub>(Im)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O

Agnieszka Wojciechowska<sup>a</sup>, Marek Daszkiewicz<sup>b</sup> and Alina Bieńko<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

<sup>b</sup> Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna str. 2, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland <sup>c</sup> Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50-383, Poland

L-tyrosine plays an important role in the synthesis of the neurotransmitters, dopamine and noradrenaline, as well as of the thyroxin - a thyroid hormone. Here we present the crystal structure, spectroscopic and magnetic properties of new L-tyrosinato complex of formula  $[Ni(L-tyr)_2(Im)_2] \cdot 4H_2O(1)$ .

The complex **1** crystallizes in non-centrosymmetric space group  $P4_12_12_2$ . The nickel(II) ion occupies special position on the two-fold axis and therefore the six coordination sphere of this ion has C<sub>2</sub> point group symmetry. The coordination sphere is created by the N and O atoms from two tyrosine anions and is completed by the two N atoms of imidazole molecules resulting in the [NiN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>] chromophore. All the Ni–O and Ni-N bond lengths slightly differ to each other. The water molecules create hydrogen bonding network with the amino and hydroxyl groups of L-tyrosine.

In the region 7000-29000 cm<sup>-1</sup> the NIR-Vis-UV electronic diffuse-reflectance spectrum of  $[Ni(L-tyr)_2(Im)_2] \cdot 4H_2O$  exhibits three low-intensity bands, which are attributed to the characteristic spin-allowed and spin-forbidden transitions of the Ni(II) ion (d<sup>8</sup>). The three asymmetric bands are centered at *ca*. 11000 cm<sup>-1</sup>, 17000 cm<sup>-1</sup> and 28000 cm<sup>-1</sup>. According to the energy level diagram the  ${}^{3}T_{2g}({}^{3}F-O_{h})$  state splits into  ${}^{3}E_{g}$  and  ${}^{3}B_{2g}$ , the  ${}^{3}T_{1g}({}^{3}F-O_{h})$  splits into  ${}^{3}A_{2g}$  and  ${}^{3}E_{g}$ . The third  ${}^{3}T_{1g}({}^{3}P-O_{h})$  state consists of  ${}^{3}A_{2g}$  and  ${}^{3}E_{g}$  [1]. Thus, for the tetragonal bipyramid six components have been ascribed to the six spin allowed electronic transitions  ${}^{3}B_{1g} \rightarrow {}^{3}E_{g}$  and  ${}^{3}B_{2g}$ ,  ${}^{3}B_{1g} \rightarrow {}^{3}A_{2g}$  and  ${}^{3}E_{g}$  and  ${}^{3}E_{g}$ 

The band assigned to the  $v_{as}$  COO<sup>-</sup> group vibration is found at 1600 cm<sup>-1</sup> and 1615 cm<sup>-1</sup> for L-tyrosine salt and complex, respectively. The  $v_s$  COO<sup>-</sup> vibration frequency equals 1422 cm<sup>-1</sup> for sodium L-tyrosinate salt, whereas for complex the  $v_s$  vibration is found at 1396 cm<sup>-1</sup>. For the complex the magnitude of separation  $\Delta v = v_{as} - v_s$  equals 219 cm<sup>-1</sup> and is 44 cm<sup>-1</sup> highest in comparison with the value for L-tyrosine salt (the ionic value is 175 cm<sup>-1</sup>). It suggests a monodentate coordination mode of the carboxylate [2].

The magnetic behavior of examine compound has been investigated over the temperature range 1.7 - 300 K. The  $\chi_M T$  versus T values remain nearly constant in a wide range of temperatures and rapidly decreases at the lowest temperatures. The slight decrease of  $\chi_M T$  can be either due to zero-field splitting parameters effect of the Ni(II) ions or/and to intermolecular exchange interactions between next nearest paramagnetic centers in the crystal lattice. Finally, the magnitudes of these interactions have been qualitatively justified.



Fig. 1. Coordination sphere for  $[Ni(L\text{-tyr})_2(Im)_2]\cdot 4H_2O~(1).$ 

- A. Masleyova, R. Boca, L. Dlhan, B. Papankova, I. Svoboda, H. Fuess, *Chem., Phys. Lett.* 347 (2001) 397.
- [2] A. Stanila, A. Marcu, D. Rusu, M. Rusu, L. David, J. Mol. Struct. 834 (2007) 364.

## STRUKTURA ZWIĄZKÓW O DZIAŁANIU TUBERKULOSTATYCZNYM

## Małgorzata Szczesio, Andrzej Olczak, Marek L. Główka

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

Spadek skuteczności obecnie stosowanych leków przeciwgruźliczych, wynikający z powstawania lekoopornych szczepów *Mycobacterium tuberculosis*, wymusza poszukiwania nowych związków o działaniu tuberkulostatycznym.

Zespół prof. H. Foksa z Katedry i Zakładu Chemii Organicznej Gdańskiego Uniwersytetu Medycznego otrzymał szereg estrów i diestrów kwasów tiokarbazydowych, wykazujących aktywność tuberkulostatyczną. M.in. przeprowadziliśmy badania rentgenograficzne serii związków o ogólnym wzorze:

O SR <sup>3</sup>	Związek	Ar	$\mathbf{R}^{1}$	$\mathbf{R}^3$
$\downarrow$ $N = \langle$	1	3,4-Cl <sub>2</sub> -Ph	Н	Me
Ar N SR <sup>3</sup>	2	3,4-Cl <sub>2</sub> -Ph	Me	Me
R <sup>1</sup>	3	4-NO <sub>2</sub> -Ph	Me	Me
	4	4-NO <sub>2</sub> -Ph	Me	Bn

Nasze dotychczasowe badania struktury krystalicznej i molekularnej podobnych związków z niepodstawionymi atomami azotu wykazały, że przyjmują one zawsze płaską budowę, w wyniku wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych oraz sprzężenia układów  $\pi$ -elektronowych i wolnych par elektronowych na atomach azotu. Wymiana wodoru przy atomie azotu hydrazydowego na większą grupę (metylową) powoduje zmianę kąta torsyjnego O=C-N-R<sub>1</sub> z antyperiplanarnej na synperiplanarnej, co uniemożliwia zachowanie planarności oraz oznacza zgięcie cząsteczek. Wśród prezentowanych związków tylko **1** wykazuje aktywność tuberkulostatyczną, co sugeruje, że "wyciągnięta konformacja" i/lub planarność warunkują tę aktywność.

Praca finansowana z Grantu N N204 111735.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA DIHYDRATU 2,2',2",2"'-(ETANO-1,2-DIYLDINITRYLO)TETRAOCTANU TRIPOTASU

#### Monika Krawczyk, Tadeusz Lis

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

Tytułowa sól wykrystalizowała z roztworu wodnego po zmieszaniu kwasu edta z wodorotlenkiem potasu w stosunku molowym 1:4. Związek o wzorze  $K_3[C_{10}H_{13}N_2O_8]\cdot 2H_2O$  zbudowany jest z trzech kationów potasu, trójujemnego anionu edta HY<sup>3-</sup> (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>3-</sup>) oraz dwóch cząsteczek wody (Rys. 1). W ligandzie HY<sup>3-</sup> jeden z atomów azotu jest nieuprotonowany (N1), a drugi – uprotonowany (N2). Fragment NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N jest w konformacji *gauche*, kąt torsyjny N1–C1–C2–N2 wynosi - 58.11(8)°. Każdy z kationów potasu posiada inne otoczenie koordynacyjne. Siedmiokoordynacyjną sferę kationu potasu K1 budują trzy aniony edta. W przypadku kationu K2 liczba koordynacji wynosi sześć. Sferę koordynacyjną tego kationu budują: trzy aniony oraz jedna cząsteczka wody. Sferę koordynacyjną kationu K3 tworzą dwie cząsteczki wody oraz pięć anionów edta.

Sól tripotasowa edta krystalizuje w układzie trójskośnym, w typie grup przestrzennych *P*-1. Parametry komórki elementarnej: a = 8.074(3), b = 9.987(3), c = 11.045(3) Å,  $\alpha = 101.68(3)$ ,  $\beta = 102.19(3)$ ,  $\gamma = 96.85(3)^{\circ}$ , V = 842.8(5) Å<sup>3</sup>, Z = 2, T = 110(2) K. W krysztale całe aniony edta stanowią mostki pomiędzy sąsiednimi kationami. Tworzona jest przestrzenna struktura polimeryczna. Dodatkowo sieć krystaliczną soli rozbudowują liczne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe typu O–H...O, słabe wiązania wodorowe typu C–H...O oraz rozgałęzione wewnątrz-cząsteczkowe wiązania wodorowe: N2–H2...O32 i N2–H2...N1.



**Rys. 1.** Część asymetryczna komórki elementarnej kryształu soli K<sub>3</sub>[C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>]·2H<sub>2</sub>O.

## BIS(TOSYLOXY) DERIVATIVES OF ANTHRAQUINONE: AN CRYSTALLOGRAPHIC STUDY

## <u>Paweł Niedziałkowski</u>, Damian Trzybiński, Artur Sikorski, Michał Wera, Jaromir Kira, Tadeusz Ossowski

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

Anthraquinones are widely spread in nature, they occur in bark or roots of plants and display various pharmacological activities, such as anti-oxidant, anti-microbial, anti-fungal and anti-viral [1]. The anthraquinone ring system is often found in antitumor drugs, such as anthracyclines, mitoxantrone, ametantrone and anthrapyrazoles [2]. Its planarity allows an intercalation between base pairs of DNA in the  $\beta$  conformation, while its redox properties are linked to the production of radical species in biological systems. The chemical and biological activity of anthraquinone compounds depends on the different substituents of the planar ring system [3,4].



Fig. 1. The molecular packing in the crystal structure of 1 (*A*), 2 (*B*) and 3 (*C*).

The main purpose of this study is the observation of significant differences between the crystal packing and the geometric parameters characterizing the deformation of anthraquinone skeleton of 1,4-bis(tosyloxy)-9,10-anthraquinone, (1), 1,5-bis(tosyloxy)-9,10-anthraquinone, (2), and 1,8-bis(tosyloxy)-9,10-anthraquinone, (3), precursors applicable to preparation of various aminoanthraquinones – compounds known for their medicinal and spectrochemical properties.

This study was financed by the State Funds for Scientific Research (grant Nos. BW 8210-5-0460-0 and DS/8210-4-0177-10).

- F. Nakanishi, Y. Nagasawa, Y. Kabaya, H. Sekimoto, K. Shimomura, *Plant Phys. Biochem.* 43 (2005) 921–928.
- 2. C. C. Cheng, R. K. Y. Zee-Cheng, Prog. Med. Chem. 20 (1983) 83-118.
- A. P. Krapcho, Z. Getahun, K. L. Avery, K. J. Vargas, M. P. Hacker, S. Spinelli, G. Pezzoni, C. Manzotti, J. Med. Chem. 34 (1991) 2373–2380.
- 4. B. Gatto, G. Zagotto, C. Sissi, C. Cera, E. Uriarte, G. Palu, G. Capranico, M. Palumbo, *J. Med. Chem.* **39** (1996) 3114–3122.

## 2,4-DIMETOKSYAKRYDANON - STRUKTURA I ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W SIECI KRYSTALICZNEJ ZWIĄZKU

## <u>Aleksandra Łangowska</u>, Damian Trzybiński, Beata Zadykowicz, Artur Sikorski, Karol Krzymiński, Jerzy Błażejowski

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

Akrydanony są pochodnymi akrydyny znanymi z silnej fluorescencji w rozpuszczalnikach organicznych. Właściwość ta sprawia, że połączenia tego rodzaju są z powodzeniem wykorzystywane jako związki modelowe stosowane w badaniach spektrofluorescencyjnych [1-3]. Poza właściwościami spektralnymi akrydanony – ze względu na płaską budowę – wykazują zdolność do interkalacji DNA i co z tym związane potencjalne właściwości przeciwnowotworowe. Kilka z pochodnych udało się z powodzeniem wprowadzić do chemioterapii klinicznej [4]. Akrydanony oprócz wspomnianych właściwości przeciwnowotworowych wykazują również działanie przeciwpasożytnicze i antywirusowe, w związku z czym mogą być skutecznie wykorzystywane w leczeniu stanów zapalnych oraz jako substancje immunomodulujące [5]. Powyższe zastosowania akrydanonów uzasadniają szerokie zainteresowanie tą grupą połączeń.



W niniejszym komunikacie przedstawiona zostanie struktura i oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w sieci krystalicznej 2,4-dimetoksyakrydanonu (grupa przestrzenna:  $P2_12_12_1$ ; a = 7.0859(3) Å, b = 11.7301(5) Å, c = 14.3972(6) Å; R<sub>1</sub> = 3,61%, wR<sub>2</sub> = 7,69% dla I>2 $\sigma$ (I)).

Praca finansowana w ramach grantu DS/8220-4-0087-0

- 1. P. Storoniak, K. Krzymiński, A. Boużyk, E. P. Koval'chuk, J. Błażejowski, J. Therm. Anal. Cal. 74 (2003) 443.
- A. Boużyk, L. Jóźwiak, A. Yu. Kolendo, J. Błażejowski, *Spectrochimica Acta, Part A* 59 (2003) 543.
  K. Krzymiński, A. D. Roshal, A. Niziołek, *Spectrochimica Acta, Part A* 70 (2008) 394.
- 4. A. Monge, F. J. Martinem-Crespo, L. Santamaria, S. Narro, A. Lopez de Cerain, *J. Heterocyclic Chem.* **31** (1994) 1455.
- 5. M. Demeunynck, F. Charmantray, A. Martelli, Curr. Pharm. Des. 7 (2001) 1703.

## ANION-CONTROLLED NETWORKS OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF 9-AMINOACRIDINIUM SALTS

#### Artur Sikorski, Damian Trzybiński

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

9-Aminocridine (9-AA) and its derivatives present a very interesting object of research. This group of compounds exhibits a wide spectrum of biological activities: antiamoebic, antibacterial, antiprion, antitumor, anti-inflammatory, anti-implantation, hypertensive and mutagenic[1-8]. The potency of acridines as agents is due to their ability to bind DNA through intercalation [9]. 9-AA is also used as a  $\Delta$ pH-probe in a variety of biological systems [10].

9-AA is one of the simplest representatives of the group of organic bases able to interact with biomolecules. The 9-AA cation consists of three conjugated aromatic rings with an extended  $\pi$  system and contains two basic sites situated in the heterocyclic (in the acridine skeleton) and exocyclic (in the amino- group) N atoms (Scheme 1). With such a structure this cation can interact with different kinds of anions via strong N–H…X or weak C–H…X, N–H… $\pi$ , C–H… $\pi$  hydrogen bonds and  $\pi$ -stacking interactions. On the other hand, aromatic carboxylic acid anions have two O atoms that are strong hydrogen bonding acceptors and an aromatic ring which may interact through a C–H…X hydrogen bond or play a  $\pi$ -electron donor/acceptor role.



Scheme 1. Donor-acceptor system in the 9-aminoacridinium–aromatic carboxylic acid anion salts, where X = -H(1), -COOH (2) and -OH (3).

X-ray crystallographic investigations have been carried out on the salts of 9aminoacridine derivatives with different kind of acids in attempts to understand their specific properties [4]. We undertook numerous investigations in order to extend our knowledge in this area. In this communication we report the X-ray characterization of a series of salts with the 9-aminoacridine cation as "host" and the anions of aromatic carboxylic acid – benzoic (1), ortho-phthalic (2) and salicylic (3) – as "guests".



Fig. 1. Supramolecular architecture in the crystal packing of 1 (a), 2 (b), 3 (c) and 9-aminoacridine monohydrate (d).

In this context, an understanding of how these ions aggregate in crystal structures may provide some interesting insight into the influences of different kind anions on the geometry and packing of the 9-AA cation in the crystal lattice.

This study was financed by the State Funds for Scientific Research (grant BW 8220-5-0466-0).

- 1. E. K. Shubber, D. Jacobson-Kramt, J. R. Williamst, Cell Biol. Toxicol. 3 (1986) 379.
- 2. M. M. Stark, N. C. Hall, R. J. Nicholson, K. Soelberg, Oral. Surg. Oral. Med. Oral Pathol. 26 (1968) 560.
- 3. H. T. Nguyen Thi, Ch-Y. Lee, K. Teruya, W-Y. Ong, K. Doh-ura, M-L. Go, *Bioorg. Med. Chem.* 16 (2008) 6737.
- 4. P. Belmont, J. Bosson, T. Godet, M. Tiano, Anticancer Agents Med. Chem. 7 (2007) 139.
- 5. S. M. Sondhi, N. Singh, A. Kumar, O. Lozach, L. Meijer, Bioorg. Med. Chem. 14 (2006) 3758.
- 6. P. Asthana, S. Rastogi, S. Ghose, S. R. Das, Indian J. Chem. 30B (1991) 893.
- 7. D. A. Salamanca, R. A. Khalil, Biochem. Pharmacol. 70 (2005) 1537.
- 8. T. D. Sakore, S. C. Jain, Ch-Ch. Tsai, H. M. Sobell, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 74 (1977) 188.
- 9. R. Martínez, L. Chacón-García, Curr. Med. Chem. 12 (2005) 127.
- 10. R. Casadio, B. A. Melandri, Arch. Biochem. Biophys. 238 (1985) 219.

## CRYSTAL STRUCTURE OF THE MONOHYDRATE OF 9-PHENOXYCARBONYL-10-METHYLACRIDINIUM TRIFLUOROMETHANESULFONATE – PARENT COMPOUND FOR AN IMPORTANT GROUP OF ACRIDINIUM CHEMILUMINOGENES

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

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

9-(Phenoxycarbonyl)-10-alkylacridinium salts have long been known as chemiluminescent indicators or the chemiluminogenic fragments of chemiluminescent labels [1]. These compounds are routinely applied in assays of biologically and environmentally important entities such as antigens, antibodies, enzymes or DNA fragments [2,3]. The crystal structures of six 9-phenoxycarbonyl-10-methylacridinium trifluoromethanesulfonates can be found in the Cambridge Structural Database. All of them were determined in our laboratory and contain derivatives substituted in the phenyl fragment.



For a long time we were unable to obtain crystals of the parent compound, i.e. unsubstituted 9-phenoxycarbonyl-10-methylacridinium trifluoromethanesulfonate, suitable for X-Ray investigations. Eventually we succeeded, and we present here the crystal structure of the monohydrate of this compound [4] (space group:  $P2_1/n$ , a = 11.3807(4) Å, b = 9.5785(2) Å, c = 19.7134(6) Å,  $\beta = 98.172(3)^\circ$ ;  $R_1 = 6,4\%$ ,  $wR_2 = 21.1\%$  for I > 2 $\sigma$ (I)).

This work was financed by the State Funds for Scientific Research (grant DS No. 8220-4-0087-0).

- 1. G. Zomer, M. Jacquemijns, *Chemiluminescence in Analytical Chemistry*, edited by A.M. Garcia-Campana & W. R. G. Baeyens, pp. 529–549. New York: Marcel Dekker, 2001.
- 2. A. Roda, M. Guardigli, E. Michelini, M. Mirasoli, P. Pasini, Anal. Chem. 75 (2003) 462-470.
- R. C. Brown, Z. Li, A. J. Rutter, X. Mu, O. H. Weeks, K. Smith, I. Weeks, Org. Biomol. Chem. 7 (2009) 386–394.
- 4. D. Trzybiński, K. Krzymiński, A. Sikorski, J. Błażejowski, Acta Cryst. E66 (2010) 0906–0907.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA CHLORKU AKWAPENTACHLORIDORENIANU(IV) BIS((R)-(-)-3-HYDROKSYCHINUKLIDYNIOWEGO)

#### Miłosz Siczek i Tadeusz Lis

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

Przedstawiona struktura soli o wzorze (Quin)<sub>2</sub>Cl[ReCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)] [Quin = (R)-(-)-3hydroksychinuklidyna] stanowi jeden z produktów redukcji renianów(IV) jodkami w 12 M HCl. Pierwsze badania nad redukcją renianów(VII) jodkami zapoczątkowali Noddackowie [1]. Prace te rozwinęła Jeżowska-Trzebiatowska izolując liczne sole kompleksowe renu [2]. Po raz pierwszy anion o wzorze [ReOCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup> został wyizolowany w postaci soli  $\alpha, \alpha'$ -ditiobis(formamidiniowej) [3].

Prezentowana będzie struktura krystaliczna kompleksu renu zawierającego ugrupowanie [ReCl<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)]<sup>-</sup>. Opisany anion kompleksowy powstaje w reakcji redukcji NaReO<sub>4</sub> jodkiem sodu w stężonym kwasie solnym. Po ekstrakcji wydzielającego się jodu oraz dodaniu nadmiaru chlorku (R)-(-)-3-hydroksychinuklidyniowego z roztworu wypadają żółtozielone kryształy tytułowego związku.

Anion zbudowany jest z atomu renu oktaedrycznie otoczonego przez pięć atomów chloru oraz cząsteczkę wody. Zarówno odległości Re-Cl jak i Re-O zbliżone są do wartości literaturowych [3].



Asymetryczna część komórki elementarnej z przedstawionym nieuporządkowaniem jednego z kationów.

- [1] V. I. Noddack, W. Noddack, Z. Anorg. Allg. Chem. 215 (1933) 129.
- [2] B. Jeżowska-Trzebiatowska, Trav. Soc. Sci. Wrocław, Ser. B, No. 36 (1951).
- [3] T. Lis, Acta Cryst. (1980) B36, 2782.

## STRUKTURA KRYSTALICZNA N-(2,4-DINITROBENZYLIDENO)-4H-1,2,4-TRIAZOL-4-AMINY - 2,4DNBALDSCHIF

### Maciej Barys, Zbigniew Ciunik, Anna Kwiecień

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

Zasady Schiffa odegrały znaczącą rolę w rozwoju chemii koordynacyjnej, gdyż umożliwiały tworzenie trwałych kompleksów z większością metali przejściowych. Odegrały również znaczącą rolę w dziedzinie chemii bionieorganicznej. Wiele zasad Schiffa posiada właściwości przeciwbakteryjne, przeciwnowotworowe, przeciwzapalne i przeciwtoksyczne [1], a wymiana lub wprowadzenie nowych podstawników często dodatkowo je potęguje [2].



W krysztale znajdują się dwie niezależne krystalograficznie cząsteczki (A i B) **2,4dnbaldschif**. Wartości długości wiązań N4A-C14A i N4B-C14B wynoszą odpowiednio 1,265(2) Å i 1,256(2) Å co potwierdza występowanie wiązań podwójnych typowych dla zasad Schiffa.

Podstawnikami w pierścieniu fenylowym są grupy nitrowe w pozycji *orto* i *para*. Dla cząsteczki A płaszczyzna grupy nitrowej w pozycji 2 skręcona jest na wiązaniu C2-N5 od płaszczyzny pierścienia fenylowego o kąt  $34,2(2)^{\circ}$  natomiast dla podstawnika w pozycji 4 leży w płaszczyźnie tego pierścienia. W przypadku cząsteczki B podstawnik w pozycji 2 jest skręcony względem wiązania C2-N5 z płaszczyzny pierścienia fenylowego o kąt  $33,5(2)^{\circ}$  a podstawnik w pozycji 4 skręcony jest o kąt  $16,0(2)^{\circ}$ .

Struktura kryształu stabilizowana jest przez sieć wiązań wodorowych typu C–H…O i C–H…N. Sąsiednie niezależne symetrycznie cząsteczki związku są połączone za pomocą wiązania wodorowego C–H…N. Istotną rolę w stabilizacji struktury odgrywa staking, w którym uczestniczą pierścienie triazolowe i fenylowe, oraz staking między pierścieniami fenylowymi

#### Literatura

[2] Z. Zhang, M. Li, L. Lhao, Z. Li, Org. Chem., 14, (1993), 397.

<sup>[1]</sup> D. R. Williams, Chem Rev. 72, (1972), 203.

## ODDZIAŁYWANIA CZĄSTECZKOWE W KRYSTALICZNYCH TRIFLUOROMETANOSULFONIANACH 9-FENOKSYKARBONYLO-10-METYLOAKRYDYNIOWYCH I ICH PREKURSORACH

## Beata Zadykowicz, Piotr Storoniak, Karol Krzymiński, Jerzy Błażejowski

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

Trifluorometanosulfoniany 9-fenoksykarbonylo-10-metyloakrydyniowe są jedną z najważniejszych grup związków stosowanych jako indykatory i znaczniki chemiluminescencyjne. Układy tego typu wykorzystywane są w analityce chemicznej, środowiskowej, biologicznej i medycznej [1] i mogą służyć do określenia stężeń substancji o znaczeniu biologicznym (przeciwciał, antygenów, enzymów, hormonów i innych) [1]. Chemiluminescencja tych związków generowana jest pod wpływem działania roztworu nadtlenku wodoru w środowisku alkalicznym. Molekułą odpowiedzialną za emisję promieniowania jest elektronowo wzbudzony 10-metylo-9akrydon, tworzący się w trakcie utleniania kationu akrydyniowego, przez oderwanie fragmentu fenylowego [1,2].

W komunikacie przedstawione zostaną badania dotyczące oddziaływań cząsteczkowych w krystalicznych solach 9-fenoksykarbonylo-10-metyloakrydyniowych i ich prekursorach – estrach fenylowych kwasu 9-karboksyloakrydynowego [3,4] oraz zaprezentowane w jaki sposób energia sieci krystalicznej i inne właściwości termiczne mogą zostać określone lub obliczone przy użyciu metod termoanalitycznych i kwantowo-chemicznych.

Analiza wkładów w energię sieci krystalicznej pokazuje, że struktury krystaliczne estrów fenylowych kwasu 9-karbonyloakrydynowego są przeważnie stabilizowane przez oddziaływania dyspersyjne między molekułami, natomiast struktury krystaliczne wywodzących się od nich soli akrydyniowych – przez oddziaływania elektrostatyczne. Struktury krystaliczne są dodatkowo także stabilizowane przez specyficzne oddziaływania między molekułami, które mogą być zidentyfikowane w fazie stałej [3,4].

*Obliczenia kwantowo-chemiczne zostały wykonane w Trójmiejskim Akademickim Centrum Komputerowym (TASK) w Gdańsku, korzystając z pakietu GAUSSIAN 03.* 

- [1] G. Zomer, M. Jacquemijns, *Chemiluminescence in Analytical Chemistry*, edited by A.M. Garcia-Campana & W.R.G. Baeyens, New York: Marcel Dekker, 2001, 529–549.
- [2] J. Rak, P. Skurski, J. Błażejowski, J. Org. Chem. 64 (1999) 3002.
- [3] K. Krzymiński, P. Malecha, P. Storoniak, B. Zadykowicz, J. Błażejowski, J. Therm. Anal. Cal. 100 (2010) 207.
- [4] B. Zadykowicz, K. Krzymiński, P. Storoniak, J. Błażejowski, J. Therm. Anal. Cal., zaakceptowane, DOI: 10.1007/s10973-010-0789-6

## VARIABLE-TEMPERATURE STUDIES OF POLYMORPHIC CRYSTALS OF 1,3-NITROBENZOIC ACID

## Grażyna Wójcik<sup>1</sup>, Maciej Dziak<sup>1</sup> and Marek Wołcyrz<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław <sup>2</sup>Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

Nitrobenzoic derivatives are widely used in various (e.g. pharmaceutical, fertilizers', dyes' and pigments' and explosives') industries. The compounds relatively often crystallize in polymorphic forms. This has an important impact on their material properties [1,2].

1,3-nitrobenzoic acid is known to exhibit three polymorphic modifications [3] but the crystal structures are only known for two of them [4,5,6]. In both polymorphs molecules form dimers through double, rather strong hydrogen bonds between carboxyl groups. Two nitro groups in the dimers are placed in *trans* positions in polymorph hereafter named TRANS, or in *cis* positions in polymorph hereafter named CIS. The two polymorphic structures are distinctly different though both are monoclinic, space group  $P2_1/c$  and  $P2_1/n$ , Z=8. The difference concerns the packing of molecular dimers whereas the hydrogen bonds remain unchanged. Generally, the dimers are packed in a more flat way in the less dense (high-temperature) polymorph. The nitro groups are also less twisted out of the benzene ring plane in this polymorph.

Our variable temperature single crystal X-ray diffraction studies of both polymorphs revealed that at 353 K polymorph TRANS transformed into polymorph CIS and this was a single crystal-to-single crystal transition. Strongly temperature dependent thermal vibrations, especially, the torsional vibrations of the nitro and carboxyl groups seem to be the driving force of the transformation, that has to be realized by breaking hydrogen bonds in the TRANS dimer in order to build the CIS dimer.

Our following differential scanning calorimetry (DSC) and powder X-ray diffraction experiments enabled to elucidate the thermodynamic relationship between three polymorphs. The third polymorph was uniquely obtained from the melt. It remained in the enantiotropic relationship with CIS polymorph because the phase transition to CIS occured at 378 K. The third polymorph stayed in the monotropic relationship with TRANS polymorph because no transition between them was observed from ambient up to the melting point. The DSC and powder X-ray diffraction results indicate that the third polymorph happens to be the most stable form of 1,3-nitrobenzoic acid. The thermodynamic and structural relationship between polymorphs will be presented.

- [1] J. Bernstein, Polymorphism in Molecular Crystals, Oxford University Press, Oxford (2002).
- [2] I. Mossakowska, G. M. Wójcik, J. Mol. Structure, 967 (2010) 119.
- [3] E. S. Davies, N. H. Hartshorne, J. Chem Soc. (1934) 1830.
- [4] N. N. Dhaneshwar, S. S. Tavale, L. M. Pant, Acta Cryst., B30 (1974) 583.
- [5] A. Domenicano, G. Schultz, I. Hargittai, M. Colapietro, G. Portalone, P. George, C. W. Bock, *Struct. Chem.*, **1** (1989) 107.
- [6] N. N. Dhaneshwar, A. G. Kulkarni, S. S. Tavale, L. M. Pant, Acta Cryst., B31 (1975) 1978.

## *N*-FENYLOAKRYLOAMID – BADANIA STUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE ORAZ OBLICZENIA KWANTOWO-CHEMICZNE

## <u>Anna Michta</u><sup>a</sup>, Elżbieta Chełmecka<sup>b</sup>, Maria Nowak<sup>c</sup>, Joachim Kusz<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 14, 40 - 007 Katowice
 <sup>b</sup> Katedra Analizy Instrumentalnej, Śląski Uniwersytet Medyczny,
 ul. Ostrogórska 30, 41 - 200 Sosnowiec
 <sup>c</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice

Akryloamid jest znany ze swych właściwości rakotwórczych [1], natomiast jego pochodne *N*-aryloakryloamidy znalazły szerokie zastosowanie jako substraty w wielu syntezach, nawet na skalę przemysłową, np. w produkcji barwników stosowanych do farbowania włókien nylonowych [2] czy w syntezie chiralnych estrów boranowych [3]. Badany związek, *N*-fenyloakryloamid (PAM) [4], wykorzystuje się w reakcji polimeryzacji z ochratoksyną A (OTA) do otrzymywania z wysoką wydajnością polimeru funkcyjnego [5].

Molekuły większości amidów drugorzędowych asocjują, tworząc łańcuchy wiązań wodorowych typu N-H···O. Ten typ wiązań wodorowych jest szeroko rozpowszechniony w układach biologicznych takich jak np.  $\alpha$ -helisa. Amidy drugorzędowe są doskonałymi układami modelowymi, ponieważ długości wiązań C=O···H-N są podobne do tych występujących w białkach.

PAM krystalizuje w układzie ortorombowym, w grupie przestrzennej Pbca. Parametry sieciowe wynoszą: a = 9.6621(19) Å, b = 9.7317(19) Å, c = 16.788(3) Å; V =1578.6(5) Å<sup>3</sup>; R1 = 0.0420. Pomiar przeprowadzono w temperaturze 100(1) K za pomocą czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego Xcalibur z detektorem CCD (Oxford Diffraction). Jednostka asymetryczna rozważanej substancji zawiera jedną molekułę (rys. 1a), natomiast na całą komórkę elementarną przypada 8 molekuł. Dla badanego związku chemicznego grupy -NH-CO- i CO-CH= przyjmuja konfiguracje trans. Badania strukturalne pokazały również, że w przypadku PAM-u molekuły asocjują tworząc łańcuchy wiązań wodorowych biegnących wzdłuż osi krystalograficznej b (rys.2).

Badania widm mierzonych W podczerwieni użyciu światła przy spolaryzowanego wskazały na efekt silnego sprzężenia  $\pi$ -elektronowego w strukturze molekularnej tego związku. Obliczenia kwantowo-chemiczne przy użyciu funkcjonału B3LYP w połączeniu z bazą 6-311++G\*\*[6] również potwierdziły ten efekt (rys.1b). Silne sprzężenie ruchu protonów w mostku wodorowym z ruchem elektronów  $\pi$ pochodzących nie tylko od pierścienia fenylowego, ale również od grupy akrylowej jest widoczne w wyznaczonej geometrii molekuły, szczególnie jest to widoczne, gdy porównamy długości odpowiednich wiązań. Wiązanie C7-N1 o długości 1.346(2) Å jest krótsze niż typowe pojedyncze wiązanie C-N (1.47 Å [7]), ale z kolei dłuższe niż typowe wiązanie podwójne C=N (1.28 Å [7]). Jest to konsekwencją wyraźnej koniugacji pomiędzy atomami N1, C7, O2, C8, C9 i pierścieniem fenylowym.



**Rys. 1.** Struktura molekularna PAM-u **a**) uzyskana z pomiarów dyfraktometrycznych (wraz z przyjętą numeracją atomów), **b**) obliczona metodą DFT.



Rys. 2. Widok sieci krystalicznej PAM-u wzdłuż osi krystalograficznej b.

- [1] A. Besaratinia, G. P. Pfeifer, Carcinogenesis, 28 (2007) 519-528.
- [2] H. R. Maradiya, V. S. Patel, J. Serb. Chem. Soc., 66 (2001) 87-93.
- [3] W. J. Jason, D. G. Hall, J. Org. Chem., 680 (2003) 263-270.
- [4] H. T. Flakus, A. Michta, M. Nowak, J. Kusz, CCDC number :723940, artykuł w druku.
- [5] S. N. Zhou, E. P. C. Lai, React. Funct. Polym., 58 (2004) 35-42.
- [6] M. J. Frisch, et al. (2003) *GAUSSIAN03*, Revision B.04, Gaussian Inc., Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
- [7] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, (1987) s1-s19.

## PORÓWNANIE DANYCH STRUKTRALNYCH I SPEKTROSKOPOWYCH DWÓCH BEZWODNYCH FORM 4-PIRYDONU

## <u>Aleksandra Tyl</u><sup>a</sup>, Maria Nowak<sup>b</sup>, Joachim Kusz<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 14, 40 - 007 Katowice <sup>b</sup> Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice

Celem analizy rentgenograficznej bezwodnego 4-pirydonu było uzyskanie danych dotyczących geometrii wiązania wodorowego i skorelowanie ich z danymi spektroskopowymi. W literaturze opisana była tylko uwodniona forma tego związku [1].

Z widm 4-pirydonu mierzonych w podczerwieni, w zakresie protonowych drgań rozciągających wiązania wodorowe  $v_{N-H}$ , wynika, że istnieją dwie bezwodne formy 4-pirydonu. Widma obu form różnią się znacząco kształtem i położeniem pasma  $v_{N-H}$  co oznacza, że długości wiązań wodorowych w obu formach także powinny być różne.

Kryształy dwóch bezwodnych form 4-pirydonu uzyskano w wyniku powolnego odparowywania bezwodnego roztworu komercyjnego związku w etanolu w warunkach próżniowych. Z badań spektroskopowych wynika, że jedna z form 4-pirydonu jest nietrwała. Wiadomo też, że związek ten pochłania wilgoć. Utrudniało to otrzymanie monokryształów odpowiednich do strukturalnych badań rentgenowskich.

Jedna z bezwodnych form 4-pirydonu krystalizuje w układzie jednoskośnym (M) w grupie przestrzennej C2/c, a druga w układzie ortorombowym (O) w grupie przestrzennej Pbca. W komórkach elementarnych obu form znajduje się 16 molekuł. Dwie symetrycznie niezależne molekuły dla każdej odmiany zostały przedstawione na rysunku 1.



Rys. 1. Dwie symetrycznie niezależne molekuły wraz z przyjętą numeracją atomów dla fazy jednoskośnej (*M*) i ortorombowej (*O*) 4-pirydonu.

Parametry strukturalne obu odmian 4-pirydonu są bardzo podobne, a jedyna zasadnicza różnica między strukturami omawianych kryształów tkwi w ich upakowaniu przestrzennym, tj. w symetrii (Rys.2) [3].



Rys. 2. Upakowanie cząsteczek w komórce elementarnej dla fazy jednoskośnej (M) i ortorombowej (O) 4-pirydonu.

W obu formach stwierdzono istnienie wiązań wodorowych N-H···O łączących molekuły 4-pirydonu w nieskończenie długie łańcuchy o symetrii  $C_2^2(12)$  oraz wiązań C-H···O łączących sąsiadujące łańcuchy w pierścienie o symetrii  $R_6^5(28)$  [2]. W Tabeli 1 zebrane zostały dane strukturalne wszystkich wiązań wodorowych obecnych w obu bezwodnych formach badanego związku.

Forma	D-Н…А	D-H [Å]	H…A [Å]	D…A [Å]	D-H…A [°]
	N1-H1N…O2	0.93 (2)	1.73 (2)	2.6567 (19)	172 (2)
М	N2-H2N…O1	0.96 (3)	1.71 (3)	2.6575 (18)	172 (3)
	С6-Н6…О2	1.003 (19)	2.506 (19)	3.258 (2)	131.6 (14)
0	N1-H1N…O2	0.871 (19)	1.787 (19)	2.6526 (14)	172.0 (15)
	N2-H2N…O1	0.902 (17)	1.754 (17)	2.6523 (14)	174.3 (14)
	С6-Н6…О2	0.963 (14)	2.530 (14)	3.2552 (16)	132.1 (10)

Tabela 1. Geometria wiązań wodorowych jednoskośnej (M) i ortorombowej (O) formy bezwodnego 4-pirydonu.

Niewielkie różnice między długościami wiązań wodorowych w obu otrzymanych formach 4-pirydonu nie odpowiadają znacznemu przesunięciu pasm  $v_{N-H}$  obserwowanych w widmach IR badanego związku. Dlatego przypuszczamy, że istnieje jeszcze jedna forma krystaliczna bezwodnego 4-pirydonu, w której długość wiązania wodorowego N-H…O będzie znacznie różnić się od wartości przedstawionych tutaj.

- [1] Jones P.G., Acta Cryst. C, 57 (2001) 880.
- [2] Motherwell W.D.S., Shields G.P., Allen F.H., Acta Cryst. B, 55 (1999) 1044.
- [3] Tyl A., Nowak M., Kusz J., Acta Cryst. C, 64 (2008) 0661.

## POWŁOKI KOMPOZYTOWE DO ZASTOSOWAŃ W BIOTECHNOLOGII

## Ludwik Górski, Tomasz Wolski

Instytut Energii Atomowej,05-400 Świerk-Otwock

Hydroksyapatyt (HAP) krystalizuje w układzie heksagonalnym, stałe sieciowe a= 9.419 A, c=6,884 A, grupa przestrzenna P6<sub>3</sub>/m. Jest on związkiem występującym w układach kostnych organizmów ludzkich i zwierzęcych. Stanowi więc materiał biokompatybilny pozwalający na pokonanie bariery immunologicznej i dlatego może być z powodzeniem stosowany jako składnik implantów i endoprotez. Stosowane tam stopy metali o wysokiej odporności w szczególności na bazie tytanu pokrywane są warstwą HAP. Jedną z metod stosowaną do wytwarzania takich powłok jest natryskiwanie plazmowe.

Badania proszków i powłok HAP metodami dyfrakcji rentgenowskiej i spektroskopii ramanowskiej były już przedstawiane wcześniej. Celem wzrostu wytrzymałości mechanicznej powłok z HAP podjęto próby tworzenia materiałów kompozytowych z hydroksyapatytu z tlenkami glinu, tytanu i cyrkonu. Otrzymane kompozyty HAP +ZrO<sub>2</sub> (1:1), HAP + TiO<sub>2</sub> (1:1) i HAP + (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> +40% ZrO<sub>2</sub>) (1:1) w postaci proszkowej oraz powłok natryskanych plazmowo badano metodami dyfrakcji rentgenowskiej. Materiały są polikrystaliczne, nie stwierdzono przemian ani tworzenia wspólnych faz. Na dyfraktogramach powłok widoczny jest charakterystyczny wzrost tła związany z cząstkową amorfizacją szczególnie w wewnętrznej części powłok bliskiej podłoża metalicznego. powodowaną charakterem procesu natryskiwania plazmowego. Efekty te są jednak ilościowo mniejsze niż w powłokach z samego HAP. i kształtują się w sposób nieco różny dla poszczególnych kompozytów. Zaobserwowano też, że HAP wykazuje działanie stabilizujące obecność odmian tetragonalnej i regularnej ZrO<sub>2</sub> wytwarzających się w jego obecności z odmiany jednoskośnej.

Badane są również zmiany w mikrostrukturze powłok i trwałość temperaturowa poszczególnych faz krystalicznych. Prace te są jeszcze w toku.

## CHARAKTERYSTYKA PĘKNIĘĆ KRYSZTAŁÓW, POWSTAJĄCYCH W PORACH KWAZIKRYSTALICZNEGO STOPU Al-Cu-Fe

## Jacek Krawczyk<sup>\*</sup> i Włodzimierz Bogdanowicz

<sup>\*</sup>e-mail: jkrawczy@us.edu.pl Zakład Krystalografii, Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

Materiały kompozytowe, dzięki swym właściwościom eksploatacyjnym, coraz częściej stosowane są w produkcji elementów konstrukcyjnych. Wytworzenie kompozytów ze zbrojeniem zawierającym fazy kwazikrystaliczne, umożliwia stosowanie ich jako wysokotemperaturowe powłoki w komorach spalania silników w przemyśle samochodowym, lotniczym czy kosmicznym [1]. Niektóre rodzaje kompozytów z kwazikrystalicznym zbrojeniem otrzymuje się obecnie na liniach technologicznych metodami metalurgii proszków [2]. Można je również otrzymywać przy użyciu typowych metod krystalizacji z fazy stopionej, takich jak metoda Bridgmana, Czochralskiego czy topienia strefowego [3]. Często jednakże występuje samoistne pękanie kompozytów oraz ich porowatość.

W pracy przedstawiono wyniki badań dotyczących pękania kryształów, powstających w porach stopu o składzie namiarowym  $Al_{61}Cu_{27}Fe_{12}$ , którego jednym ze składników jest faza kwazikrystaliczna. Materiał do badań otrzymano poprzez kierunkowe krzepnięcie metodą Bridgmana. Prędkość wyciągania ze strefy grzania wynosiła v = 0.07 mm/min. Proces prowadzony był w piecu indukcyjnym o pionowym gradiencie temperatury, w helowej atmosferze ochronnej (He 5.0).

Przeprowadzono proszkową rentgenowską analizę fazową przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS PW1130/00. Wykazała ona występowanie czterech faz: jednoskośnej fazy  $\lambda$ , ikosaedrycznej fazy  $\psi$  (kwazikrystalicznej), heksagonalnej fazy  $\epsilon$  oraz regularnej fazy  $\beta$ . Obserwacje metalograficzne przeprowadzono przy pomocy mikroskopu świetlnego oraz elektronowego mikroskopu skaningowego (SEM) JEOL JSM-6480. Ujawniły one m.in. występowanie porów, wewnątrz których wytworzyły się charakterystyczne postaci wzrostowe ww. faz, z naturalnie wykształconymi ścianami. Wyróżniono kilka typów tych postaci. Na powierzchni kryształów występowały liczne pęknięcia o charakterystycznej dla pękania kruchego morfologii. Na ścianach kwazikryształów fazy  $\psi$ , zaobserwowano charakterystyczne defekty o podwyższonym stężeniu w pobliżu krawędzi. Kryształy fazy  $\beta$  charakteryzowały się występowaniem na powierzchni stopni wzrostowych.

- [1] L. Hecht, A. Keplerian: 21<sup>st</sup> Century Science and Technology, 18 (2005) 6-9.
- [2] D. Kaloshkin, V.V. Tcherdyntsev, V.D. Danilov: Journal of Crystallography Reports, 52 (2007) 953-965.
- [3] P. Gille, P. Dreier, R.U. Barz: Journal of alloys and Compounds, 342 (2002) 7.

## **HIGH-PRESSURE STRUCTURE OF GUANIDINIUM NITRATE**

## Andrzej Katrusiak, Marcin Podsiadło, Paulina Małecka

Department of Material Chemistry, Faculty of Chemistry Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

Azotan guanidyny posiada szereg zastosowań i ciekawych właściwości wynikających z tworzenia przez ten związek supramolekularnych układów wiązań wodorowych. Pomimo to struktura tego związku nie była znana do lat 90 – tych XX wieku.

Znaczenie wiązań wodorowych oraz mechanizm przegrupowania kationu w strukturze azotanu guanidyny był rozpatrywany w pracach Katrusiaka i Szafrańskiego [1-3]. Inne publikacje tych autorów zajmują się strukturalnymi przejściami fazowymi  $[C(NH_2)_3^+ \cdot NO_3^-]$  w ciele stałym, którym towarzyszą zmiany we właściwościach tego kryształu [4-7]. Motyw arkuszy na których leżą płaskie jony(kationów guanidynowych i anionów azotanowych) związane wiązaniami wodorowymi, układające się w charakterystyczny heksagonalny wzór zastosowano m. in. w inżynierii kryształów nanoporowatych z regulowaną porowatością, bazujący na kationie guanidynowym i anionie sulfonowy [8].

Dotychczas zbadane i opublikowane struktury azotanu guanidyny obejmują 3 fazy:

- niskotemperaturową fazę GN1 w grupie przestrzennej Cm [1]
- pośrednią fazę GN2 w grupie przestrzennej C2/m [6]
- wysokotemperaturową fazę GN3 w grupie przestrzennej R 3 m

Jedną z najciekawszych właściwości fizycznych kryształu azotanu guanidyny, jest duża wartość naprężenia spontanicznego pojawiająca się w pierwszym przejściu fazowym GN1-GN2, objawiająca się gwałtowną zmianą – blisko 45% wydłużeniem próbki wzdłuż jednego kierunku w stosunku do jego początkowej długości.

W wyniku badań proszkowych potwierdzono istnienie fazy wysokociśnieniowej GN4.

- [1] A. Katrusiak, M. Szafrański, Guanidinium Nitrate, Acta Cryst. (1994), C50, p. 1161-1163
- [2] J. Wąsicki, M. Grottel, A. Kozak, Z. Pająk, *Cation complex motion and hydrogen bonds in guanidinium nitrate*, J. Phys.: Condens. Matter (1994), **6**, p. 2491-2498
- [3] M. Szafrański, A. Katrusiak, Temperature-induced H-site centring in NH—O hydrogen-bonds of guanidinium nitrate by neutron diffraction, Chem. Phys. Letters (2004), **391**, p.267-272
- [4] M. Szafrański, Unusually strong deformation of guanidinium nitrate crystal at the solid-solid phase transition, Solid State Commun. (1992), **84**, No. 11, p. 1051-1054
- [5] M. Szafrański, P. Czarnecki, W. Dollhopf, G. W. H. Hohne, G. Brackenhofer, W. Nawrocik, *Investigation of phase transition in guanidinium nitrate crystals*, J. Phys.: Condens. Matter (1993), 5, p. 7425-7434
- [6] A. Katrusiak, M. Szafrański, Structural phase transition in guanidinium nitrate, J. Mol. Struct. (1996), **378**, p. 205-223
- [7] M. Szafrański, Influence of Molecular and Lattice Vibrations on the Stability of Layered Crystal Structure of Guanidinium Nitrate, Phys. Stat. Sol. (1997), **201**, p. 343-354
- [8] V. A. Russel, M. C. Etter, M. D. Ward, Layered Materials by Molecular Design: Structural Enforcement by Hydrogen Bonding in Guanidinium Alkane and Arenesulfonates, J. Am. Chem. Soc., (1994), 116, p.1941 - 1952

# THE SYMMETRY ANALYSIS OF STRUCTURAL DEFORMATIONS IN Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> BOROHYDRIDE

## Agnieszka Kuna, Wiesława Sikora

Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH – University of Science and Technology, al. Mickiewicza 30, 30-059 Cracow, Poland E-mail: sikora@novell.ftj.agh.edu.pl

Abstract. The symmetry of magnesium borohydride  $Mg(BH_4)_2$  has been analyzed. In particular, relations between space groups  $I4_1/amd$  (IT141), *I*-4m2 (IT119) and F222 (IT22) have been derived. As a result of the analysis based on the theory of the space groups and their representations we found all transformations from the parent structure, described by the high symmetry group, to the structures with symmetries belonging to the appropriate subgroups. For a given transformation we obtained the displacements of the atoms from their initial positions, the ordering of the hydrogen atoms over the interstitial sites and the ordering of the magnetic moments. In the description the number of free parameters has been reduced to the necessary minimum.

Metal hydrides are known as safe media to store hydrogen with high density. In order to use hydrogen as a fuel in the transport sector, we need not only a light, cheap, safe and reliable hydrogen storage methods, but also high hydrogen storage capacity, fast kinetics and favourable thermodynamics. A usable hydrogen storage candidate, which meets all these criteria, has yet to be discovered. In this context light metal borohydrides are attractive due to their high gravimetric and volumetric hydrogen densities compared to other complex hydrides. Magnesium borohydride,  $Mg(BH_4)_2$ , is a very promising candidate for hydrogen storage materials due to its high hydrogen content -14,8 wt% [1] and due to the low hydrogen binding enthalpy [2].

Magnesium borohydride has been known since the 1950s, but the ground-state structure of it is still under debate. The experimentally [3][4][5][6] and theoretically [7][8][9][10] proposed structures do not match. The main debated question is related to the lattice stability of the proposed structures.

Recently a project under which several computational methods have been combined to build and compute the lowest energy structure of magnesium borohydride, has been initiated by the Division Hydrogen and Energy of the Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA). It has been found that the building motif of the crystalline structure of the alkali and the alkaline-earth metal tetrahydroborates is dictated by the coordination of the metal atom. The present study is closely related to this project. In particular, we have found relations of the space groups with the structures of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> reported in [11].

On the request of the EMPA group we investigated whether there are some relations between the proposed Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ground-state structures described by the space groups: I4<sub>1</sub>/amd(141), I-4m2(119) and F222(22). We performed the analysis using the symmetry analysis method based on the theory of group representations and computer programme MODY[12]. The subgroups of the parent group I4<sub>1</sub>/amd(141) related to the IRs  $\tau_j$ , j=1,2,...,10 and ordering parameters  $c_{\lambda,1}^{k,\nu}$  for **k**=(0,0,0) had been found. The results indicate, that the destination group I-4m2(119), relevant for the case under consideration, corresponds to the representation  $\tau_8$  of the (141) group. The similar analysis indicated that the destination group F222 (22) corresponds to the representation  $\tau_4$  of the (119) group. We have derived all types of modes **S**, **P** and **A** corresponding

respectively to scalar (the change of probability of site occupations), polar (displacement of atoms from the equilibrium positions in the high symmetry structure) and axial (ordering of the magnetic moments) for all Wyckoff positions and for all active representations both for I4<sub>1</sub>/amd (141) and for I-4m2 (119) space groups. Calculations indicate that the deformation of the structure from I4<sub>1</sub>/amd to F222 is going in two steps. In each of them the Mg positions does not change while the B and H atoms move. This leads to the displacements and deformations of the BH<sub>4</sub> tetrahedra surrounding the Mg atoms. The behaviour of these tetrahedra clusters during the structural deformations are investigated by tensor type symmetry analysis.

- L.George, V.Drozd, S.K.Saxena, E.G.Bardaji and M. Fichtner:Structural Phase Transitions of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> under Pressure. J.Phys. Chem. C 2009, 113, 486-492
- [2] J-H Her, P.W. Stephens, Y. Gao, G.L. Soloveichik, J.Rijssenbeek, M.Andrus and J-C. Zhao: Structure of unsolvated magnesium borohydride Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, *Acta Cryst. B*, 63: 561-568, 2007
- [3] M.D. Riktor, M. H. Søorby, K. Chlopek, M. Fichtner, F. Buchter, A. Z<sup>\*</sup>uttel, and B.C. Hauback. In situ synchrotron diffraction studies of phase transitions and thermal decomposition of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. J. Mater. Chem., 17:4939–4942, 2007.
- [4] J-H.Her, P.W. Stephens, Y.Gao, G.L.Soloveichik, J.Rijssenbeek, M.Andrus, and J-C.Zhao. Structure of unsolvated magnesium borohydride Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Acta Cryst. B, 63:561–568, 2007.
- [5] R. Cerny, Y. Filinchuk, H. Hagermann, and K. Yvon. Magnesium borohydride: Synthesis and crystal structure. *Angew. Chem.*, 119:5867–5869, 2007.
- [6] L.George, V.Drozd, E.G.Bardaji and M. Fichtner and S.K.Saxena, Structural phase transitions of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> under pressure, *Journal of Physical Chemistry: C* 113 (2009) 486-492
- [7] V. Ozolins, E.H. Majzoub, and C. Wolverton. First-principles prediction of a ground state crystal structure of magnesium borohydride. *Phys. Rev. Lett.*, 100:135501, 2008.
- [8] J. Voss, J. S. Hummelshj, Z. Lodziana, and T Vegge. Structural stability and decomposition of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> isomorphs- an ab initio free energy study. J. Phys.: Condens. Matter, 21, 2009
- [9] B. Dai, D.S. Sholl, and J.K. Johnson. First-principles study of experimental and hypothetical Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> crystal structures. *J. Phys. Chem. C*, 112:4391–4395, 2008.
- [10] Zhou, Xiang-Feng; Qian, Quang-Rui; Zhou, Jian; Xu, Bo; Tian, Yongjun; Wang, Hui-Tian: Crystal structure and stability of magnesium borohydride from first principles. *Physical Review B*, vol. 79, Issue 21, id. 212102 (2009)
- [11] R.Caputo, A. Tekin, W. Sikora, A. Zuttel: First-pronciples determination of the ground-state structure of Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Chemical Physics Letters 480 (2009) 203–209
- [12] W. Sikora, F.Białas, L. Pytlik; MODY: a program for calculation of symmetry adapted functions for ordered structures in crystals. J. *Appl. Cryst.* (2004). 37, 1015-1019 (Program available from: http://novell.ftj.agh.edu.pl/sikora/mody.htm)

# THEORETICAL CALCULATIONS OF MAGNETIC PROPERTIES OF $\sigma$ -Fe<sub>54</sub>Cr<sub>46</sub> ALLOY

## J. Cieslak, J. Tobola, S. M. Dubiel and <u>W. Sikora</u>

## Faculty of Physics and Computer Science, AGH University of Science & Technology, Kraków, Poland,

Among over 50 binary alloy systems with  $\sigma$ -phase (space group  $D^{14}_{4h}$  – P4<sub>2</sub>/mnm) only two i.e. Fe-Cr and Fe-V have well evidenced magnetic properties [1,2]. The  $\sigma$ -FeCr is the most known member of this family not only as the archetype, but also for technological reasons. Its magnetism is by the factor of  $\sim 8$  weaker (average magnetic moment per Fe atom,  $\langle \mu \rangle \leq \sim 0.25 \ \mu_B$ ) than that of  $\alpha$ -Fe-Cr alloys of similar composition, and the magnetism sets in at temperatures below ~ 50 K [1]. The magnetism of  $\sigma$ -FeCr, and, in particular, the low value of  $\langle \mu \rangle$  may be in terms of the localized moment model interpreted as indicative of a ferrimagnetic order. This approach seems reasonable in view of the existence of five different crystallographic sites, at which Fe atoms might have different magnetic moments with respect to their amplitude and direction. An alternative explanation provides the itinerant electrons model according to which the small value of  $\langle \mu \rangle$  could be due to a reduction of the relative number of spin-up and spin-down electrons in the common band. Some evidence in favour of the latter is provided in form of Rhodes-Wohlfarth plot, as well as non-saturating character of the isothermal magnetization curves, recorded in an external magnetic field  $B_a \leq 15$  T [1,2].

In this work we present our results obtained with the electronic structure calculations for  $\sigma$ -Fe<sub>54</sub>Cr<sub>46</sub> alloy. The spin-polarized charge self-consistent Korringa-Kohn-Rostoker (KKR) method was used, and the results obtained have been applied to analyze the magnetic structure of the sample at 0 K. Similar calculations were already successfully performed using the non-spin-polarized KKR method, so details can be found elsewhere [3]. Here, we only want to mention that we have taken into account, within the first nearest-neighbour (NN) shell approximation, 26 most probable different atomic configurations whose overall probability makes up 95% of the total.

The calculations enabled determination of several microscopic and macroscopic magnetic properties such as: Fe and Cr atoms magnetic moments for all five sublattices (A-2a, B-4f, C-8i, D-8i', E-8j), hyperfine field for both types of atoms occupying different crystallographic sites, average values of the former and the latter. Also the magnetic structure of the unit cell has been revealed and will be presented. In particular, it has been shown that both for Fe and Cr atoms their magnetic moments for each lattice site are linearly correlated with the number of NN-Fe atoms – see Fig. 1. The correlation for the magnetic moments of Fe atoms is significantly stronger than the one for Cr atoms and it is specific of a given site. Furthermore, the Fe-site moments have larger values than the Cr-site ones. The strongest Fe-site magnetic moments are those at sublattices C and B while the weakest ones at the sublattice A. The calculated average magnetic moment per unit cell is equal to 6.0  $\mu_B$ , and that per atom to 0.2  $\mu_B$ . Corresponding experimental values determined from magnetization measurements are 4.3  $\mu_B$  and 0.14  $\mu_B$  i.e. smaller by a factor of 1.4 [1]. The discrepancy can be partly due

to the fact that in the evaluation of the experimental data it was assumed that the observed magnetization totally originates from Fe atoms what, in the light of the antiferromagnetic order as found in this study by using the symmetry analysis, means that the experimentally determined moments are underestimated.



Figure 1: Calculated Cr-site (a) and Fe-site (b) magnetic moments for five sublattices in  $\sigma$ -Fe<sub>54</sub>Cr<sub>46</sub> versus NN-Fe. Straight lines are the best linear fits to the data.

- [1] J. Cieslak, M. Reisner, W. Steiner and S. M. Dubiel, Phys. Stat. Sol. (a), 205 (2008) 1794
- [2] J. Cieslak, B. F. O. Costa, S. M. Dubiel et al., J. Magn. Magn. Mater., 321 (2009) 18
- [3] J. Cieslak, J. Tobola, S. M. Dubiel et al., J. Phys.: Condens. Matter., 20 (2008) 235234

## BADANIA PRODUKTÓW KOROZJI METALOWYCH NICI Z ARRASÓW WAWELSKICH Z WYKORZYSTANIEM TECHNIK XRD I SEM/EDX

Alicja Rafalska-Łasocha<sup>1</sup>, Jerzy Holc<sup>2</sup>, Elżbieta Bielańska<sup>3</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków <sup>2</sup>Zamek Królewski na Wawelu, Wawel 5, 31-001 Kraków <sup>3</sup>Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Wawelska kolekcja arrasów liczy 136 obiektów. Zamówiono je w XVI wieku w Brukseli, z okazji ślubu króla Zygmunta Augusta [1]. Wykonano je z wełny i jedwabiu, a niektóre partie (szczególnie części garderoby przedstawionych na arrasach postaci) z jedwabnych nici z metalowym oplotem. W trakcie prac konserwatorskich po czyszczeniu arrasu *Budowa wieży Babel* zauważono, iż część dublażu w okolicach postaci Nemroda przybrała ciemne zabarwienie. Zaobserwowano również dużą ilość czarnego pyły wysypującego się spod dublażu.

Badaniom XRD I SEM/EDX poddano czarny pył i fragmenty jedwabnych nici z metalowym oplotem jak również fragmenty nici z powstałych w tym samym czasie i warsztacie innych arrasów wawelskich.

Pomiary dyfraktometryczne wykonano przy użyciu aparatu X'PERT PRO MPD (promieniowanie CuK $\alpha$ , 40kV, 30mA, grafitowy monochromator, licznik scyntylacyjny lub X'Celerator). Pomiary przeprowadzono w zakresie kątów 2 $\Theta$  4-80°, krok pomiarowy 02°. Obrazy dyfrakcyjne interpretowano z wykorzystaniem softwaru dyfraktometru i baz danych PDF4+ i PDF2.

Badania techniką skaningowej mikroskopii elektronowej wykonano z wykorzystaniem aparatu JEOL JSM – 7500F.

Analiza wyników pozwoliła na określenie składu chemicznego metalowego oplotu (stop złota srebra i miedzi lub złota i srebra). Czarny pył to głównie siarczek srebra – produkt korozji metalowych oplotów. Obrazy uzyskane za pomocą mikroskopu elektronowego pokazują, iż powierzchnia metalowych nici w arrasach po praniu jest nierówna z widocznymi wgłębieniami powstałymi po usunięciu skorodowanego metalu.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż odsłonięte warstwy srebra są narażone na kontakt z zanieczyszczeniami z powietrza i pozbawione ochronnej warstwy pasywnej ulegać będą dalszej korozji.

W trakcie badań stwierdzono również że w przypadku analizy składu chemicznego metalowego oplotu, techniki dyfrakcyjne nie pozwalają na rozróżnienie srebra od złota. Z powodu podobieństw między budową krystaliczną tych metali dają one niemal identyczne obrazy dyfrakcyjne.

Szczegółowy opis przeprowadzonych badań jak również otrzymane rezultaty przedstawione będą w trakcie konferencji.

- [1] M. Piwocka, *The tapestries of Sigismund Augustus*, Wawel Royal Castle State Art Collections, Krakow 2007.
- [2] A.M. Hacke, C.M.Carr., A. Brown, D. Howell, Investigation into the nature of metal threads in a Renaissance tapestry and the cleaning of tarnished silver by UV/Ozone (UVO) treatment., JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 38 (2003) 3307 – 3314.

## BADANIA SYNTETYCZNEGO PIGMENTU BŁĘKIT PRUSKI Z WYKORZYSTANIEM METODY XRD

## Alicja Rafalska-Łasocha<sup>1</sup>, <u>Katarzyna Podulka</u><sup>1</sup>, Roman Dziembaj<sup>1</sup>, Wiesław Łasocha<sup>1,2</sup>

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

Pigment o nazwie błękit pruski uzyskał po raz pierwszy Diesbach w 1704 roku w Berlinie. Jest on tańszą i niekiedy lepszą alternatywą dla naturalnych materiałów malarskich i był powszechnie stosowany przez ponad dwieście lat. W latach 70-tych XX w. pigment ten zastąpiony został przez błękit ftalocyjaninowy. Fenomen błękitu pruskiego polegał na możliwości wykorzystania go nie tylko jako pigmentu w niemalże wszystkich technikach malarskich, lecz również do produkcji tuszy drukarskich, kalek, kosmetyków jak również w medycynie. [1]

Błękit pruski to heksacjanożelazian(II) żelaza(III) określany wzorem chemicznym  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ . Może zawierać w strukturze krystalicznej jony metali alkalicznych tj. Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i/lub cząsteczki wody.[1]

Przeprowadzone badania dyfrakcyjne miały na celu dokonanie analizy fazowej powszechnie dostępnych sypkich pigmentów i farb olejnych o nazwie błękit pruski. Uzyskane wyniki mogą być bardzo przydatne w identyfikacji tego pigmentu w obiektach dziedzictwa kulturowego.

Badaniom XRD poddano sypkie pigmenty błękitu pruskiego produkowane przez firmę Maimeri, Schmincke i Kremer. Uzyskane rezultaty pokazały, że próbka firmy Maimeri zawiera  $Fe_4[Fe(CN)_6] \cdot 14H_2O$  [PDF 01-073-0689], firmy Schmincke -  $Fe[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$  [PDF 01-074-9174], a firmy Kremer –  $NH_4Fe[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$  (parametry sieciowe a=b=c=10.232(1)Å; grupa przestrzenna Fm3m).

W powszechnie dostępnych farbach olejnych błękit pruski ze względu na dużą siłę barwiącą mieszany jest z innymi substancjami, głównie białymi pigmentami. Analizie fazowej metodą XRD poddano próbki farb olejnych o nazwie błękit pruski firm Pollena-Astra, Maimeri, Daler-Rowney, Phoenix, Renesans oraz Royal Talens. Przeprowadzone badania wykazały obecność  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14H_2O$  [PDF 01-073-0689] we wszystkich próbkach. Dodatkowo zidentyfikowano krystaliczne wypełniacze tj. CaCO<sub>3</sub> [PDF 01-083-0578], BaSO<sub>4</sub> [PDF 04-007-7651], CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [PDF 11-0078] lub Al<sub>2</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)·(OH)<sub>4</sub> [PDF 01-089-6538].

Badano również próbkę pigmentu błękit pruski (nr inw. MNK IV-V 1024/1-16) należącą do polskiego malarza Henryka Siemiradzkiego. Analiza wykazała obecność  $Fe[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$  [PDF 74-9174] i gipsu CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O [PDF 06-0046].

Ogromnym problemem z punktu widzenia konserwacji dzieł sztuki jest jednoznaczne określenie obecności danego pigmentu, które często wiąże się z ilością materiału zastosowaną w obiekcie sztuki. Niektóre pigmenty charakteryzują się bardzo dużą intensywnością barwy, przez co dają złudne wrażenie, co do ilości w jakich zostały użyte. Dlatego też dodatkowo wykonano badania dyfrakcyjne dla serii mieszanin o zawartości procentowej 1-5% błękitu pruskiego w mieszaninie z siarczanem(VI) baru. Analiza wykazała, że metoda dyfraktometrii proszkowej nie pozwala na zidentyfikowanie błękitu pruskiego użytego w mniej niż 3% mieszaninie.

Badania przeprowadzono za pomocą dyfraktometru X'PERT PRO MPD firmy Philips. Otrzymane obrazy dyfrakcyjne zanalizowano używając oprogramowania dyfraktometru X'menu i baz danych dyfrakcyjnych PDF-2 i PDF-4.

Warunki pomiarowe			
Napięcie [kW]	40		
Natężenie [mA]	30		
Promieniowanie	CuKa1		
Licznik	X'CELERATOR lub PIXCEL		
Krok pomiarowy	0,025 lub 0,02 °20		
Zakres pomiarowy	3- 80 °20		

Tabela 1. Warunki pomiarowe.

#### Literatura

[1] Berrie, Barbara H. Prussian blue. In Artists' Pigments: A handbook of Their History and Characteristics, vol.3, National Gallery of Art. Washington, 1997, 191-217.

## IDENTYFIKACJA ZIELONYCH PIGMENTÓW Z ZABYTKOWYCH GOTYCKICH OBIEKTÓW TECHNIKĄ DYFRAKCJI I MIKRO-FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ Z WYKORZYSTANIEM PROMIENIOWANIA SYNCHROTRONOWEGO

## Alicja Rafalska-Łasocha, <u>Marta Grzesiak</u>, Marcin Oszajca, Zofia Kaszowska, Thomas Wróblewski, Dariusz Zając, Andre Rothkirch, Wiesław Łasocha

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

Prezentowana praca przedstawia wyniki badań mikro-dyfrakcyjnych i mikrofluorescencyjnych wykorzystujących promieniowanie synchrotronowe zielonych warstw malarskich pochodzących z gotyckich malowideł ołtarzowych powstałych na przestrzeni XV-XVI w. Pomiary wykonane zostały na synchrotronie DORIS III w DESY (Hamburg, Niemcy).

Jako zielony pigment w badanych próbkach wytypowana została zieleń hiszpańska (grynszpan, ang. verdigris). Pod nazwą zieleń hiszpańska kryje się grupa soli miedzi(II) kwasu octowego, które w zależności od składu posiadają kolor zielony, zielononiebieski, niebieskozielony lub niebieski [1].

Identyfikacja zielonego pigmentu w warstwach malarskich badanych dzieł sztuki opierała się głównie na porównaniu obrazu dyfrakcyjnego uzyskanego dla zieleni hiszpańskiej otrzymanej na drodze syntezy zgodnej z historycznym przepisem z obrazami dyfrakcyjnymi próbek pobranych z zabytkowych obrazów. Porównanie otrzymanych dyfraktogramów pokazuje, że większość maksimów występujących w obrazach dyfrakcyjnych próbek odpowiada zieleni hiszpańskiej. W przypadku próbki pobranej z ołtarza w Grywałdzie niektóre obserwowane piki mogą być związane z obecnością malachitu. Dyfraktogram próbki z ołtarza w Łącku zawiera maksima, których obecność sugeruje, że twórca obrazu mógł wykorzystywać żółcień ołowiowocynową typu I –  $Pb_2SnO_4$ .

Przeprowadzone pomiary mikro-fluorescencji rentgenowskiej potwierdzają, że zielony pigment w badanych próbkach jest związkiem miedzi a także wskazują na obecność ołowiu i cyny.

Konkurencyjną techniką dla synchrotronowych badań dyfrakcyjnych bardzo małych próbek może być laboratoryjny zestaw do pomiarów mikro-dyfrakcyjnych. Technika ta pozwala na uzyskanie dobrych wyników i identyfikację pigmentów w przypadku takich próbek jak przekroje warstw malarskich w ciągu kilkunastu godzin bez konieczności ponoszenia kosztów związanych z uzyskaniem i wykorzystaniem czasu pomiarowego w ośrodku synchrotronowym. Pomiary mikro-dyfrakcyjne możliwe są obecnie do wykonania w Zespole Strukturalnej Dyfraktometrii Proszkowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego.

#### Literatura

[1] Kühn H. Identyfication of the materials of paintings: Verdigris and copper resinate, Studies in Conservation 15 (1970), 12-36

## SYNTEZA I REZULTATY BADAŃ DYFRAKCYJNYCH NOWYCH ZWIĄZKÓW BARU Z WYBRANYMI KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI

#### M. Grzesiak, A. Rafalska-Łasocha, W. Nitek, W. Łasocha

## Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Synteza i badania nowych soli kwasów dikarboksylowych z metalami może prowadzić do poznania nowych typów struktur, interesujących z punktu widzenia inżynierii krystalicznej, oraz praktycznych zastosowań. Związki tego typu mogą tworzyć materiały warstwowe, trójwymiarowe układy mikro i makroporowate. Odpowiednio dobrane kwasy dikarboksylowe mogą być substratami wykorzystywanymi w syntezach złożonych trójwymiarowych materiałów hierarchicznych przy użyciu odpowiednich środków ukierunkowujących (związki typu 'template').

Znane są liczne sole kwasów dikarboksylowych i uranu [1], a także słaba rozpuszczalność tego typu soli niektórych metali np. wapnia. Dlatego też związki tego typu mogą być wykorzystywane w projektowaniu materiałów 'wyłapujących' metale ciężkie.

Wzrastające zainteresowanie układami typu MOF (metal-organic framework, tworzone przez kwasy dikarboksylowe i metale przejściowe) związane jest z ich możliwym zastosowaniem, podobnym do zeolitów, włączając sorpcję i separację gazów, wymianę jonową czy właściwości katalityczne.

W ramach ostatnio prowadzonych badań otrzymaliśmy kilka soli baru z wybranymi kwasami dikarboksylowymi o liczbie atomów węgla od 5 do 12. Uzyskane sole były przedmiotem badań metodami dyfrakcji monokryształów oraz metod proszkowych. Dla części połączeń udało się wyznaczyć struktury krystaliczne. Dla wszystkich uzyskanych połączeń przeprowadziliśmy badania analityczne oraz wstępne badania krystalochemiczne.



**a**) Ba(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>(COO)<sub>2</sub>) – rzut wzdłuż osi c,

**b**) upakowanie molekuł - prostopadle do kierunku warstw.

#### Literatura

[1] Borkowski L.A., Cahill Ch.L. *Crystal engineering with the uranyl cation I. Aliphatic carboxylate coordination polymers: Synthesis, crystal structures, and fluorescent properties,* Crystal growth & design 6 (10), 2006, p.2241

## GaSb:MnSb GRANULAR LAYERS – MORPHOLOGY, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES

<u>E. Dynowska</u><sup>1</sup>, J.Bąk-Misiuk<sup>1</sup>, P. Romanowski<sup>1</sup>, J. Domagała<sup>1</sup>, J. Sadowski<sup>1,2</sup>, T. Wojciechowski<sup>1</sup>, A. Kwiatkowski<sup>3</sup>, and W. Caliebe<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Physics PAS, al. Lotnikow 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland <sup>2</sup>MAX-Lab, Lund University P.O. Box. 118, S-22100 Lund, Sweden <sup>3</sup>Institute of Experimental Physics, Faculty of Physics, University of Warsaw, ul. Hoża 69, PL-00681 Warsaw, Poland <sup>4</sup>Hasylab at DESY, Notkestr. 85, D-22603 Hamburg, Germany

In the last years the III-V semiconductors consisting Mn are extensively investigated due to their potential spintronic applications. For these purposes a material with the ferromagnetic phase transition temperature  $T_c$  above room temperature is needed. It was shown that the diluted magnetic semiconductors such as  $Ga_{1-x}Mn_xAs$  or  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  do not satisfy that condition, therefore the other methods allowing to achieve ferromagnetism above room temperature in these materials have been found. One approach to increasing  $T_c$  is to incorporate Mn into the host materials in form of digital alloys. For both GaAs/Mn [1] and GaSb/Mn [2] digital alloys ferromagnetism was observed above room temperature. Strong ferromagnetic behavior was also expected for GaAs or GaSb semiconductors with inclusions of hexagonal MnAs or MnSb nanoclusters inside. Both MnAs and MnSb bulk compounds have hexagonal of NiAs-type structure and high  $T_c$  temperatures: 310 K and 580 K, respectively. This suggests that a granular structures GaSb:MnSb might be particularly interesting candidates for increased  $T_c$ .

The aim of this work was to produce and characterize the structure and magnetic properties of granular GaSb:MnSb layers grown by MBE method on different substrates.

The  $Ga_{1-x}Mn_xSb$  layers were grown by molecular beam epitaxy method on two kinds of substrates: GaSb(100) and GaAs(111)A covered by thin GaSb buffer layer. The growth temperature of all layers was kept at 720 K. The nominal Mn contents (x = 0.01, 0.03, 0.07, and 0.08) were defined as a ratio of Mn to Ga fluxes during growth. The layers were investigated by scanning electron microscopy (SEM), atomic and magnetic force microscopy (AFM, MFM) as well as by X-ray diffraction with the use of synchrotron radiation (SXRD).

The SEM studies evidenced on the sample surfaces the objects of different shapes and sizes depending on the samples (Fig. 1). Generally, the sizes of the inclusions in both kinds of samples ranged from 50 to 600 nm.

The results of XRD studies showed the presence of the hexagonal MnSb clusters embedded in a GaSb matrix formed during growth. These clusters have singlecrystalline character with lattice parameter c parallel to the <111> directions of the matrix. The lattice parameters of these inclusions were determined on the base of 20- $\omega$  scans of 20.2 and 30.0 hexagonal reflections for the layers grown on (100)-oriented substrates and of 00.4 and 10.5 reflections in the case of layers grown on (111)-oriented ones. The values of the lattice parameters for MnSb inclusions created in the layers grown on GaSb(100) were, within the range of experimental errors, the same as those for bulk MnSb: a = 4.128 Å, c = 5.789 Å, but MnSb clusters consist of several mutually tilted grains (block structure – Fig. 2b). On the other hand, the lattice parameters of the inclusions created in the layers grown on (111)-oriented substrates were significantly different from those for bulk MnSb. This result suggests that the MnSb clusters in these samples were strained on the contrary to the first kind of samples where the inclusions were relaxed.



Fig.1 The SEM pictures obtained for GaSb:MnSb: (a) - layers grown on GaAs(111)A substrate with nominal Mn content x = 0.08, and (b) – layers grown on GaSb(100) substrates with nominal Mn content x = 0.01



Fig.2 (a) - the  $2\theta/\omega$  diffraction pattern for GaSb:MnSb layer on GaSb(100) substrate, (b) - the  $\omega$  scan in the vicinity of 004 GaSb reflection in the wide range of  $\omega$ angles. The block structure of MnSb inclusions is visible.

The AFM studies revealed that the inclusions visible on the surfaces were sources of strong magnetic contrasts. It suggests that these inclusions are ferromagnetic at room temperature.

#### Acknowledgements

This work was partially supported by national grant of Ministry of Science and Higher Education N202-052-32/1189 as well as by EC-RIA under The FP6 "Structuring the European Research Area" Programme, Contract RII3-CT-2004-506008.

- Y.L. Soo, G. Kioseoglou, S. Kim, H. Luo, Y. Kao, H.J. Lin, H.H. Hsieh, T.Y.Hou, C.T. Chen, Y.Sasaki, X.Liu, j.K. Furdyna, Phys Rev.B 6, 2144401-214405, (2001)
- [2]. X. Chen, M. Na, M.Cheon, S. Wang, H. Luo, B.D MoCombe, X. Kiu, Y.Sasaki, T. Wojtowicz, J.K. Furdyna, S.J. Potashnik, P. Schiffer, Appl.Phys. Lett. 81, 511-513 (2002)

## **HIGH-PRESSURE POWDER DIFFRACTION**

#### Julia Skumiel, Andrzej Katrusiak, Marcin Podsiadło

## Adam Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, Department of Material Chemistry Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

High-pressure powder diffraction measurements in a diamond anvil cell have been performed in laboratory using a single crystal. There were carried out the investigations for a series of known substances, both organic and inorganic ones: sodium chloride NaCl, ruby  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cr<sup>3+</sup>, pentaerythritol C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, benzene C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and cocoa butter. The part of this compounds were used as standard substances, whose behavior at high pressures has already been well known and which give strong patterns (NaCl, ruby). The case of organic substances was more complicated. Each compound was studied at several high-pressure points. This allowed phase transitions to be detected, individual polymorphs to be identified, unit cell dimensions to be determined and comparisons with single-crystal diffraction data.

Additional reflections of a steel gasket and diamond anvils have to be eliminated. It was solved by separate measurements of a gasket and empty DAC with the gasket mounted. It allowed the DAC positions for the measurements to be optimised, so the X-ray beam does not hit the hole edge of gasket. The empty DAC with gasket was treated like a background and its intensity was subtracted from intensities recorded for the loaded with samples.

Each compound (with exception of benzene) was ground to fine powder and loaded to a DAC sealed with a 0.28mm thick steel gasket (0.5 mm hole), a small ruby crystal for pressure calibration and a hydrostatic liquid: MeOH – EtOH (4:1). Benzene as a liquid crystallized to a polycrystalline mass after pressure was increased.

X-ray diffraction measurements were carried out for sodium chloride (at 0.6; 2.12; 3.22 and 4.08 GPa), ruby (at 0.6; 2.5 and 4.5 GPa), benzene (at 1.3; 2.5 and 4.2 GPa), pentaerythritol (at 0.24; 0.96; 1.6 and 2.7 GPa and for cocoa butter (at 0.7, 1.5 and 1,7GPa in various range of time and after several-time melting and rapid cooling process). All structures were analysed by using program PowderCell [9].

This studies was supported by the TEAM project of Polish Science.

- Barrett W. T.; Wallace W. E: Studies of Na Cl K Cl solid solutions. I. Heats of formation, lattice spacings, densities, Schottky defects and mutual solubilities, *Journal of the American Chemical Society* 76 (1954) 366-369
- [2] Finger L. W., King H. E.: A revised method of operation of the single-crystal diamond cell and refinement of the structure of NaCl at 32 kbar, *American Mineralogist* **63** (1978) 337-342
- [3] d'Amour H.; Schiferl D.; Denner W.; Schulz H.; Holzapfel W. B.: High-pressure single-crystal structure determinations for ruby up to 90 kbar using an automatic diffractometer, *Journal of Applied Physics* 49 (1978) 4411-4416
- [4] Brown G. M. ; Levy H. A.: Further Refinement of the Structure of Sucrose Based on Neutron-Diffraction Data, *Acta Cryst.* **B29** (1973), 790-797
- [5] A. Katrusiak: High-Pressure X-ray Diffraction Study of Pentaerythritol, Acta Cryst. B51 (1995) 873-879

- [6] Piermarini G. J.; Mighell A. D.; Weir C. E.; Block S.: Crystal Structure of Benzene II at 25 Kilobars, Science 165 (1969)1250-1255
- [7] Budzianowski A.; Katrusiak A.: Pressure-frozen benzene I revisited, Acta Cryst. B62 (2006), 94-101
- [8] Schenk H.; Peschar R.: Understanding the structure of chocolate. *Radiation Physics and Chemistry* **71** (2004) 829–835
- [9] Werner Kraus, Gert Nolze Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany; www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a\_v/v\_1/powder/e\_cell.html

## INVESTIGATIONS ON THE INFLUENCE OF ZnCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> DOPING BY GERMANIUM IONS ON CRYSTAL STRUCTURE

E. Maciążek, \*P. Zajdel, I. Jendrzejewska, \*\*T. Goryczka, B. Zawisza, R. Sitko

Institute of Chemistry, University of Silesia, Katowice \*Institute of Physics, University of Silesia, Katowice \*\*Institute of Materiale Science, Univerity of Silesia, Katowice

The synthesis of polycrystalline compounds with the assumed composition  $\text{ZnCr}_{2-x}\text{Ge}_{3x/4}\text{Se}_4$  (*x*=0.1÷0.5) was carried out by the method of solid state reaction. Stoichiometric mixture of binary selenides ZnSe, GeSe<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> was used as a starting material. The binary selenides were prepared by annealing stoichiometric mixtures of the elements: Cr (purity 99.999%), Zn (purity 99.999%), Ge (purity 99.999%), Se (purity 99.999%). The mixtures of the selenides were pulverized in an agate mortar and sealed in fused-silica ampoules evacuated to a pressure of about 10<sup>-5</sup> Torr. The samples were sintered three times at temperature of 1073 K for 72 hours.

Powder X-Ray diffraction were collected on the X-Ray powder diffractometer type Siemens D5000, using the filtered CuK<sub> $\alpha$ </sub> radiation. The diffraction patterns were collected in the 2 $\theta$  range: 10-140° and refined using Fullprof package. The main, spinel phase was identified and was unchanged on all diffraction patterns. The well separated lines belonging to a second cubic phase were identified and their intensity increased with the level of doping. The structure of the additional phase was consistent with either ZnSe or Ge. The results of the chemical analysis showed no traced of germanium, so we conclude that the impurity phase was ZnSe. The germanium ions were not incorporated into the ZnCr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> spinel structure and probably created GeSe or reacted with the quartz tube.

The single crystals of the ZnSe – GeSe – CrCl<sub>3</sub> system were grown by chemical vapor transport method. The specimens suitable for a diffraction study were measured at 100K on Oxford Diffraction Xcalibur Diffractometer with Sapphire3 CCD camera. The best refinement was achieved in monoclinic C2/c space group (R<sub>1</sub>=7.6%) and the lattice parameters were found to be:  $a_0=12.4004(4)$ ,  $b_0=7.1485(8)$ ,  $c_0=11.4787(2)$  [Å] and  $\beta=90.257(7)^\circ$ . The obtained structure is a derivative of the host spinel lattice. The main building blocks are ordered Cr-Se layers separated with the disordered layers of zinc and chromium. The detailed character of the disorder is still being investigated.
## STRUCTURE, MORPHOLOGY AND MAGNETIC PRPERTIES OF Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> – SINGLE CRYSTALS

## <u>Izabela Jendrzejewska<sup>a,\*</sup></u>, Paweł Zajdel<sup>b</sup>, Tomasz Goryczka<sup>c</sup>, Andrzej Kita<sup>a</sup> Jan Heimann<sup>b</sup>, Ewa Maciążek<sup>a</sup>, Tadeusz Mydlarz<sup>d</sup>, Janusz Mrzigod<sup>a</sup>

<sup>a</sup> University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland,
<sup>b</sup> University of Silesia, Institute of Physics, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland,
<sup>c</sup> University of Silesia, Institute of Chemistry and Physics of Metals,
Bankowa 12, 40-006 Katowice, Poland
<sup>d</sup> International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures,
Gajowicka 95, 53-529 Wrocław, Poland

The results of the X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy and magnetic measurements for  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$  - single crystals are presented. The  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$  - single crystals have been prepared using a chemical vapour transport method. The synthesis of single crystals of  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$  was carried out according to the reaction (for x = 0.1- 0.3):

 $4(1-x)ZnSe + 4xMnSe + 2CrCl_3 = Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4 + 3(1-x)ZnCl_2 + 3xMnCl_2$ 

As starting materials for the crystal growth, the binary selenides ZnSe and MnSe were used with anhydrous  $CrCl_3$  (purity 99%) as the transport agent. Octahedral single crystals (fig.1) of about 2-3 mm edge length were obtained and the (001) basis was determined.



Fig.1. The Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> - crystals obtained by the chemical vapor transport method.

Chemical compositions of the obtained crystals were determined using ICP-AES method (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry). Conditions of growth and chemical composition are presented in Table 1.

<i>№</i> .	Assumed composition	Amounts of substrates [mmol]		T <sub>v</sub> <sup>b</sup> [K]	T <sub>c.</sub> <sup>c</sup> [K]	ΔT <sup>d</sup> [K]	Chemical formula
_	x <sup>a</sup>	n <sub>ZnSe</sub>	n <sub>MnSe</sub>				
1.	0.10	14.4	1.6	1173	1133	40	$Zn_{1.02}Mn_{0.017}Cr_{1.99}Se_{4.02}$
2.	0.20	12.8	3.2	1073	1043	30	$Zn_{0.98}Mn_{0.018}Cr_{2.01}Se_{3.97}$
3.	0.20	12.8	3.2	1073	1043	30	$Zn_{1.00}Mn_{0.018}Cr_{2.03}Se_{3.94}$
4.	0.30	11.2	4.8	1073	1043	30	Zn <sub>0.99</sub> Mn <sub>0.022</sub> Cr <sub>1.98</sub> Se <sub>4.04</sub>

Table 1.Condition	s of growth	and chemical	composition	of Zn <sub>1</sub> .	$_xMn_xCr_2Se_4$ -	crystals.
-------------------	-------------	--------------	-------------	----------------------	--------------------	-----------

<sup>a</sup> – Composition x assumed from the relation of the starting materials

<sup>b</sup> – Temperature of the dissolution zone

<sup>c</sup> – Temperature of the crystallization zone

<sup>d</sup> – Difference of temperatures between the dissolution and the crystallization zone

Morphology of the single crystal was observed using an electron scanning microscope JEOL SEM 6448 operating at 20k. Orientation of the single crystal was determined from the electron back scattered diffraction (EBSD) using a Nordlys detector attached to the SEM. The X-ray diffraction revealed a single-phase spinel cubic structure with the symmetry Fd3m (space group No 227). Structural refinement showed that the manganese ions share tetrahedral sites with zinc ions, while the  $Cr^{3+}$  ions, carrying magnetic moment, are located in the octahedral sites. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) data indicate that in this series of compounds the chromium ions have a  $3d^3$  electronic configuration. The magnetizations of the single crystals were studied using high magnetic stationary fields (up to 140 kOe) within a temperature range of 4.2-300 K using an induction magnetometer. The saturation effect was observed at higher fields, above 60 kOe. The shape of the magnetization isotherms indicates that the samples become magnetically hard. For the investigated crystals, the estimated saturation magnetic moments, calculated per molecule, increase from 6.98µ<sub>B</sub>/mol for x = 0.017 to 7.65µ<sub>B</sub>/mol for x = 0.022.

#### Acknowledgement

This paper is funded from science resources for years 2008-2010 as a research project (project No. N N204 289134).

## X-RAY INVESTIGATIONS AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Cr<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> –POLYCRYSTALLINE COMPOUNDS

Izabela Jendrzejewska<sup>a</sup>, <u>Paweł Zajdel<sup>b</sup></u>, Jerzy Mroziński<sup>c</sup>, Tomasz Goryczka<sup>d</sup>, Andrzej Kita<sup>a</sup>, Ewa Maciążek<sup>a</sup>, Tadeusz Mydlarz<sup>e</sup>

<sup>a</sup> University of Silesia, Institute of Chemistry, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland,
<sup>b</sup> University of Silesia, Institute of Physics, Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland,
<sup>c</sup> Faculty of Chemistry, Wroclaw University,
F. Joliot-Curie 14 St., 50-383 Wrocław, Poland
<sup>d</sup> University of Silesia, Institute of Chemistry and Physics of Metals,
Bankowa 12, 40-006 Katowice, Poland
<sup>e</sup> International Laboratory of High Magnetic Fields and Low Temperatures,
Gajowicka 95, 53-529 Wrocław, Poland

Solid solutions in polycrystalline form in the system  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$  (x = 0.1, 0.3, 0.4, 0.5) were obtained from binary selenides: ZnSe, MnSe and  $Cr_2Se_3$  by the ceramic method. X-ray powder diffraction data of polycrystalline samples were collected using Philips X-pert (PW3050) diffractometer with  $CuK_{\alpha}$  radiation over an angular range of  $2\Theta$ : 10-135°. All measurements were carried out in the room temperature and stored by computer in digital form. In order to make phase analysis and to determine phase composition and lattice parameters the Rietveld refinement was performed with the FullProf [1] program v. 3.40 Windows.. The chemical compositions of obtained samples were determined using ICP-AES method (Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry). Refined details of structural parameters are given in Table 1.

						Zn <sub>1-x</sub> N	In <sub>x</sub> Cr <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>
x	Chemical compound	R <sub>F</sub> (%)	R <sub>Bragg</sub> (%)	<b>R</b> <sub>wp</sub> (%)	$\chi^2$	$a_0$ (Å)	Coordinate <i>u</i> of Se
0.1	$Zn_{1.11}Mn_{0.15}Cr_{1.67}Se_{4.00}$	5.47	9.47	13.5	3.21	10.51568	0.26005
0.3	$Zn_{0.73}Mn_{0.36}Cr_{1.77}Se_{4.00}$	3.81	6.87	10.9	2.77	10.53753	0.26032
0.4	$Zn_{0.67}Mn_{0.49}Cr_{1.90}Se_{4.00}$	3.68	6.38	11.2	2.58	10.54743	0.26039
0.5	$Zn_{0.53}Mn_{0.58}Cr_{1.91}Se_{4.00}$	3.24	6.08	10.4	2.28	10.55967	0.26047

Table 1. The chemical composition and structural parameters obtained from the Rietveld refinement for  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ .

The values of lattice parameters vary from 10.51568 Å for x = 0.1 to 10.5967 Å for x = 0.5 and increase with the increase in doped manganese ions concentration within the spinel phase, because ionic radius of  $Mn^{2+}$  (0.66 Å) is bigger than ionic radius of  $Zn^{2+}$  (0.60 Å) [2]. The dependence of lattice parameters of obtained spinel phases on amount of Mn is linear and Vegard's rule is obeyed.

The magnetic measurements of the powdered samples  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$  were carried out over the temperature range 1.8÷300 K using a Quantum Design SQUID-based MPMSXL–5-type magnetometer.

For  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$  system, the magnetization depends on the manganese amount. The increase of effective magnetic moment from  $5.98\mu_B$  for x=0.1 to  $6.95\mu_B$ for x=0.48 corresponding with presence two magnetic ions – manganese and chromium. The susceptibility curves exhibit a maximum at the range 18-25K, indicating the presence of the antiferromagnetic ordering in the crystal lattice of investigated samples. Generally, the  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$  compound shows linear  $1/\chi_M = f$  (T) behavior in the 80÷300K range.



Figure 1. Examples of Rietveld refinement for compounds (a) and the results of the refinement (b).

In this system  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$  manganese ions substitute zinc ions, according with site-preference-energy ( $Mn^{2+} = -61.5kJ/mol\cdot K$ ,  $Zn^{2+} = -132.3kJ/mol\cdot K$  [3]). These relations are clearly seen in the mixed crystals. Manganese has been able to substitute zinc and a spinel phase has been confirmed for the  $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$  system. However, the stability of the spinel structure decreases with an increase in anion polarizability (in the order: O, S, Se, Te) [4]. The atoms become too large to fit in the tetrahedral or octahedral sites of the spinel structure, and crystallization occurs in  $Cr_3S_4$ -type or related structure. This may be reason why  $MnCr_2Se_4$  prefers  $Cr_3S_4$ -type structure.

#### Acknowledgement

This paper is funded from science resources for years 2008-2010 as a research project (project No. N N204 289134 ).

#### References

- 1. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B* **192**, 55 (1993).
- 2. R.D.Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- 3. A. Weiss, H. Witte, "Kristallstrukture und chemische Bindung", Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- 4. G. Blasse, Philips Res .Rep. Suppl. 3 (1964) 1.

## SYNTEZA PROSZKÓW KOMPLEKSU NEODYMU Z KWASEM ALENDRONOWYM ORAZ ICH BADANIA METODAMI UV-VIS-NIR, IR, XRD

#### Michał Babij, Anna Mondry

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego ul. F. Joliot-Curie 14, 50-303 Wrocław

Trudność syntezy związków organofosfonowych, jak i słaba rozpuszczalność w wodzie ich kompleksów z jonami metalicznymi jest powodem tego, że stosunkowo niewiele prac dotyczy badań podstawowych tej grupy związków. Wiele jednak z tych związków znalazło zastosowania w nowych technologiach, medycynie oraz badaniach biochemicznych [1].

Dlatego też celem niniejszej pracy było zbadanie właściwości fizykochemicznych kompleksów neodymu z kwasem alendronowym (kwas (4-amino-1,1-hydroksylobutynylo)bisfosfonowy, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COH(H<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>4</sub>A).

Zmierzono widma absorpcyjne UV-Vis-NIR roztworów kompleksów  $Nd^{3+}$  z H<sub>4</sub>A o stosunku molowym M:L= 1:1, 2:1, 4:1 i pH=4. Stałośc pH utrzymywano za pomocą NaOH, a dla anionowego kompleksu 1:1 również za pomocą węglanu guanidyny. Po tygodniu w próbkach pojawiły się osady, które odwirowano, osuszono i przeprowadzono badania metodami UV-Vis-NIR, IR oraz XRD.

Widma refleksyjne potwierdzają obecność neodymu w proszkach. Kształty pasm przejść f-f (zwłaszcza przejść  ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ ,  ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{2}H_{9/2}$ ,  ${}^{4}F_{5/2}$ ,  ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}G_{5/2}$ ,  ${}^{2}G_{7/2}$ ) różnią się znacznie od widm proszku NdCl<sub>3</sub>.

Widma IR osadów, w stosunku do widma kwasu alendronowego, zmieniają się w zakresach drgań grupy fosfonowej (810-1090cm<sup>-1</sup>, 1140-1210cm<sup>-1</sup>) i grupy OH pochodzącej od P-OH oraz cząsteczek wody (1000-1260cm<sup>-1</sup>, 3300-3400cm<sup>-1</sup>).

Dyfraktogramy wszystkich proszków kompleksów  $Nd^{3+}$  z H<sub>4</sub>A są identyczne. Różnią się one znacznie od dyfraktogramów kwas alendronowego i proszku  $NdCl_3$ .

Mimo, że widma absorpcyjne przejść f-f roztworów o różnych stosunkach M:L różnią się między sobą, to badania proszków otrzymanych z tych roztworów wskazują na tworzenie się jednego typu kompleksu.

Brak różnic między widmami IR oraz dyfraktogramami proszków otrzymanych z roztworów M:L=1:1, w których pH=4 ustalano za pomocą NaOH i węglanu guanidyny wskazuje, że otrzymane kompleksy nie są kompleksami anionowymi [2].

#### Literatura

[1] Mao J.G., Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 1493-1520.

[2] Mondry A., Starynowicz P., Eur. J. Inorg Chem. 9 (2006) 1859-1867.

## STRUCTURE AND APPLICATIONS OF CLINOPTILOLITE ZEOLITE

### Andrzej Miecznikowski<sup>1</sup>, Jan Krason<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Department of Fuel Chemistry and Technology, Wrocław University of Technology, ul. Gdańska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland, miecznik@pwr.wroc.pl
<sup>2</sup>Geoexplorers International, Inc,
5777 East Evans Avenue, Suite 4, Denver, Colorado 80222, USA; geoexpl@eazy.net

Clinoptilolite is aluminosilica natural zeolite build with TO4 tetrahedrons, where T= Si or Al and abbreviated formula Ca (Na, K)4[Si30Al6O72] nH2O and space group C1 2/m 1. The unit cell consist 10 and 8-membered ellipsoidal rings (0.75\*0.31nm and 0.47\*0.28nm) channels, parallel to z axe. In x axe direction is also 8-membered ring with a diameter (0.28\*0.47nm) channels Fig.1 The negative charge in a clinoptilolite zeolite lattice is balanced by ion exchangable cations, water and other molecules. Clinoptilolite with SI/Al<4 ratio belong to family of heulandite group with Si/A=>4 ratio and it is most abundant zeolite in the Earth.

Due to micropore structure, chemical and thermal stability, ion exchangeable properties clinoptilolite is used as sorbents, molecular sieves, catalysts and others applications

The natural zeolites clinoptilolite, fibrous erionite free, from Villa de Reyes area of San Louis Patosi State of Central Mexico were investigated. The samples were washed with warm dejonized water and dried and the second one was treated with two molar solution of hydrochloric acid (2M HCl).

X-ray diffraction powder (XRD measurements were done with Siemens Diffractometer D500 of and Si (Li) detector and  $\lambda$  Cu K $\alpha$  = 1.5418Å radiation. The measurements were recorded in the range of 2 $\Theta$  from 6° to 80° with 0.02° step scanning and 20 sec. of each step, at U=40kV, I=40 mA.

The thermogrvimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were made on Linseis L81 apparatus. Heating rate was 5K/minute in the static atmosphere from the room temperature up to 1273K.

Sorptomatic 1900 equipment was used to measure the sorption/desorption of N2 molecules by clinoptilolite at 77 K. Also the gas adsorption was recorded by gravimetric method with a McBain quartz spring located inside vacuum apparatus. The theoretically sorption of gases were simulated by Cerius<sup>2</sup> sorption program and Materials Studio sorption program.

Natural clinoptilolite zeolite from Villa de Reyes contains minor amounts of amorphous silica and trace of quartz and feldspars; The broad endothermic peak with a minimum at 373K on DTA curve of clinoptilolite raw zeolite is assigned to loss of water. At higher temperatures, up to 1273K the endothermic and exothermic effects are not visible. The 7.01% of weight loss of water was calculated up to 773K from TG curve of clinoptilolite raw are connected with loss bound water near the tetrahedral framework of channels and cavities and hydroxyl group respectively. At higher temperatures those effects not exist. The total weight loss of water measured from TG curve for clinoptilolite modified with two mole of hydrochloric acid equals 10.69%.

The samples of clinoptilolite structure are stable up to about 933K, at higher temperatures becomes amorphous as indicated X-ray diffraction measurements

Using Braunauer, Emmet, and Teller (BET) method from nitrogen adsorption at 77K on clinoptilolite. Has been determined the specific surface area  $S_{BET}=19.1m^2/g$  for raw clinoptilolite and  $S_{BET}=41.5m^2/g$  for modified with hydrochloric acid zeolite.

For various gases, the amount of loading molecules per unit cell of clinoptilolitr calculated at T=293K and P=101.325kPa by Cerius<sup>2</sup> sorption program were following:  $N_2 = 1.73$ ,  $CO_2 = 5.44$ ,  $CH_4 = 7.88$ .

According to high ion capacity of sorption, ion exchangeable properties, high chemical resistance and thermal stability [1], low cost of natural clinoptilolite zeolite, if comparing to synthetic zeolites, that are applied as adsorbents, molecular sieves, ion exchangers, catalysts and others purposes. Natural seolites are used of adsorption of gases like  $H_2O$ ,  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $NO_x$ ,  $SO_2$ , selective adsorption  $CH_4/N_2$ ,  $O_2/N_2$  and others. Natural clinoptilolite are used on huge scale for remove radioactive isotopes like cesium and strontium from contaminated ground and potable water. The metal supported on clinoptilolite catalysts is used for carbon dioxide reforming of methane [2] Very effective adsorption of ammonia by clinoptilolite is applied in agriculture, horticulture and aquaculture productions.



**Figure 1** The framework of the three clinoptilolite zeolite unit cells viewed along Z axe direction. The 10 and 8 ring channels created of the  $(Al,Si)O_4$  tetrahedrons are directed along Z axe. The methane molecules sorbed are inside the 10-ring channels. The K, Na and Ca are exchangeable cations.

**ACKNOWLEDGMENTS** Author (A.M.) thanks WCSS (Wrocław Center of Networks Supercomputers) for possibility to do simulation of gases sorption on zeolites with CERIUS<sup>2</sup>/sorption tools and Materials Studio/sorption program.

#### References

- [1] K.Koyama, Y. Takeuchi. ClinoptiloliteThe distribution of potassium atoms and its role in thermal stability, Z. Kristallogr., 145, pp216-t39 1977.
- [2] M.C.J, Bradford, M.A, Vannice, CO<sub>2</sub> reforming of methane Catal. Rev.Sci.Eng. 1999, 41(1), 1-42.

## TEKSTURY DEFORMACJI FERRYTU I AUSTENITU W BLACHACH ZE STALI TYPU SUPER-DUPLEX

#### Janusz Ryś, Małgorzata Witkowska

Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Prezentowane wyniki badań dotyczą tworzenia się tekstur odkształcenia ferrytu i austenitu w blachach z nierdzewnej stali X3CrNiMoCuN25-6-4 w gatunku UR52N+ typu super-duplex. Stal po wstępnej obróbce cieplno-plastycznej, obejmującej walcowanie na gorąco i przesycanie w zakresie temperatur 1150-1050°C, została poddana walcowaniu na zimno równolegle do kierunku przeróbki plastycznej na gorąco,  $KW_Z || KW_G$  (Rys.1a).

Badana stal posiadała wyjściową mikrostrukturę typu duplex z pasmami ferrytu i austenitu równoległymi do powierzchni blachy. Pasmowa morfologia obu faz wynikała z zastosowanej obróbki cieplno-mechanicznej, której pierwszy etap stanowiło walcowanie na gorąco. Skład fazowy stali, tzn. udziały objętościowe ferrytu ( $V_v^F \sim 60\%$  i ~50%) oraz austenitu ( $V_v^A \sim 40\%$  i ~50%), to rezultat przesycania z temperatur 1150°C i 1050°C [1].



**Rys. 1** Schemat zastosowanej procedury walcowania (**a**), pasmowa morfologia ferrytu i austenitu po walcowaniu na zimno do około 85% deformacji (**b**).

Podczas procesu walcowania na zimno obserwowano stopniowe zmniejszanie się grubości pasm obu faz, do około 2-3 mikrometrów po odkształceniach sięgających 85%. Tworzenie się specyficznej pasmowej morfologii struktury dwufazowej wynikało z równoczesnego odkształcenia plastycznego obu faz (Rys.1b) [2,3].

Po walcowaniu na gorąco i przesycaniu austenit wykazywał wyraźną teksturę sześcienną {100}<001> (Rys.2a). W trakcie walcowania na zimno, praktycznie już po około 30% odkształcenia, w austenicie wytworzyła się tekstura typu stopu z maksimum intensywności bliskim orientacji {110}<112> (Rys.2a). W zakresie małych odkształceń teksturę walcowania austenitu najlepiej opisują niejednorodne włókna  $\alpha$ =<110>|| KN oraz  $\eta$ =<001>|| KW. Ze wzrostem stopnia odkształcenia do około 85% główna składowa tekstury austenitu okazała sie stabilna. Stwierdzono tylko nieznaczne zmiany orientacji dotyczące słabszych składowych z obu włókien,  $\eta$  i  $\alpha$  (Rys.2a). Charakter tekstury walcowania austenitu wynika z niskiej energii błędu ułożenia (EBU) fazy- $\gamma$ . Biorąc pod uwagę dodatek 0.26% azotu oraz udziały objętościowe austenitu (odpowiednio 40%-50%) po wstępnej obróbce cieplno-mechanicznej, koncentrację azotu w fazie- $\gamma$  oszacowano na około 0.5%. Tak wysoka zawartość azotu powoduje obniżenie EBU austenitu i rozwój tekstury typu stopu występującej zwykle w jednofazowych stalach austenitycznych [3,4].

Teksturę ferrytu po obróbce wstępnej jak również w całym zakresie odkształceń można zasadniczo opisać niejednorodnym włóknem  $\alpha_1 = <110 > ||$  KW oraz ograniczonym i niejednorodnym włóknem  $\epsilon = <001 > ||$  KN. Tekstura ferrytu była stosunkowo ostra i wykazywała tylko częściowo włóknisty charakter z główną składową {001}<110> (Rys.2b). Orientacja skręcona sześcienna okazała się dominującą składową tekstury ferrytu na kolejnych etapach procesu, tzn. zarówno po obróbce wstępnej jak i podczas dalszego walcowania na zimno. Najbardziej uderzającą różnicę pomiędzy teksturą ferrytu w badanej stali typu duplex a jednofazowymi stalami ferrytycznymi stanowi niemal zupełny brak włókna  $\gamma = <111 > ||$  KN. Orientacje składowe z tego włókna o niskiej intensywności pojawiają się dopiero po około 85% odkształcenia (Rys.2b) [3,4].



**Rys. 2** Tekstury austenitu na przekrojach FRO  $\varphi_2=0^\circ$  i  $\varphi_2=45^\circ$  (a) oraz ferrytu na przekrojach FRO  $\varphi_1=0^\circ$  i  $\varphi_2=45^\circ$  (b) po walcowaniu na gorąco oraz po 30% i 85% walcowania na zimno.

Bardzo istotnym czynnikiem wpływającym na rozwój tekstur odkształcenia w badanej stali typu duplex, a zwłaszcza tekstury ferrytu, jest specyficzna mikrostruktura obu faz. Pasmowa morfologia ferrytu i austenitu stwarza odmienne warunki odkształcenia plastycznego w stosunku do stali jednofazowych ze względu na wzajemne oddziaływanie obu składowych faz oraz ograniczone rotacje sieci wewnątrz cienkich pasm obu faz [3]. Działanie określonych systemów poślizgu względnie bliźniakowania, symetrycznych względem kierunku walcowania (KW<sub>z</sub>), umożliwia plastycznie zgodne odkształcenie pasm ferrytu i austenitu w szerokim zakresie deformacji [2]. W rezultacie obserwowano stabilność tekstury austenitu utworzonej w zakresie małych odkształceń oraz wyjściowej tekstury ferrytu utworzonej na etapie obróbki wstępnej (Rys.2a,b). Niewielkie zmiany w teksturze walcowania ferrytu, które wiążą się z wystąpieniem makroskopowej lokalizacji odkształcenia, można zaobserwować dopiero po około 85% deformacji.

Praca finansowana przez KBN w ramach projektu nr 10.10.110.720.

#### Literatura

- [1] J. Ryś, M. Witkowska, P. Matusiewicz, Arch. of Metall. & Mater. 53, 229 (2008).
- [2] J. Ryś, M. Witkowska, Solid State Phenomena 163, 151 (2010).
- [3] J. Keichel, J. Foct, G. Gottstein, ISIJ International, 43, 1781 (2003).
- [4] N. Akdut, J. Foct, ISIJ International, 36, 883 (1996).

## WARYSTORY DOMIESZKOWANE BaBiO<sub>3-x</sub> i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### Witold Mielcarek, Krystyna Prociów i Joanna Warycha

Instytut Elektrotechniki, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55, 50-369 Wrocław, Polska

Warystory są elementami ceramicznymi z domieszkowanego tlenku cynku, o silnie malejącej rezystancji w funkcji napięcia. Przy wzroście napięcia o 50 % prąd upływu wzrasta milion razy. Charakterystykę przewodzenia prądu typowego warystora przedstawiono na rys. 1



Warystory są wytwarzane typową technologią stosowaną w ceramice. Składniki masy, po homogenizacji i uformowaniu granulatu, prasuje się zwykle w formie walca a następnie spieka w temperaturze 1150°C – 1250°C. Podstawowy skład masy podano w Tabeli 1.

Rys.1. Charakterystyka przewodzenia prądu typowego warystora

Tabela 1. Skład typowej masy warystorowej w %mol.

Składnik	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$Sb_2O_3$	$Co_2O_3$	MnO	$Cr_2O_3$	NiO	ZnO
Ilość	1,0	1,0	0,5	0,5	0,4	0,8	95,8

Po spieczeniu, na powierzchnie czołowe warystorów nanosi się elektrody Reakcje zachodzące w trakcie spiekania warystorów opisał Wong [1] w 1975 r, Badając zachodzące reakcje stwierdził, że oprócz linii dyfrakcyjnych spinelu antymonowo cynkowego  $Zn_7Sb_2O_{12}$ , występują linie związku  $Bi_2(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O_6$  o strukturze pirochlorku. Związek ten należy do szerokiej klasy związków nazwanej od jej reprezentanta – minerału pirochlorku. Typowy pirochlorek ma skład stechiometryczny  $A_2B_2O_7$ . Reakcja syntezy pirochlorku zachodzi znacznie poniżej temperatury topnienia tlenku bizmutu (825°C), począwszy od 600°C lub nawet 500°C:

 $2ZnO+3/2Bi_2O_3+3/2Sb_2O_3+3/2O_2$   $\leftarrow$   $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ 

Natomiast reakcja rozpadu pirochlorku w czasie której uwalnia się tlenek bizmutu zachodzi w znacznie wyższych temperaturach – powyżej  $1050^{\circ}$ C, co sprzyja penetracji granic ziaren przez fazę ciekłą bizmutu: 900°C ~ 1050 °C

 $2Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}+17ZnO$   $\rightarrow$   $3Zn_7Sb_2O_{12}+3Bi_2O_3$ 

W eksperymencie, jako źródło systematycznie uwalnianego tlenku bizmutu, zamiast pirochlorku, zaproponowano tlenek BaBiO<sub>3</sub>, a jako reagent tlenek Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Temperaturowy przebieg reakcji przeanalizowano badając w rentgenowskiej przystawce wysokotemperaturowej GPWT mieszaninę tlenków (ZnO)<sub>0,8</sub> (BaBiO<sub>3</sub>)<sub>0,1</sub> (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,05</sub>, Wyniki przedstawiono na rys. 2. W temperaturze pokojowej występują

składniki wyjściowe, reakcja miedzy tlenkami BaBiO<sub>3-x</sub> i Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zachodzi już w 500 °C, a w 700 °C BaBiO<sub>3-x</sub> zanika całkowicie tworząc w 750 - 800 °C fazę BaCrO<sub>4</sub> –(PDF 15 736). W trakcie studzenia, w temperaturze 700 °C dodatkowo pojawiła się faza  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 27-50). Kierunek zachodzących reakcji dodatkowo potwierdzono wykonując



analize powierzchni EDS XRD i warystora, na której osadziły się produkty reakcji wyniesione przez ciekły i odparowywujący tlenek bizmutu - rys 3.Analiza składu chemicznego tej fazy (pkt.2) wskazuje na znaczne ilości Ba, Cr i Zn co odpowiada fazie krystalicznej BaCrO<sub>4</sub> (PDF 15 736)

Rys. 2. Dyfraktogramy w funkcji temperatury



Rys. 3. Zdjęcie SEM powierzchni warystora.

Tabela 2 Skład chemiczny pkt. 2 i 3

Element	Мо	l %
	Pkt.2	Pkt.3
0	52.51	38.81
S	5.82	2.69
Cr	12.36	3.05
Co	-	0.52
Ni	-	0.43
Zn	10.28	49.23
Ba	19.03	5.27
Totals	100.00	100.00

Reasumując, poprzez zastąpienie czystego tlenku bizmutu związkiem BaBiO<sub>3-x</sub>, który nie reaguje z ZnO, możemy ukierunkować reakcje zachodzące w trakcie spiekania warystora, dodając do jego składu odpowiedni reagent (w tym wypadku  $Cr_2O_3$ ). Dzięki temu zabiegowi eliminuje się powstawanie w warystorze pirochlorowej fazy pośredniej, która powstaje w wyniku reakcji tlenku cynku z tlenkami bizmutu i antymonu. Biorąc po uwagę, że ZnO jest fazą dominującą w warystorze (95 %mol) a ciekły tlenek bizmutu ma skłonność do aglomeracji na tym etapie przemian w warystorze powstają znaczne obszary wyłączone z przewodzenia prądu. W przypadku zastosowania  $Cr_2O_3$ , który jest rozproszony w całej strukturze warystora, następuje punktowe wydzielanie tlenku bizmutu i równomierne przesycanie granic międzyziarnowych ZnO, co sprzyja poprawie właściwości elektrycznych warystora.

The authors gratefully acknowledge the support of the Ministry of Science and Information Technologies under grant No N N 510 344 534

## HIGH-PRESSURE DIFFRACTION STUDY OF SmVO<sub>4</sub>: COMPRESSIBILITY AND ZIRCON-SCHEELITE PHASE TRANSITION

<u>W. Paszkowicz</u><sup>1</sup>, P. Piszora<sup>2</sup>, Y. Cerenius<sup>3</sup>, S. Carlson<sup>3</sup>, B. Bojanowski<sup>4</sup>, and H. Dąbkowska<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> MAXlab, Lund University, Lund, Sweden
<sup>4</sup> Institute of Physics, Szczecin University of Technology, Szczecin, Poland
<sup>5</sup> Department of Physics, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada

SmVO<sub>4</sub>, is considered as a catalytic material suitable for oxidative dehydrogenation of butane [1] and propane [2]. It belongs to the family of  $RVO_4$ , (R = Y, Sc, Pr – Lu) orthovanadates, of wakefieldite mineral name, crystallizing in  $I4_1/amd$  space group. Some of compounds of this family are considered as being suitable for optical waveguides and polarizers, they can be used for remote thermometry, as laser components, as catalysts for oxidative dehydrogenation and are candidates for advanced bio-imaging phosphors and as components of toughened ceramic composites. In this work the elastic properties and structural changes under pressure of SmVO<sub>4</sub> are determined experimentally and compared with literature data of some other  $RVO_4$  compounds.

The SmVO<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 membrane-driven 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  $SmVO_4$  undergoes a zircon-scheelite phase transition which starts at 7 GPa and ends at about 9 GPa. Fitting the Birch-Murnaghan equation of state gave the bulk modulus of the zircon-type phase of 118 GPa. The above values differ from those found in a recent study [3] for the EuVO<sub>4</sub> compound being a close neighbor of SmVO<sub>4</sub> in the  $RVO_4$  series. The possible reasons for the similarities and differences in respect to EuVO<sub>4</sub> and other members of the  $RVO_4$  family will be discussed.

#### References

- [1] D. Patel, P.J. Andersen, H.H. Kung, J. Catal. 125 (1990) 132–142.
- [2] C.T. Au, W.D. Zhang, H.L. Wan, J. Catal. Lett.. 37 (1996) 241-246.
- [3] D. Errandonea, R. Lacomba-Perales, J. Ruiz-Fuertes, A. Segura, S.N. Achary, A.K. Tyagi, *Phys. Rev. B* **79** (2009) 184104.

## SELEKTYWNE PUŁAPKOWANIE ENERGII W WĘZŁACH SIECI PAMIĘCI OPTYCZNEJ Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb, Hf

#### Dagmara Kulesza, Eugeniusz Zych

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

Pamięci optyczne to materiały zdolne do magazynowania energii pozyskanej w wyniku uprzedniego naświetlania promieniowaniem elektromagnetycznym. Energia przechowywana jest w formie spułapkowanych nośników energii w defektach sieci krystalicznej wytworzonych w trakcie syntezy badź samego napromieniowania. Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb jest materiałem wykazującym tendencję do przechowywania energii w wyniku jego naświetlania promieniowaniem rentgenowskim bądź ultrafioletowym, ale tylko przy zachowaniu redukującej atmosfery spiekania [1]. Także redukująca atmosfera podczas spiekania wymagana jest, by Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb,M<sup>2+</sup> (M=Ca, Sr, Ba) przekształcić w luminofor o długotrwałej, wielogodzinnej poświacie [2,3]. W niniejszej prezentacji przedstawione zostaną właściwości Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb wspołdomieszkowango Hf(IV), a więc jonem o ładunku wyższym niż zastępowany w sieci Lu<sup>3+</sup>. Spieki Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb,Hf zostały wytworzone w temperaturze 1700°C w różnych atmosferach, począwszy od silnie redukującej mieszaniny N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> (3:1), poprzez lekko redukującą próżnie, inertna N<sub>2</sub> oraz utleniającą atmosferę powietrza. Koncentracja Tb i Hf we wszystkich próbkach utrzymywana była na stałym poziomie, odpowiednio 0.1% oraz 0.2%.

Celem poznania struktury pułapek oraz ich zdolności do przechowywania energii wykonano pomiary termoluminescencji (TL) po naświetlaniu krótkofalowym promieniowaniem UV. Na Rys. 1 zaprezentowane zostały krzywe jarzenia ceramik Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb,Hf spieczonych w różnych atmosferach w temperaturze 1700°C. Dominujące pasmo położone jest w okolicy 225-250°C, a towarzyszy mu znacznie mniej intensywne pasmo z pikiem przy ok. 100-110°C.



Fig. 1. Krzywe jarzenia ceramik  $Lu_2O_3$ :Tb<sup>3+</sup>,Hf<sup>4+</sup> spieczonych w 1700°C w różnych atmosferach, zarejestrowane po naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym o długości fali 254 nm.

Najbardziej intensywny sygnał, świadczący o najwyższej zdolności do magazynowania energii, obserwowany jest dla próbki spieczonej w próżni. W celu zaobserwowania zmian zaistniałych w materiale w procesie naświetlania

promieniowaniem UV wykonano widma absorpcji materiału przed i po ekspozycji na promieniowanie o długości fali 254 nm (rys. 2). Analiza widm absorpcji ukazuje strukturę pasm w zakresie 200-370 nm (rys. 2a). W wyniku naświetlania powstaje nowe szerokie pasmo absorpcyjne w pobliżu 400 nm, przy jednoczesnym znacznym spadku intensywności pasma poniżej 300 nm. Widmo różnicowe prezentuje Rys. 2b.



Fig. 2. a) Zmiany w widmach absorpcji spieczonego w próżni Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb<sup>3+</sup>,Hf<sup>4+</sup>pod wpływem naświetlania promieniowaniem z zakresu UV; b) widmo różnicowe absorpcji otrzymane poprzez odjęcie widma absorpcji materiału przed ekspozycją na promieniowanie UV oraz po ekspozycji.

Na rys. 3 prezentowane są widma wzbudzenia emisji Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb monitorowanej przy 480 nm (przejście typu dipola elektrycznego) oraz przy 545 nm (przejście typu dipola magnetycznego). Widma te pozwalają odróżnić od siebie absorpcję f-d pochodzącą od jonu Tb<sup>3+</sup> w pozycji niecentrosymetrycznej C<sub>2</sub> (emisja obserwowana głównie przy 480 nm) oraz drugiej - nieekwiwalentnej centrosymetrycznej pozycji S<sub>6</sub> (emisja przy około 545nm).

Analizując rezultaty prezentowane na rysunkach 2 i 3 stwierdzono, iż naświetlanie materiału promieniowaniem z zakresu UV redukuje absorpcję jonu Tb<sup>3+</sup> zajmującego w sieci położenie niecentrosymetryczne C<sub>2</sub>. Wynik ten mocno sugeruje na selektywne pułapkowanie nośników energii przez jony Tb<sup>3+</sup> w pozycji C<sub>2</sub>.



Fig.3. Pseudo-selektywne widma wzbudzenia emisji ceramiki Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Tb spieczonej w mieszaninie N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>.

#### Literatura

- [1] E. Zych, J. Trojan-Piegza, D. Hreniak and W. Stręk, *Journal of Applied Physics*, Vol. 94 (2003) Number 3 1318 1324.
- [2] J. Trojan-Piegza, J. Niittykoski, J. Hölsä, E. Zych, Chem. Mater. 20 (2008) 2252-2261.
- [3] J. Trojan-Piegza, E. Zych, J. Hölsä, J. Niittykoski, J. Phys. Chem. C 113(47) (2009) 20493-20498.

## APLICATION OF THE AVERAGE UNIT CELL CONCEPT TO THE 3D APERIODIC AMMAN TILING

#### P. Kuczera, R. Strzałka, J. Wolny

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

Amman tiling is a 3D generalization of the Penrose tiling. It consists of two kinds of structure units: prolate and oblate rhombohedra with all edge lengths equal. All faces of the structure units are identical rhombuses. The ratio of the face diagonals is equal to  $\tau$ , and the acute angle amounts to  $arctan(2) = 63.44^{\circ}$ . The volume ratio of the unit tiles as well as the ratio of their frequencies in the Amman tiling also equals  $\tau$ . Amman tiling reveals an icosahedral symmetry, thus it can be used as a quasilattice for building a model of an icosahedral quasicrystal.

One can generate the set of points of the Amman tiling by projecting a 6D hypercubic lattice via 3D window – the so called atomic surface. In case of the Amman tiling the atomic surface has the shape of a rhombic triacontahedron (Fig.1).

We present a derivation of the structure factor of the Amman tiling on the basis of the average unit cell concept [2], which allows a structure factor calculation in 3D physical space only. This method has also been successfully used to perform a structure refinement of the decagonal basic Ni-rich Al-Ni-Co phase [3,4].

Any point of the Amman tiling can be written in the so called reference lattice:  $r_i = p_i \cdot \alpha_i + u_i$ ,  $\alpha_i = 2\pi/k_i$ , where:  $i = x, y, z, p_i$  is an integer,  $\alpha_i$  is a reference lattice constant for a given direction and  $u_i$  is a position in the reference lattice. The reference lattice constant is related to a scattering vector  $k_i$ , which is observed in the diffraction pattern. The position distribution of Amman tiling points  $P(u_x, u_y, u_z)$  is called an average unit cell (Fig.2). Because of the aperiodicity of the Amman tiling the distribution  $P(u_x, u_y, u_z)$ should be related to another one  $P(v_x, v_y, v_z)$ , whose lattice constants are elongated by  $\tau$ . A 6D distribution  $P(u_x, u_y, u_z, v_x, v_y, v_z)$  is only nonzero along lines:  $v_i = -\tau^2 u_i$  (Fig.3), This is a characteristic feature of quasicrystalline lattices. One can show that that there is a linear relation between the shape of the distribution  $P(u_x, u_y, u_z, v_x, v_y, v_z)$  and the shape of the atomic surface. A structure factor for any scattering vector can be calculated as a Fourier transform of this distribution (Fig.5). It is important to see, that because of the characteristic relation between  $v_i$  and  $u_i$ , the Fourier transform actually reduces to a 3D integral.



Figure 1. Atomic surface of the Amman tiling (rhombic triacontahedron).



Figure 2. The shape of the average unit cell (in physical space).



Figure 3. Relationship between positions of Amman tiling in two reference lattices (x-direction)



Figure 5. Geometrical diffraction pattern in the x-direction, calculated numerically, in the perpendicular space and using the average unit cell method respectively.

#### References

- [1] Levine D., Steinhardt P. J., Phys. Rev. B 34 (1986) 596-616.
- [2] Wolny J. Phil. Mag. 77 (1998) 395-412.
- [3] Wolny J., Kozakowski B., Kuczera P., Takakura H. Z. Kristallogr. 223 (2008) 847-850.
- [4] Kuczera P., Kozakowski B., Wolny J., Steurer W. JPCS (2010)- in pront.
- [5] Stuerer W., Deloudi S., Crystallography of Quasicrystals, Springer Series in Materials Science, (2009) Vol. 126.

### STABLE CONFIGURATIONS OF ATOMS IN Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> PHASES

#### Michał Duda and Janusz Wolny

Faculty of Physics and Computer Science, AGH, Kraków

The hexagonal layer sequence in the  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> structure has been published recently [1-3]. The atomic positions obtained by Feuerbacher *et al.* [1] were used. All the length values were given in relation to the lattice constancies of the hexagonal reference frame.

Along the main diagonal of the cubic unit cell there are rod-like domains arranged in FCC lattice (Figure 1). The 22 layers (only half of them, namely 11, are the skeleton atoms) form the structural domain which consists of about five hundred atomic positions (many of them are only partially occupied).



Figure 1. Single domain of  $Mg_2Al_3$  intermetallic compound. The rod-like domain is oriented along the [111] direction for cubic  $\beta$ -phase and z-direction for the rhombohedral  $\beta$ '-phase. Open circles represent Al atoms, and full circles – Mg atoms. The black and white symbols describe atoms with SOF=1, grey symbols correspond to positions with SOF<1. There are 11 layers of Al atoms occupying A, B or C hexagonal positions for both phases. The Al layers with the neighbouring Mg layers form the  $\alpha$ ,  $\beta$  or  $\gamma$  slabs. Two cluster positions are marked for the  $\beta$ -phase (for structure of the cluster see also Figure 3). They correspond to short sequences of hexagonal layers in the  $\beta$ ' phase, namely three 13'-15' layers and two 17'-18' layers.

For Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> intermetallic compound the main sequence of 11 hexagonal layers does not change during the transformation from  $\beta$ ' to  $\beta$  phase. This part of the structure can be also constructed with the Friauf polihedra discussed in [1]. If the entire space is filled by Friauf polihedra, the ratio of Mg atoms to Al atoms would assume a 1:2 value instead of the real ratio 2:3. The Mg atoms would be in deficiency and the chemical

balance is restored by Mg atoms scattered within the outer parts of the structural domains, where the structure of  $\beta$  and  $\beta$ ' phases are significantly different.



Figure 2. The central part of  $3\gamma$  slab of the Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> structure. Hexagonal rings of Al atoms with Mg atoms placed symmetrically in the centres of hexagons. All the atoms are placed in C positions of the hexagonal lattice. For  $\alpha$  or  $\beta$  complexes the atoms occupy the A or B positions respectively.

At the end of the main sequence of 11 layers, one can observe transitional areas where Al and Mg atoms swap places. The structure changes afterward into two short chains of hexagonal layers (Figure 2): a three-layers chain (layers no. 13', 14' and 15') and a two-layers chain (layers no. 17' and 18'). The short chain keep the inter-layer distances; however, they are shifted, as a whole, with respect to the 22 reference layers. Layer 17 is filled with Al atoms occupying mixed positions marked by the letter M. Such mixed positions are some commensurate positions between different A, B or C points of hexagonal plane.

The clusters are formed in the  $\beta$ -phase outside the main chain of 11 hexagonal layers (Figures 1 & 2). They are conglomerates of atoms which partially occupy their atomic positions in most cases (SOF<1). The space between the well ordered hexagonal layers and the clusters are filled with Mg atoms which partially replace the outer Al atoms (this is the case of layers no. 11 and 1). Conversely, within the neighbouring Mg layers, Al atoms partially replace the outer Mg atoms. This replacing mechanism leads from 11 ordered hexagonal layers to some crystalline disorder and a formation of the atomic clusters for the  $\beta$ -phase.



Figure 3. Local arrangement of atoms for clusters in  $Mg_2Al_3 \beta$ -phase. Magnesium atom (dark ball) is placed in the centre of hexagonal ring of aluminium atoms (light balls).

The  $Mg_2Al_3$  compound structural stem is a set of stacked hexagonal layers filled interchangeably by Mg and Al atoms. In the case of the  $\beta$ '-phase (the lower-temperature phase) these layers are arranged into shorter and longer sequences of hexagonal layers and a transition from one sequence to another is realized by exchanging one type of atoms for another: Al for Mg and Mg for Al. This results in a very large elementary cell.

#### References

- [1] M. Feuerbacher et al., Zeitschrift fur Kristallographie 222 (2007) p.259-288.
- [2] J. Wolny, B. Kozakowski, M. Duda, J. Kusz, Philosophical Magazine Letters 88, (2008) p.501-507.
- [3] J. Wolny, M. Duda, B. Kozakowski, J. Phys.: Conf. Ser. 226 (2010) 012035.
- [4] W. Sikora, J. Malinowski, A. Kuna and L. Pytlik, J. Phys.: Conf. Ser. 104 (2008) 012023.
- [5] B. Łabno, L. Pytlik, J. Adamowski, J. Wolny, M. Duda, J. Phys.: Conf. Ser. 226 (2010) 012036.

## BADANIA SKŁADU FAZOWEGO I TEKSTURY POWŁOK Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NATRYSKIWANYCH PLAZMOWO I PRZETAPIANYCH LASEREM CO<sub>2</sub>

#### Monika Szafarska, Józef Iwaszko

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, al. Armii Krajowej 19, 42–200 Częstochowa; e-mail: mszafarska@wip.pcz.pl

Celem niniejszego opracowania była rentgenowska analiza składu fazowego powłok  $Cr_2O_3$  połączona z badaniami tekstury. Powłoki tlenkowe naniesiono na metaliczne podłoże metodą natryskiwania plazmowego, a następnie przetopiono laserem  $CO_2$  o ciągłej charakterystyce pracy.

W materiałach polikrystalicznych rzadko mamy do czynienia z sytuacją, gdy krystality wykazują nieuprzywilejowane ułożenie względem siebie. Bardziei powszechnym zjawiskiem jest występowanie ukierunkowanej orientacji, co określa się mianem "tekstury". Powstaje ona, bądź też ewoluuje, z różnych przyczyn, a mianowicie krystalizacji, rekrystalizacji, przeróbki plastycznej czy przemian fazowych. Proces szybkiej krystalizacji, mający miejsce podczas natryskiwania plazmowego, jak również powierzchniowej obróbki przetopieniowej stał się głównym bodźcem do podjęcia badań tekstury w powłokach tlenkowych. Przed pomiarem tekstury wykonano klasyczną analizę składu fazowego, obejmującą zarówno badania proszku Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, powłok natryskiwanych jak i wytypowanych pasm przetopionych. Badania realizowano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Seifert XRD-3003T (zestawienie parametrów pracy dyfraktometru przedstawia tab.1) z użyciem przystawki TSA-3 do badań tekstury. Zastosowano promieniowanie charakterystyczne lampy miedzianej. W eksperymencie posłużono się techniką odbiciową (refleksyjną). Uzyskane wyniki przedstawiono graficznie za pomocą figur biegunowych oraz w postaci obrazów trójwymiarowych.

U <sub>lampy</sub>	I <sub>lampy</sub>	U <sub>detektora</sub>	$\lambda_{CuK\alpha 1}$	Zakres kątowy	Krok kątowy	Czas zliczania impulsów
40 kV	30 mA	930V	0,15418 nm	α (0-75°) β (0-360°)	α (5°) β (15°)	5s

Tabela 1. Przyjęte parametry pracy dyfraktometru rentgenowskiego

**Omówienie wyników badań:** Zestawienie porównawcze rentgenogramów (rys.1) otrzymanych z proszku Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, części natryskiwanej i przetopionej wskazuje, że w zakresie przyjętych parametrów procesów nie występują istotne zmiany w składzie fazowym badanych kompozycji tlenkowych.



Rys. 1. Zestawienie porównawcze rentgenogramów proszku oraz powłok Cr2O3.



Rys. 2. Zestawienie porównawcze figur biegunowych powłok: a) natryskiwanej, b) przetopionej.

Badania tekstury powłok Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wykazały, że pierwotne założenie, że powłoka w stanie natryskiwanym plazmowo wykazywać będzie brak uprzywilejowanej orientacji nie znalazły w tym przypadku potwierdzenia. Otrzymane figury biegunowe charakteryzowały się bowiem wyraźnie symetrycznym usytuowaniem refleksów dyfrakcyjnych z zaakcentowanym środkiem figury. Ponieważ analogiczne efekty stwierdzono także w materiale przetopionym, należy zatem przypuszczać, że w warstwach natryskiwanych powstanie uprzywilejowanej orientacji było raczej wywołane szybką krystalizacją niż odkształceniem plastycznym, jakiego doznawały czastki w trakcie natryskiwania. Widoczna na rys. 2 symetria figur biegunowych, jak i przebieg izolinii dowodza, że w badanym materiale uformowała się słaba tekstura włóknista. Analogiczny charakter figur biegunowych, wyrażający się wyraźną symetrią wokół środka figury i maksimum usytuowanym w centrum figury biegunowej stwierdzono także w warstwach przetopionych. Dokładniejsza analiza pozwala jednak dostrzec pewne różnice, wyrażające się wyższą gęstością biegunów płaszczyzn sieciowych oraz obecnością lokalnych maksimów. Nadużyciem byłoby jednak mówić w tym przypadku o prawidłowości. Analiza porównawcza figur z powłok natryskiwanych oraz przetopionych upoważnia natomiast do stwierdzenia, że procesy prowadzace do uformowania się tekstury w warstwach natryskiwanych zostały zintensyfikowane i pogłębione podczas przetapiania.



Tabela 2. Figury biegunowe (3D) płaszczyzn {110} powłok Cr2O3 przetopionych powierzchniowo.

Kontynuując analizę prawidłowości i związków przyczynowo-skutkowych dokonano następnie oceny zmienności tekstury materiału przetopionego w funkcji przyjętych parametrów przetapiania (tab.2). Otrzymane rezultaty wykazały jednak brak wyraźnych korelacji. Można zatem stwierdzić, że w zakresie zastosowanych prędkości skanowania, zawierających się w przedziale 8.7 – 16.7 mm/s, charakter tekstury materiału nie uległ znaczącym zmianom.

Badania tekstury powłok tlenkowych stanowić będą przedmiot dalszych badań i analiz.

## RENTGENOSTRUKTURALNE BADANIA STALI AUSTENITYCZNEJ PO ODKSZTAŁCENIU PLASTYCZNYM NA ZIMNO I WYŻARZANIU

#### Joanna Kowalska, Wiktoria Ratuszek, Krzysztof Chruściel

Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Stale austenityczne są szeroko stosowane ze względu na dobrą odporność na korozję. Wytrzymałość, szczególnie granica plastyczności tych stali w stanie wyżarzonym jest stosunkowo niska i wynosi około 200 MPa. Zwiększenie wytrzymałości można uzyskać poprzez odkształcenie plastyczne na zimno. W stalach tych w zależności od składu chemicznego austenit może być fazą stabilną lub metastabilną. W stalach metastabilnych odkształcenie plastyczne na zimno może prowadzić do zachodzenia przemiany fazowej austenitu w martenzyt. Przemiana martenzytyczna indukowana odkształceniem może zachodzić w następujący sposób:  $\gamma \rightarrow \varepsilon$ ,  $\gamma \rightarrow \alpha'$ ,  $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$  [1]. Wyżarzanie stali zawierającej martenzyt indukowany odkształceniem prowadzi do przemiany odwrotnej martenzytu w austenit ( $\alpha' \rightarrow \gamma$ ) [2,3]. Przemiana odwrotna  $\alpha' \rightarrow \gamma$  może zachodzić mechanizmem ścinania lub poprzez izotermiczny mechanizm dyfuzyjny [4,5]. Rekrystalizacja stali austenitycznej zachodzi w temperaturze około 100°C wyższej niż temperatura przemiany odwrotnej  $\alpha' \rightarrow \gamma$ . Rekrystalizacji najpierw ulegają ziarna nieprzemienionego austenitu pozostające po odkształceniu na zimno, a następnie ziarna austenitu powstałego w wyniku przemiany  $\alpha \rightarrow \gamma$ .

W pracy zamieszczono wyniki badań rentgenowskich przeprowadzonych dla stali AISI301 po odkształceniu plastycznym na zimno i wyżarzaniu.



Rys. 1. Dyfraktogramy stali AISI 301 w stanie wyjściowym (0%), po odkształceniu (73%-86%) i po wyżarzaniu.



Rys. 2. Figury biegunowe płaszczyzn {111}, {200} i {220} austenitu dla stali AISI 301 w stanie wyjściowym.



Rys. 3. Figury biegunowe płaszczyzn {111}, {200} i {220} austenitu (a) oraz {110}, {200} i {211} martenzytu (b) dla stali AISI 301 po odkształceniu 86%.

Na podstawie przeprowadzonych badań można stwierdzić, że:

- 1. W stali AISI301 odkształcenie plastyczne indukuje przemianę fazową  $\gamma \rightarrow \alpha'$ .
- 2. W teksturze austenitu odkształconego dominują orientacje wchodzące w skład włókna  $\alpha = <110 > || \text{KN}$ , tekstura odkształcenia dąży do tekstury typu stopu  $\{110\} < 112 >$ . Stwierdza się również ciągły rozwój tekstury martenzytu, która zmierza do tekstury charakterystycznej dla tekstury ferrytu odkształconego <110 > || KN.
- 3. Relacje krystalograficzne pomiędzy teksturą austenitu i martenzytu powstałego podczas odkształcenia najlepiej opisuje relacja Kurdjumowa-Sachsa
- 4. Przemiana odwrotna  $\alpha' \rightarrow \gamma$  zachodzi na drodze dyfuzyjnej. Po wyżarzaniu w temperaturze 750°C w stali nie występuje martenzyt, przemiana  $\alpha' \rightarrow \gamma$  zaszła do końca.

#### Literatura

- [1] Thomas B. Henry G.; Stainless Steel, Francja 1993
- [2] Tomimura K., Takaki S., Tokunaga Y.; ISIJ International, vol. 31, no. 12 (1991), pp. 721-727
- [3] Takaki S., Tomimura K., Ueda S.; ISIJ International, vol. 34, no. 6 (1994), pp. 522-527
- [4] Padilha A. F., Plaut R. L., Rios P. R.; ISIJ International, vol. 43, no. 2 (2003), pp 135-143
- [5] TavaresS. S. M., Fruchart D., Miraglia S.; Journal of Alloys and Compounds, 307 (2000), pp. 311-317

## STRUKTURA I STABILNOŚĆ TERMICZNA NANOKRYSTALICZNYCH TLENKÓW Ce<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>

#### Michalina Kurnatowska, Leszek Kępiński

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

Nanowymiarowy tlenek ceru  $CeO_2$  znajduje zastosowanie w katalizie heterogenicznej ze względu na jego zdolność magazynowania i uwalniania tlenu w reakcjach redox. Podstawianie jonów  $Ce^{4+}$  w strukturze jonami innych metali (np. Zr, Pr, Tb, Lu, Sn) nie tylko zwiększa ilość odwracalnie oddawanego tlenu ale również obniża temperaturę redukcji [1,2]. Szczególnie interesujące są układy  $Ce_{1-x}M_xO_{2-y}$ , gdzie M jest jonem metalu przejściowego, które prócz aktywności katalitycznej wykazują interesujące właściwości fizyczne (np. istnienie uporządkowania ferromagnetycznego [3]).

W tej pracy zbadano systematycznie strukturę oraz stabilność nanokrystalicznych tlenków Ce<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> w zakresie składów (x $\leq$ 0,3). Istniejące obecnie nieliczne dane pokazują, że tego typu złożone tlenki są bardzo aktywnymi katalizatorami reakcji utleniania [4,5]. Nanorozmiarowe tlenki otrzymano metoda strącania w mikroemulsji [1]. Strukturę i morfologię badano za pomocą HRTEM, FESEM-EDS, XRD i spektroskopii Ramana.

Otrzymane mieszane tlenki Ce<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> po wstępnym wygrzaniu w 500°C w tlenie są jednofazowe dla x  $\leq 0,2$  i wykazują strukturę fluorytu. Dla składów x  $\geq 0,25$  pojawia się dodatkowo faza PdO. Wielkości krystalitów mieszanych mieszczą się w wąskich przedziałach i średni rozmiar zmienia się od 9 nm dla x=0 do 4,2nm dla x=0,2. Wraz ze wzrostem zawartości Pd rośnie także parametr sieci i obserwuje się przesunięcie oraz poszerzenie charakterystycznego pasma  $F_{2g}$  w widmach Ramana. Powyższe obserwacje wskazują, iż zachodzi wprowadzanie jonów palladu w sieć krystaliczną tlenku ceru.

Badana również stabilność termiczną tlenków Ce<sub>1-x</sub>Pd<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> w przepływie tlenu lub wodoru. Dla x  $\leq 0,15$  tlenki pozostawały jednofazowe po wygrzewaniu w tlenie w  $800^{\circ}$ C, choć obserwowano niewielki wzrost średniego rozmiaru krystalitów. W wodorze już w 500°C następuje częściowy rozkład tlenku i pojawiają się cząstki metalicznego palladu o rozmiarze ok. 2nm.

#### Literatura

[1] M. Małecka, L. Kępiński, W. Miśta, Appl. Catal. B 74 (2007) 290-298

- [2] T. Baidya, A. Gupta, P. Deshpandey, G. Madras, M. S. Hegde, J. Phys. Chem. C 113 (2009) 4059-4068
- [3] Q.Y. Wen, et. al. J. Phys. Cond. Matter. 19 (2007) 246205
- [4] S. Roy, A. Marimuthu, M.S. Hegde, Giridhar Madras, Appl. Catal. B 71 (2007) 23-31
- [5] S. Colussi et. al. Angew. Chem. Int. Ed. 48 (2009) 8481–8484

## NAPRĘŻENIA WŁASNE WYSTĘPUJĄCE W POWŁOKACH HAp+ZrO<sub>2</sub> NATRYSKIWANYCH PLAZMOWO

#### Agata Dudek, Monika Kapica

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, e-mail: mkapica@wip.pcz.pl

Kliniczne zastosowanie powłok hydroksyapatytowych (HAp) na tytanowym podłożu, odgrywa szczególną rolę w ortopedii, ponieważ umożliwia dobre wiązanie z naturalną kością ze względu na bioaktywne własności biceramiczne hydroksyapatytu. Podczas natryskiwania plazmowego w powłokach powstają naprężnia własne, które są wynikiem różnic wartości współczynników rozszerzalności cieplnej: HAp 11,5\*10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> oraz podłoża Ti-6Al-4V  $8,9*10^{-6}$  K<sup>-1</sup> [1].

Literatura podaje rozbieżne dane dotyczące naprężeń własnych, np. Brown w pracy [2] określił stan naprężeń w natryskiwanych powłokach hydroksyapatytowych na poziomie 200 ÷ 450MPa, Yang [3] na poziomie -5 ÷ -17MPa, Sergo [4] na poziomie -60 ÷ 100MPa. Różnice występujące w wyznaczonych wielkościach naprężeń związane są głównie z użytymi parametrami powłok: modułu Younga oraz stałej Poissona. Moduł Younga zależy od charakterystyki powłok natryskiwanych, w tym grubości, porowatości oraz parametrów natryskiwania.

Mając na uwadze określenie stanu naprężeń własnych w powłokach hydroksyapatytowych, niezmiernie ważny jest prawidłowy dobór stałej materiałowejmoduł Younga, oraz znajomość problemów jakie są z tym związane.

Celem niniejszej pracy był pomiar stanu naprężeń własnych natryskiwanych powłok hydroksyapatytowych metodą rentgenowską  $\sin^2\psi$  (rys. 1). Praktyczny pomiar polegał na wyznaczeniu odkształceń sieci krystalicznej  $\epsilon_{\phi,\psi}$  dla kilku kątów. Pomiar przeprowadzono na dyfraktometrze rentgenowskim Seifert 3003T - T (rys.2).



Rys. 1. Charakterystyka metody  $\sin^2 \psi$ . Rys. 2. Dyfaktometr rentgenowski Seifer 3003T-T.

Wyznaczenie dokładnego położenia kątowego pików oraz dalsze obliczenia doprowadziły do wyznaczenia naprężeń własnych przy pomocy oprogramowania RAYFLEX - STRESS ANALIZE. Badanie przeprowadzono na dwóch pikach dyfrakcyjnych dla fazy HAp jak i ZrO<sub>2</sub>. Wyniki położenia kątowego oraz podstawowe stałe potrzebne do obliczeń przedstawiono w tabeli 1. Moduł Younga określono na podstawie testu trójpunktowego zginania powłok.

Tabela 1. Parametry pomiaru naprężeń.

Faza	НАр	ZrO <sub>2</sub>
Kąt 20	46,6	59,61
(h k l)	(2 2 2)	(3 1 1)
Lampa Cu <sub>Ka</sub> =0,154	U = 40kV, I = 30	U = 40kV, I = 30
nm	mA	mA
Moduł Younga	E = 16 GPa	E = 20 GPa
Współczynnik	v = 0, 3	v = 0, 2
Poissona		

Dane piki zostały zanalizowane przy pomocy programu Analyze. Analiza została wykonana przy użyciu dwóch metod: dopasowania parabolicznego Parabolic Fit, oraz funkcji korelacji krzyżowej (CCF). Zestawienie wielkości naprężeń własnych dla wszystkich powłok hydroksyapatytowych natryskiwanych plazmowo przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie wyników badań naprężeń własnych powłok.

Powłoki natryskiwane	Dopasowanie paraboliczne			Funkcja korelacji krzyżowej				
	НАр		ZrO <sub>2</sub>		НАр		ZrO <sub>2</sub>	
	<b>σ</b> <sub>1</sub>	<b>σ</b> 2	<b>σ</b> 1	<b>σ</b> 2	σ1	<b>σ</b> 2	σ1	<b>σ</b> <sub>2</sub>
100%HAp	-44,5	-57,5	-	-	-57,3	-14,7	-	-
80%HAp+20%YSZ	-51,5	-14,0	26,5	-67,1	-69,3	-36,9	19,7	-24,0
60%HAp+40%YSZ	-79,1	-54,3	-46,9	15,7	-65,5	-43,1	-11,0	12,6
50%HAp+50%YSZ	-164,5	-363,9	-151,9	306,3	-154,4	-220,7	-47,8	102,8
80%HAp+20%ZrO <sub>2</sub> (+20% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	-65,6	-27,9	-53,6	63,0	-75,2	-14,5	-43,3	35,8

W przypadku warstw wierzchnich i powłok dąży się do wytworzenia naprężeń ściskających, które wpływają na wzrost wytrzymałości zmęczeniowej, twardości oraz odporności na ścieranie i korozję. Występowanie naprężeń ściskających potwierdzają wyniki badań powłok na bazie HAp. Stwierdzono, że naprężenia ściskające wraz z dodatkiem fazy ZrO<sub>2</sub> w powłokach mają tendencję wzrostową. Z drugiej strony należy również pamiętać, że zbyt duża wartość naprężeń ściskających może prowadzić do zużycia adhezyjnego oraz do powstania zbyt dużych naprężeń rozciągających pod powłoką, wpływając tym samym na własności użytkowe całego elementu.

#### Literatura

- [1] Yang Y.C., Chang E.:Measurements of residual stresses in plasma- sprayed hydroxayapatite coatings on titanium alloy. Surface nad Coatings Technology 190 (2005) 122-131.
- [2] Brown S.R., Turner I.G., Reiter H.: Residual stress measurement in thermal sprayed hydroxyapatite coating. J. Mater Sci Med. (1994) 5; 756-759.
- [3] Yang Y.C., Chang E., Hwang B.H., Lee S.Y.:Biaxial residual stress states of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on titanium alloy substrate. Biomaterials 21 (2000) 1327-1337.
- [4] Sergo V, Sbaizero O, David R, Clarke. Mechanical and chemical consequences of the residual stresses in plasma sprayed hydroxyapatite coatings. Biomaterials (1997) 18:477-82.

## PUŁAPKI RUTYNOWYCH BADAŃ ROZMIAROWYCH PRZEMIAN FAZOWYCH W NANOKRYSZTAŁACH

### <u>Paweł E. Tomaszewski</u>, Anna Gągor, Krzysztof Hermanowicz, Karol Lemański, Aleksandra Matraszek<sup>\*</sup>, Mirosław Mączka

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, P. Nr 1410, 50-950 Wrocław \* Katedra Chemii Nieorganicznej, Uniwersytet Ekonomiczny, ul. Komandorska 118/120, 53-345 Wrocław

Badania rozmiarowych przemian fazowych, czyli przemian wywołanych zmianą wielkości krystalitów w próbce proszkowej nanokryształów, są dosyć popularne [1-3]. Napotyka się jednak na pewne trudności wynikające z jednej strony ze stosowania wzorów i metod przeznaczonych do badania większych krystalitów, a drugiej z niejednorodności próbek. Okazuje się, że rutynowe podejście do badań może prowadzić do istotnych błędów interpretacyjnych. Nawet pomiary względnych zmian w obrazie dyfrakcyjnym wymagają pogłębionej analizy. Pokazane zostaną trzy interesujące przypadki. Pierwszy dotyczy powiązania zmiany wielkości krystalitów z rozmiarową przemianą fazową (na załączonym wykresie zmiana struktury krystalicznej NaIn(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> zachodzi bez widocznej zmiany wielkości krystalitów, a z kolei zmianie rozmiarów nie towarzyszy zauważalna zmiana struktury). Drugi przykład dotyczy nanokryształów CePO<sub>4</sub> dla których wyraźna przemiana rozmiarowa może być wynikiem wyłącznie nieodwracalności "zwykłej", czyli temperaturowej, przemiany fazowej. Trzeci przykład pokazuje jak rozmiarowa przemiana fazowa (dla LaAlO<sub>3</sub>) "zależy" od metody obliczania wielkości krystalitów.

Praca była częściowo finansowana w ramach grantów MNiSzW N209 0973 35, N202 206637 oraz N507 3723 35.



#### Literatura

[1] P.E. Tomaszewski - Ferroelectrics 375, 74-91 (2008)

[2] P.E. Tomaszewski - Postępy Fizyki 59, 200-203 (2008)

[3] P.E. Tomaszewski - Postępy Nanotechnologii 1, (2010) [w druku]

## JAN CZOCHRALSKI DOCENIONY

### Paweł E. Tomaszewski

### Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, P. Nr 1410, 50-950 Wrocław

Przypadająca w tym roku 125 rocznica urodzin prof. Jana Czochralskiego (ur. 23 października 1885 r.) skłania do zastanowienia się nad postępem prac badawczych nad życiem i działalnością Profesora. Miniony rok obfitował w wydarzenia o doniosłym znaczeniu dla popularyzacji osoby i dokonań Czochralskiego.

W dniu 1 maja 2009 r. ukazał się ciekawy graficznie kolekcjonerski **bon kcyński** o nominale 10 eurokcyń poświęcony Janowi Czochralskiemu. Jest to pierwszy współ-czesny bon miejski wyprodukowany przez Polską Wytwórnię Papierów Wartościowych. Każdy bon umieszczony jest w dekoracyjnej obwolucie z tekstem w językach polskim i angielskim. Projekty graficzne bonu oraz jego obwoluty są dziełem warszawskiego malarza i grafika Piotra Tofila. Przez pierwszy miesiąc można było tym bonem płacić w wybranych placówkach handlowych, gastronomicznych i usługowych w Kcyni.



Szczególne znaczenie o zasięgu światowym ma inicjatywa Poczty Polskiej. 28 sierpnia 2009 r. wszedł do obiegu **znaczek pocztowy** o nominale 1,55 zł z podobizną Profesora (szkoda, że wymogi graficzne "zmusiły" do obrócenia znanej fotografii z czasów berlińskich). Ten znaczek pocztowy, jak i całą serię "Polacy na świecie" projektowała art. plastyk Ewa Szydłowska.



Ważnym wydarzeniem było też opracowanie osobnej **planszy** o Profesorze na wystawie "Profesorowie Politechniki Warszawskiej w dwudziestoleciu międzywojennym" (13-26 listopada 2009 r.) przygotowanej przez zespół pracowników Biblioteki Głównej PW. Tym razem obeszło się bez protestów, a postawienie planszy przed lokalem uczelnianej "Solidarności" w Gmachu Głównym Politechniki miało wręcz wymiar symboliczny (choć niezamierzony!). Podobno są też plany wykonania **pomnika** Czochralskiego (jest już nawet ... lokalizacja!).

Najnowsza inicjatywa dotyczy zgłoszenia prof. Jana Czochralskiego do **Panteonu** Wynalazców i Odkrywców Polskich. Stosowne wnioski zostały w marcu br. przekazane członkom kapituły. Należy mieć nadzieję, że lista pierwszych osób zostanie opublikowana już podczas Światowego Zjazdu Inżynierów Polskich we wrześniu br.

Warto też wspomnieć o obecności J. Czochralskiego na wystawie "My Berlińczycy! Historia polsko-niemieckiego sąsiedztwa" przygotowanej przez Centrum Badań Historycznych PAN w Berlinie (18 III - 14 VI 2009 r.). Polecam lekturę katalogu.

Niestety, nadal są problemy ze zdobyciem potrzebnych funduszy na dokończenie **filmu** "Powrót chemika" przygotowywanego przez Annę Laszczkę dla kanału dokumentalnego "Planete" telewizji Canal+.

Poszukuję też sponsora **reprintu** zbioru wierszy pt. "Maja. Powieść miłosna" pióra prof. Czochralskiego z 1935 r. Mam nadzieję, że będzie to ciekawa pamiątka.

## SYNTHESIS AND CHARACTERISATION OF NEW INORGANIC-ORGANIC COMPOSITE ZNS(1,3-DAP)<sub>1/2</sub>

## K. Luberda-Durnaś<sup>1</sup>, M. Łoś<sup>2</sup>, B. Gaweł<sup>2</sup>, W. Łasocha<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Insitute of Catalysis & Surface C PAN, ul. Niezapominajek 8, Kraków, Poland <sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

Unusual properties (optical, magnetic and electrical) of nanomaterials make them so interesting that they are in the center of attention of researchers for many years. Number of new synthesized compounds is enormous, however among them, special attention deserve hybrid inorganic-organic layered materials. These materials are precursors of nano-sized semiconductors of groups II and VI, formed of alternating inorganic and organic layers which are connected by chemical bonds. The applicability of such materials are very board, ranging from electronic devices to photocatalysts.

The main goal of our work was the synthesis and characterization of new hybrid inorganic-organic layered materials  $MQ(L)_{1/2}$  – type, where M- Zn, Cd, Mn, Q- S, Te, Se and L-amine. We were able to synthesize, characterize, and solve by powder diffraction methods the structure of  $ZnS(1,3-DAP)_{1/2}$  (DAP denotes **dia**mine**p**ropane).

Detailed crystallographic data of  $ZnS(1,3-DAP)_{1/2}$  are summarised in Table 1, atomic parameters are shown in Table 2 and selected interatomic distances are given in Table 3.

Table 1 : Crystallographic data for the ZnS( 1,3-DAP)<sub>1/2</sub>

Empiric	al formula	Zn1S1C	C3N2H10				
Formula	u weight	171.57	171.57				
System	-	Orthorh	ombic				
Space g	roup	C m c 2	1(36)				
Ă	-	19.89(2)	)				
В		6.397(7)	)				
С		6.194(7)	)				
V		788.6 (1	)				
R <sub>p</sub>		8.03					
R <sub>wp</sub>		11.36					
Table 2.	Atomic coor	dinates.					
Atom	x	У	z	B <sub>iso</sub>			
Zn1	0.2889(2)	0.1532(7)	0.876(2)	1.03512			
<b>S</b> 1	0.3096(4)	0.189(1)	1.242(2)	1.03512			
N	0.388(1)	0.328(4)	0.735(4)	1.50000			
C'S	0.435(1)	0.201(4)	0.844(6)	1.50000			
C4	0.50000	0.294(7)	0.742(7)	1.50000			
Table 3.	Selected inte	eratomic dista	nces				
Atom1	Ate	om2	d(.	Å)			
Zn1	<b>S</b> 1		2.317(9)				
Zn1	<b>S</b> 1		2.342(9)				
Zn1	<b>S</b> 1		2.381(9)				
Zn1	N1		2.44(2)				
N1	C3		1.42(4)				
C3	C4		1.55(4)				



Fig. 1. View of  $ZnS(1,3DAP)_{1/2}$  (Zn-brown, S-blue, N-green, C-black), a projection along z-axis, b unit cell content, view along z-axis

The obtained hybrid material is made up of infinite layers of ZnS (wurtzite type) separated by organic linkers (spacers) created by 1,3-DAP molecules. The inorganic layers are built of six-membered rings, in which sulphur and zinc are arranged alternately. The organic and inorganic layers are connected by the atoms: Zn1-N1-C3-C4-C3-N1-Zn1.

We also performed a series of syntheses using 1-aminepropane and 1,2diaminopropane. In both cases the layered materials have been obtained, however, the quality of diffraction patterns was not good enough to carry out a full structural surveys.

Our research has shown, that there is a strong correlation between the type of amine used in the synthesis process and the probability of obtaining of hybrid compounds. The structure, morphology and properties of synthesized compounds were studied using X-ray diffraction, chemical analysis, UV-vis spectroscopy and scanning electron microscopy, respectively. Additionally, using the thermal analysis and X-ray powder diffraction measurements, as a function of temperature, we obtained information about structural changes of lamellar compounds with temperature treatment.

# Spis uczestników i autorów prac List of participants and authors

(czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium)

Magnus	Abrahamson	Szwecja	A-02
<i>N. V.</i>	Abrosimov	Niemcy	<i>O-12, A-90</i>
Martin	Adam	Niemcy	
Łukasz	Albrecht	Łódź	<i>B-24</i>
Agata	Andrzejewska	Wrocław	A-07
Michał	Andrzejewski	Poznań	A-59
Monika	Asztemborska	Warszawa	<i>O-19</i>
Michał	Babij	Wrocław	B-77
Jadwiga	<b>Bak-Misiuk</b>	Warszawa	A-86, A-90, B-72
М.	Bałanda	Kraków	0-16
J.	Baran	Wrocław	<i>B-26, B-28</i>
<i>S</i> .	Baran	Kraków	0-16
Katarzyna	Baranowska	Gdańsk	A-18, A-27, A-30, A-31, A-32
Maciej	Barys	Wrocław	A-15, B-58
Joanna M.	Bąk	Warszawa	O-08
Julia	Bąkowicz	Wrocław	O-20
Barbara	Becker	Gdańsk	A-20
Barbara	Bednarczyk- Cwynar	Poznań	B-33
Gabriela	Bednarek	Katowice	A-47
Barbara	Bednarz	Poznań	B-47
Mark	Benson	Wielka Brytania	O-13
Marek	Berkowski	Warszawa	A-83, A-84
Wojciech	Białek	Wrocław	O-05
Agata	Białońska	Wrocław	A-57, A-58, B-32

Elżbieta	Bielańska	Kraków	B-68
Anna	Bielejewska	Warszawa	<i>O-19</i>
Michał	Bielejewski	Poznań	A-37
Anna	Bielenica	Warszawa	B-31
Alina	Bieńko	Wrocław	B-50
Zdzisław	Błaszczak	Poznań	A-04, A-71, A-72
Jerzy	Błażejowski	Gdańsk	B-07, B-08, B-54, B-56, B-59
Agata	Błażewicz	Warszawa	<i>O-23</i>
Włodzimierz	Bogdanowicz	Katowice	<i>B-64</i>
Tomasz	Boinski	Warszawa	A-21
В.	Bojanowski	Szczecin	B-81
Joanna	Bojarska	Łódź	A-61, A-62, A-63, A-64, A-65, A-66
Piotr	Bonarek	Kraków	B-11
Agnieszka	Borgoń	Wrocław	A-43
Alexis	Bouet	Francja	A-05
Ewa	Brocławik	Kraków	<i>O-18</i>
Robert	Bronisz	Wrocław	A-57, A-58
Iwona	Bryndal	Wrocław	B-21
Anna	Bujacz	Łódź	O-03, A-01, A-02
Grzegorz	Bujacz	Łódź	O-03, A-01, A-02
Maciej	Bujak	Opole	A-10
Ewa	Bukowska	Wrocław	
Weizhao	Cai	Poznań	A-75
<i>W</i> .	Caliebe	Niemcy	A-86, B-72
<i>S</i> .	Carlson	Szwecja	B-81
Michael	Carr	Niemcy	<i>O-12</i>
<i>Y</i> .	Cerenius	Szwecja	B-81
Elżbieta	Chełmecka	Katowice	B-61
Ling	Chen	Chiny	A-75
Michał	Chodyński	Warszawa	<i>B-04</i>
Jarosław	Chojnacki	Gdańsk	A-20
Krzysztof	Chruściel	Kraków	B-86
J.	Cieslak	Kraków	<i>B-67</i>

Maria	Cieślak-Golonka	Wrocław	B-22
Monika	Cieślikiewicz	Kraków	A-05
Zbigniew	Ciunik	Wrocław	A-15, B-58
<i>P</i> .	Cmoch	Warszawa	<i>B-48</i>
AnthonyW.	Coleman	Francja	A-16, A-60
Gérard	Coudert	Francja	A-05
Agnieszka	Czapik	Poznań	A-19
Oksana	Danylyuk	Warszawa	A-16
Kamila	Darowska	Wrocław	A-58
Marek	Daszkiewicz	Wrocław	A-78, A-79, B-22, B-50
Zdzisław	Daszkiewicz	Opole	A-08
H.	Dąbkowska	Kanada	B-81
Jan	Dec	Katowice	A-89
Grzegorz	Dercz	Katowice	A-88
Ryszard	Diduszko	Warszawa	A-83, A-84
Anna	Dobija	Kraków	B-40, B-41
Ι.	Dobrosz-Gómez	Kolumbia	A-66
Anna	Dobrowolska	Wrocław	B-35
Łukasz	Dobrzycki	Warszawa	<i>O-07</i>
Anna	Dołęga	Gdańsk	A-18, A-31
J. Z.	Domagala	Warszawa	B-72, A-86
Kamila	Domin	Poznań	A-04
Paulina M.	Dominiak	Warszawa	0-08, 0-22, A-21
Viktor	Domuchowski	Warszawa	A-83, A-84
Krzysztof	Drabent	Wrocław	A-58
Henryk	Drozdowski	Poznań	O-15, A-04, A-69, A-70, A-71, A-72, A-73
<i>S.M</i> .	Dubiel	Kraków	B-67
Michał	Duda	Kraków	B-84
Agata	Dudek	Częstochowa	<b>B-</b> 88
Krzysztof	Durka	Warszawa	A-22, B-45, B-46
Izabela	Dybała	Lublin	B-31
Е.	Dynowska	Warszawa	A-86, B-72
Maciej	Dziak	Wrocław	B-60

Marta	Dziedzicka- Wasylewska	Kraków B-11	
Roman	Dziembaj	Kraków	B-69
Kamil F.	Dziubek	Poznań	A-48
Anna Maria	Dziurzyńska	Gdańsk	A-27
Krzysztof	Ejsmont	Opole	A-09
Zbigniew	Fijalek	Warszawa	<i>O-23</i>
К.	Filip	Warszawa	<b>B-4</b> 8
Jan	Fink-Finowicki	Warszawa	A-83, A-84
Н. Т.	Flakus	Katowice	A-46
J.	Fontalvo-Alzate	Kolumbia	A-66
Anna	Froelich	Poznań	B-33
Marta	Gajewska	Kraków	<i>B-44</i>
В.	Gaweł	Kraków	B-91
Dariusz	Gawryluk	Warszawa	A-83, A-84
Anna	Gągor	Wrocław	B-23, B-89
Maria	Gdaniec	Poznań	A-19, B-20
Isabelle	Gillaizeau	Francja	A-05
Marek L.	Główka	Łódź	O-02, B-51
Jolanta	Gołka	Łódź	<i>O-02</i>
M. Á.	Gómez-García	Kolumbia	A-66
Ł.	Gondek	Niemcy	<i>O-16</i>
Tomasz	Goryczka	Katowice	B-74, B-75, B-76
Anna	Goral	Warszawa	
Andrzej	Górecki	Kraków	<i>B-11</i>
Ludwik	Górski	Otwock- Świerk	B-63
<i>R</i> .	Górski	Otwock-Świerk	A-91
Aleksandra	Grezer	Wrocław	A-80
Rafał	Grubba	Gdańsk	A-29, A-32
Izabela	Gryca	Wrocław	B-05, B-16, B-17
Marlena	Gryl	Kraków	O-18, B-49
Marta	Grzesiak	Kraków	B-70, B-71
<i>L. D.</i>	Gulay	Ukraina	A-78, A-79

Wojciech	Gurdziel	Katowice	A-88
Philipp	Gütlich	Niemcy	A-82, A-45
Matthias	Gutmann	Wielka Brytania	<i>O-07, B-46</i>
Andrzej K.	Gzella	Poznań	B-33
Barbara	Hachuła	Katowice	A-23, A-24
SotirisK.	Hadjikakou	Grecja	A-40, B-47
Halina	Hajmowicz	Warszawa	A-21
Tomasz	Hałas	Poznań	
Jerzy	Hanuza	Wrocław	B-21
Bernd	Hasse	Niemcy	O-10
Uwe	Heidorn	Niemcy	<i>O-10</i>
Jan	Heimann	Katowice	<i>B-75</i>
Alexandra	Hembd	Niemcy	<i>O-10</i>
Aleksander	Herman	Gdańsk	A-18, A-31
Krzysztof	Hermanowicz	Wrocław	B-89
Frank	Hertlein	Niemcy	<i>O-10</i>
Bernd	Hinrichsen	Niemcy	O-12
Maciej	Hodorowicz	Kraków	
Jerzy	Holc	Kraków	B-68
Anna A.	Hoser	Warszawa	O-07, O-16, B-46
Józef	Iwaszko	Częstochowa	B-85
<i>R</i> .	Jakubas	Wrocław	<i>B-23</i>
Tomasz	Jakubowski	Łódź	A-76
Jan	Janczak	Wrocław	B-25, B-26, B-27, B-28, B-29, B-36, B-37
Jarosław	Janik	Opole	A-10
<i>A</i> .	Jarczyk	Katowice	A-46
Katarzyna N.	Jarzembska	Warszawa	O-22
Mariusz	Jaskolski	Poznań	<i>O-02,A-01, A-02</i>
Said	Jebors	Francja	A-60
Christian	Jelsch	Francja	A-08, B-24
Izabela	Jendrzejewska	Katowice	B-74, B-75, B-76
Lucjan	Jerzykiewicz	Wrocław	A-07

Damian	Jęczmiński	Poznań	A-48
Wojciech K.	Jóźwiak	Łódź	A-64
D.	Kaczorowski	Wrocław	<i>O-16</i>
Przemysław	Kalicki	Warszawa	O-21, B-01
Radosław	Kamiński	Warszawa	<i>B-45, B-46</i>
Monika	Kapica	Częstochowa	B-88
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	A-06, B-01
Zbigniew	Kaszkur	Warszawa	
Zofia	Kaszowska	Kraków	<b>B-70</b>
Andrzej	Katrusiak	Poznań	A-48, A-59, B-65, B-73
Leszek	Kępiński	Wrocław	<i>B</i> -87
Ryszard	Kierzek	Poznań	<i>O-04</i>
Rusudan	Kikaleishvili	Warszawa	A-83, A-84
Agnieszka	Kiliszek	Poznań	O-04
Vasyl	Kinzhybalo	Wrocław	B-02
Jaromir	Kira	Gdańsk	<i>B-53</i>
Andrzej	Kita	Katowice	B-75, B-76
Marcin	Klepka	Warszawa	A-87
Ireneusz	Kocemba	Łódź	A-63
Andrzej	Kochel	Wrocław	A-12, A-34
Katarzyna	Koprek	Opole	A-09
Jerzy	Kossakowski	Warszawa	B-31
Zofia	Kosturkiewicz	Poznań	
Joanna	Kowalska	Kraków	B-86
Anna	Kozakiewicz	Toruń	B-12, B-13
Anna E.	Kozioł	Lublin	A-13, A-14, B-31, B-34
Janusz	Kozioł	Opole	A-08
Celina	Kozłowska	Poznań	
Jan	Krason	USA	<i>B</i> -78
Anna	Krawczuk- Pantula	Kraków	O-06
Henryk	Krawczyk	Łódź	<i>B-24</i>
Jacek	Krawczyk	Katowice	B-64
Marta S.	Krawczyk	Wrocław	B-03
Monika	Krawczyk	Wrocław	B-52
-------------	-------------	----------	--
Steffen	Kroth	Niemcy	<i>O-10</i>
Krzysztof	Królas	Kraków	W-1
Rafał	Kruszyński	Łódź	A-25, A-26, A-49, A-50, A-51, A-52, A-53, A-54, A-55, A-56, B-06, B-14, B-15, B-18, B-19
Р.	Krzeczyński	Warszawa	<i>B-48</i>
Karol	Krzymiński	Gdańsk	B-54, B-56, B-59
Szymon	Krzywda	Poznań	<i>O-05</i>
Włodzimierz	Krzyżosiak	Poznań	<i>O-04</i>
Ryszard	Kubiak	Wrocław	<i>B-37</i>
Maciej	Kubicki	Poznań	A-40, A-41, B-47
Damian	Kucharczyk	Wrocław	
Małgorzata	Kucharska	Wrocław	
J.	Kucytowski	Katowice	A-90
Р.	Kuczera	Kraków	B-83
Dagmara	Kulesza	Wrocław	B-82
<i>A</i> .	Kulik	Niemcy	A-86
Agnieszka	Kuna	Kraków	B-66
Paweł	Kurach	Warszawa	A-22
Teresa	Kurc	Wrocław	B-25
Michalina	Kurnatowska	Wrocław	<i>B</i> -87
Katarzyna	Kurpiewska	Kraków	A-03, B-11
Krzysztof	Kurzak	Opole	A-09
Joachim	Kusz	Katowice	A-23, A-24, A-45, A-46, A-47, A-82, B-15, B-18, B-19, B-61, B-62
Andrzej	Kutner	Warszawa	<i>B-04</i>
<i>A</i> .	Kwiatkowski	Warszawa	<i>B</i> -72
Anna	Kwiecień	Wrocław	A-15, B-58
Paulina	Kwintal	Łódź	A-64
Janusz	Leciejewicz	Warszawa	B-09, B-10
Karol	Lemański	Wrocław	B-89
Stefano	Leoni	Niemcy	A-81
Barbara	Leśniewska	Warszawa	A-16, A-60

Agnieszka	Lewińska	Wrocław	A-17
Bartlomiej	Lewinski	Łódź	A-49, A-50, A-51, A-52, A-53, A-54, A-55, A-56
Agnieszka	Lewińska	Wrocław	A-17
Krzysztof	Lewiński	Kraków	A-03, A-05, B-11
Janusz	Lipkowski	Warszawa	O-19
Barabara	Lipp-Symonowicz	Łódź	A-85
Tadeusz	Lis	Wrocław	B-02, B-03, B-21, B-52, B-57
Anna	Ljunggren	Szwecja	A-02
Joanna	Loch	Kraków	A-03, B-11
Katarzyna	Luberda-Durnaś	Kraków	B-91
Sergiusz	Luliński	Warszawa	A-22, B-45, B-46
Aleksandra	Łangowska	Gdańsk	B-54
Agnieszka	Łapczuk-Krygier	Gdańsk	A-28, A-30
Wiesław	Łasocha	Kraków	B-40, B-41, B-42, B-43, B-68, B-69, B-70, B-71, B-91
М.	Łaszcz	Warszawa	<b>B-4</b> 8
Paweł	Ławniczak	Poznań	A-35, A-36
Krystyna	Ławniczak- Jabłońska	Warszawa	A-87
Małgorzata	Łochyńska	Poznań	A-01
М.	Łoś	Kraków	B-91
Kazimierz	Łukaszewicz	Wrocław	O-01
В.	Machura	Katowice	B-05, B-06, B-14, B-15, B-16, B-17, B-18, B-19
Ewa	Maciążek	Katowice	B-75, B-74, B-76
Maura	Malińska	Warszawa	B-04
Paulina	Małecka	Poznań	B-65
Т. Р.	Maniecki	Łódź	A-62
Waldemar	Maniukiewicz	Łódź	A-65
Tomasz	Manszewski	Poznań	A-41
<i>O. V.</i>	Marchuk	Ukraina	A-79
Wojciech	Marynowski	Gdańsk	A-31
Dariusz	Matosiuk	Lublin	<i>B-01</i>
Nabila	Matoussi	Francja	A-16

Aleksandra	Matraszek	Wrocław	B-89
Jan	Maurin	Warszawa	O-23
Adam	Mazurek	Warszawa	<i>O-23</i>
Mirosław	Mączka	Wrocław	B-89
Mathias	Meyer	Wrocław	<i>O-11</i>
Carsten	Michaelsen	Niemcy	<i>O-10</i>
Anna	Michta	Katowice	B-61
Andrzej	Miecznikowski	Gdańsk	B-78
Witold	Mielcarek	Wrocław	B-80
Р.	Mierczyński	Łódź	A-62
Piotr	Milart	Kraków	A-38
Barbara	Mirosław	Lublin	A-13, A-14
Andrzej	Misiuk	Warszawa	A-90
Mariusz	Mojzych	Siedle	A-06
Anna	Mondry	Wrocław	<i>B</i> -77
Izabela	Mossakowska	Wrocław	A-43
<i>J</i> .	Mroziński	Wrocław	B-15, B-18, B-19
Jerzy	Mroziński	Katowice	<i>B</i> -76
Janusz	Mrzigod	Katowice	<i>B-75</i>
Dariusz	Mucha	Kraków	<i>B-41</i>
Tadeusz	Mydlarz	Wrocław	<i>B-75, B-76</i>
Iwona	Nawrot	Katowice	B-14, B-15, B-18
<i>R</i> .	Neder	Niemcy	A-82
К.	Nenkov	Wrocław	<i>O-16</i>
Paweł	Niedziałkowski	Gdańsk	B-53
Wojciech	Nitek	Kraków	B-39, B-40, B-41, B-42, B-71
Anna	Nowak	Wrocław	B-28, B-29
Maria	Nowak	Katowice	A-23, A-24, A-45, B-61, B-62, A-46
Krzysztof	Nowakowski	Poznań	A-70, A-71, A-73
J. L.	Nowiński	Warszawa	A-91
Andrzej	Okuniewski	Gdańsk	A-20
Andrzej	Olczak	Łódź	0-02, A-65, A-68, B-51
Joanna	Olejarz	Wrocław	A-39

Olejniczak	Poznań	A-59
Oleksyn	Kraków	B-39
Olszewska	Gdańsk	A-27
Olszewska	Lublin	B-34
Ossowski	Gdańsk	B-53
Oszajca	Kraków	B-42, B-43, B-70
Owczarzak	Poznań	A-40
Pacek	Katowice	A-89
Pakosińska-Parys	Warszawa	A-14
Paszkowicz	Warszawa	B-81
Paszkowski	Katowice	A-89
Paściak	Australia	A-81
Pawlaczyk	Łódź	A-61
Pawłowicz	Wrocław	A-38
Pazio	Warszawa	
Penc	Kraków	<i>O-16</i>
Pędras	Katowice	A-23
Piasecki	Katowice	A-88
Pieczka	Kraków	A-74
Pietraszko	Wrocław	A-37, A-35, A-78, A-81, B-23
Pietrzyk	Poznań	A-01
Pikies	Gdańsk	A-28, A-29, A-30, A-32
Piszora	Poznań	<i>B-81</i>
Piślewski	Poznań	A-37
Piwowarska	Gdańsk	A-18
Pladzyk	Gdańsk	A-27
Plutecka	Poznań	A-42
Podsiadło	Poznań	<i>B-65, B-73</i>
Podulka	Kraków	B-69
Pogorzelec-Glaser	Poznań	A-35, A-36, A-37
Polańska	Lublin	A-13
Polański	Łódź	A-76
Polit	Kraków	B-11
	OlejniczakOleksynOlszewskaOlszewskaOlszewskaOssowskiOszajcaOwczarzakPacekPakosińska-ParysPaszkowiczPaszkowiczPawłaczykPawłowiczParioPiasckaPiercPiaseckiPieraszkoPietraszkoPietraszkoPietraszkoPietraszkoPietraszkoPietraszkoPisjlewskiPisoraPisidewskaPiodajkaPioditaPolańska <trtr>PolańskaPola</trtr>	OlejniczakPoznańOleksynKrakówOlszewskaGdańskOlszewskaLublinOssowskiGdańskOszajcaKrakówPacekKatowicePakosińska-ParysWarszawaPaszkowiczKatowicePaszkowskiKatowicePawłaczykLódźPawłowiczWarszawaParsioKrakówParioKrakówPencKrakówPieczkaKatowicePieczkaKatowicePieczkaScatowicePietraszkoWrocławPietraszkoGdańskPisłewskiPoznańPisłewskiGdańskPisłewskiPoznańPisłewskiScatowicePiadzykPoznańPiodiłkaKrakówPiatoskaJoznańPiałasłPoznańPiekreskiJoznańPiałasłPoznańPiałasł <t< th=""></t<>

Tadeusz	Połoński	Gdańsk	A-19
Łukasz	Ponikiewski	Gdańsk	A-28, A-29
Krystyna	Prociów	Wrocław	B-80
Grzegorz	Próchniak	Wrocław	B-25, B-30
М.	Prujszczyk	Warszawa	A-90
Michał	Puchalski	Łódź	A-85
Mariola	Puszyńska- Tuszkanow	Wrocław	B-22
Roman	Puźniak	Warszawa	A-83, A-84
Alicja	Rafalska-Łasocha	Kraków	B-42, B-68, B-69, B-70, B-71
Wiktoria	Ratuszek	Kraków	B-86
Izabela	Redzynia	Łódź	O-03, A-02
Marc	Ribó	Hiszpania	A-03
Jacek	Rogowski	Łódź	A-63
Anna	Romaniuk	Poznań	A-69, A-72
Р.	Romanowski	Warszawa	A-86, A-90, B-72
Alexander D.	Roshal	Gdańsk	<i>B-07, B-08</i>
Andre	Rothkirch	Kraków	<i>B-70</i>
Urszula	Rychlewska	Poznań	A-42
J. M.	Rynkowski	Łódź	A-66
Wojciech	Rypniewski	Poznań	O-04
Janusz	Ryś	Kraków	<i>B</i> -79
Marzena	Rządkowska	Lublin	<i>B-01</i>
<i>J</i> .	Sadowski	Warszawa	<i>B</i> -72
A. C. Duque	Salazar	Kolumbia	A-66
Dieter	Schollemeyer	Niemcy	0-12
Tomasz	Seidler	Kraków	<i>O-18</i>
Ilia E.	Serdyuk	Ukraina	B-08
Janusz	Serwatowski	Warszawa	A-22, B-45, B-46
Miłosz	Siczek	Wrocław	A-57, A-58, B-03, B-57
Tomasz	Sierański	Łódź	A-49, A-50, A-51, A-52, A-53, A-54, A-55, A-56
Wiesława	Sikora	Kraków	B-66, B-67
Artur	Sikorski	Gdańsk	B-07, B-53, B-54, B-55, B-56

<i>R</i> .	Sitko	Katowice	<i>B-74</i>
Agata	Siwek	Lublin	A-33
Krzysztof	Skowerski	Toruń	<i>B-12</i>
Julia	Skumiel	Poznań	B-73
Piotr	Sobota	Wrocław	A-07
Justyna	Socha	Gdańsk	A-18
Pawel	Sowiński	Gdańsk	<i>B-08</i>
Katarzyna	Stadnicka	Kraków	<i>O-06, O-18, A-74, B-44, B-49</i>
Janusz.	Stangret	Gdańsk	A-31
Karolina	Stańczak	Wrocław	B-32
Wojciech	Starosta	Warszawa	B-09, B-10
Szymon	Stolarek	Warszawa	O-14
Piotr	Storoniak	Gdańsk	B-59
<i>O. M</i> .	Strok	Ukraina	A-78
Kazimierz	Stróż	Katowice	O-09
Marta	Struga	Warszawa	A-13, A-14, B-31, B-34
Radosław	Strzałka	Kraków	B-83
Marzena	Suder	Kraków	<i>B-44</i>
Kinga	Suwińska	Warszawa	A-16, A-60
Ludwik	Synoradzki	Warszawa	A-21
Elżbieta	Szacoń	Lublin	B-01
Monika	Szafarska	Częstochowa	B-85
Andrzej	Szczepaniak	Wrocław	<i>O-05</i>
Małgorzata	Szczesio	Łódź	O-02, B-51
Sławomir	Sztajnowski	Łódź	A-85
Marian	Szurgot	Łódź	A-76, A-77
Małgorzata I.	Szynkowska	Łódź	A-61
Andrzej	Szytuła	Kraków	O-16
Katarzyna	Ślepokura	Wrocław	B-38
Maciej	Śmiechowski	Gdańsk	A-31
А.	Świtlicka	Katowice	B-06, B-14, B-15, B-16, B-17, B-18, B-19
Agnieszka	Tafelska- Kaczmarek	Toruń	B-12

Koichi	Tanaka	Japonia	0-21
J.	Tobola	Kraków	<i>B</i> -67
Paweł E.	Tomaszewski	Wrocław	O-17, B-89, B-90
Łukasz	Tomorowicz	Gdańsk	A-29
Gerard	Torrent	Hiszpania	A-03
Kinga	Trzcińska	Warszawa	B-48
Bartosz	Trzewik	Kraków	O-18, B-49
Agata	Trzęsowska- Kruszyńska	Łódź	A-11, A-26
Damian	Trzybiński	Gdańsk	B-53, B-54, B-55, B-56
Ilona	Turowska-Tyrk	Wrocław	O-20, A-38, A-39
Aleksandra	Tyl	Katowice	B-62
Małgorzata	Tyszka-Czochara	Kraków	<i>B-44</i>
Zofia	Urbanczyk- Lipkowska	Warszawa	<i>O-21, B-01</i>
Zbigniew	Urbanek	Kraków	B-39
Józef	Utko	Wrocław	A-07
Veneta	Videnowa- Adrabińska	Wrocław	B-25, B-26, B-27, B-28, B-29, B-30
Maria	Vilanova	Hiszpania	A-03
Maria	Wandas		<i>B-21</i>
Joanna	Warycha	Wrocław	B-80
Irena	Wawrzycka- Gorczyca	Lublin	A-33
Michal	Wera	Gdańsk	B-07, B-08, B-53
Grzegorz	Wesela-Bauman	Warszawa	A-21, A-22
Marek	Weselski	Wrocław	A-58
Aneta	Wiatrowska	Wrocław	A-67
Barbara	Wicher	Poznań	B-20
Michał	Wierzbicki	Warszawa	A-21
<i>W</i> .	Wierzchowski	Warszawa	A-90
Jörg	Wiesmann		<i>O-10</i>
К.	Wieteska	Warszawa	A-90
Т.	Wilczyńska	Otwock-Świerk	A-91
Magdalena	Wilk	Wrocław	B-26, B-27, B-28

Marcus	Winter	Wielka Brytania	0-11
Andrzej	Wiśniewski	Warszawa	A-83, A-84
<i>R</i> .	Wiśniewski	Otwock-Świerk	A-91
Zbigniew	Wiśniewski	Otwock- Świerk	A-91
Małgorzata	Witkowska	Kraków	B-79
Agnieszka	Wojciechowska	Wrocław	A-12, B-50
Jakub	Wojciechowski	Łódź	<i>B-24</i>
Т.	Wojciechowski	Warszawa	<i>B</i> -72
М.	Wojtas	Wrocław	<i>B-23</i>
Andrzej	Wojtczak	Toruń	B-13
Krystyna	Wokulska	Katowice	A-89
Zygmunt	Wokulski	Katowice	A-88
Wojciech M.	Wolf	Łódź	B-24
Mariusz	Wolff	Katowice	B-05, B-06, B-17
Bartosz	Woliński	Warszawa	A-21
Janusz	Wolny	Kraków	B-83, B-84
Anna	Wolska	Warszawa	A-87
Tomasz	Wolski	Otwock-Świerk	<i>B-63</i>
Marek	Wołcyrz	Wrocław	A-81, B-60
Krzysztof	Woźniak	Warszawa	O-07, A-21, A-22, B-04, B-45, B-46
Artur	Woźny	Siedlce	A-06
Grażyna	Wójcik	Wrocław	B-60
Marcin	Wójtowicz	Wrocław	A-44
Thomas	Wróblewski	Kraków	B-70
Waldemar	Wysocki	Siedlce	B-01
Masashi	Yokoyama	Japonia	<i>O-21</i>
Beata	Zadykowicz	Gdańsk	B-54, B-59
Dariusz	Zając	Kraków	<i>B-70</i>
Paweł	Zajdel	Katowice	B-74, B-75, B-76
Jacek	Zaleski	Opole	A-08
Lucjan	Zaprutko	Poznań	B-33

Bartosz	Zarychta	Opole	A-08
D.	Zasada	Warszawa	A-91
Teodor	Zawadowski	Warszawa	A-14
В.	Zawisza	Katowice	<i>B-74</i>
Sylwia	Zelek	Kraków	A-74
Jerzy	Zieliński	Warszawa	
J.	Zoń	Wrocław	B-27
М.	Zubko	Katowice	A-82
Eugeniusz	Zych	Wrocław	A-44, A-67, A-80, B-35, B-82

# SuperNova

Highest quality & reliability protein system

High intensity Cu micro-source

165mm Titan CCD





### PX Scanner

for protein

Unique in-situ X-ray diffraction & optical system

X-ray crystals in the multi-well plate

Agilent Technologies – formerly Oxford Diffraction – continues to bring you the foremost in quality, reliability and flexibility for both chemical and biological crystallography.

www.oxford-diffraction.com sales@oxford-diffraction.com Tel: +44 (0)1865 291600



# SuperNova for small molecule

Fastest, most intense dual wavelength system

Hi-flux Mo and Cu micro-sources

High sensitivity Eos or large area Atlas CCD

#### Gemini A Ultra for small molecule

World's most popular dual wavelength system

Enhance and Enhance Ultra X-ray sources

135mm Atlas CCD





Agilent Technologies



### SMART X2S – Your molecular structure at the touch of a button

- Crystal-in, Structure-out automation
- Answers your structural chemical questions unambiguously
- Perfectly complements MS, NMR, FT-IR and Raman

#### www.bruker-axs.de/smart\_x2s.html

SC-XRD

think forward





### **X8 PROTEUM**

#### Your Personal Beamline

۲

- High-throughput screening and SAD-phasing quality data in an uncompromised package
- Compact goniometer-mounted source ensures highest beam stability and most reliable alignment
- PLATINUM<sup>135</sup> CCD detector with large dynamic range and high sensitivity
- Kappa goniometer for easy sample handling
- Powerful, easy-to-use PROTEUM2 software

www.bruker-axs.de/x8\_proteum.html

think forward

SC-XRD



### Incoatec Microfocus Source IµS high brilliance - small spot - air cooled - 3 years warranty



The Incoatec Microfocus Source I $\mu$ S contains a 30 W microfocus sealed tube with high brilliance and a high-performance 2D focussing or collimating Quazar multilayer mirror, the newest type of Montel mirror. It gives you a performance exceeding that of traditional 5.4 kW rotating anode sources, with the ease of handling of sealed tube systems. It is available for Cu and Mo radiation. The I $\mu$ S offers numerous other benefits: it does not require water cooling, has no moving parts, has a very long lifetime without maintenance, is extremely stable, is easy to replace, and has low cost of ownership comparable to common sealed tubes. It comes with a generator unit which easily fits into a 19 inch rack, and can be delivered with a collimator system and accessories such as alignment motors or beam analyzer tools. The complete system is radiation safe and vacuum tested.

The compact design makes the  $\mu$ S an attractive component for many academic and industrial research organizations to upgrade their existing X-ray analytical instruments to cutting-edge performance.



All configurations and specifications are subject to change without notice. Order No IDO-F22-006A.  $\otimes$  2010 incoatec GmbH. Printed in Germany.

www.incoatec.de • info@incoatec.de

# \_\_\_\_\_ notatki \_\_\_\_\_

# \_\_\_\_\_ notatki \_\_\_\_\_

# \_\_\_\_\_ notatki \_\_\_\_\_

