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

53 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting

IV Sesja Naukowa i Warsztaty PTK

Wrocław, 30 VI - 2 VII 2011



De Niue Sexangula.



Cum Priuilegio S. Cxf. Maieft. ad an FRANCOFVRTI AD MOE

apud Godefridum Tampach.

Anno M. DC. XI.

53 Konwersatorium Krystalograficzne

Sesja Naukowa i Warsztaty PTK Wrocław, 30 VI – 2 VII 2011 r.

> Program Streszczenia komunikatów Lista uczestników i autorów prac

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

Główny sponsor:

Agilent Technologies (www.agilent.com)

Organizatorzy:

Komitet Krystalografii PAN (komkryst.int.pan.wroc.pl) Polskie Towarzystwo Krystalograficzne (http://xraycalc.ichf.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 Sesji Naukowej i Warsztatów PTK: Janusz Lipkowski, Zbigniew Kaszkur

Redakcja: Marek Wołcyrz

Wydawca: Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

ISBN 978-83-906218-4-5

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

Komitety Organizacyjne 53 Konwersatorium Krystalograficznego oraz Sesji Naukowej i Warsztatów PTK dziękują wszystkim uczestnikom za udział w konferencji. Życzymy owocnych obrad i miłego pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

Na okładce: 1. Johannes Kepler (1571- 1630). Obraz nieznanego autora praskiego ze zbiorów Muzeum Obserwatorium Astronomicznego klasztoru Benedyktynów w Kremsmünster (Górna Austria) - http://www.stift-kremsmuenster.at. 2. Strona tytułowa *"Strena seu de nive sexangula"*, Frankfurt nad Menem, 1611. Reprodukcja egzemplarza ze zbiorów Uniwersytetu Stanu Oklahoma – http://ouhos.org.

PROGRAM KONWERSATORIUM, SESJI NAUKOWEJ I WARSZTATÓW PTK

Czwartek, 30 czerwca 2011 r.

9:00 - 9:10	OTWARCIE KONWERSATORIUM	
9:10 – 9:35	<u>Zofia Kosturkiewicz</u> Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań "Johannes Kepler i początki krystalografii"	R-1
9:35 – 10:00	<u>Mariusz Jaskólski</u> , Maciej Kaźmierczyk, Mirek Gilski, Szymon Krzywda, Helena Zabrańska, Iva Pichova, Firas Khatib, Frank DiMaio, David Baker, Seth Cooper, Zoran Popovic, Foldit Contenders Group* Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań; Center of Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, PAS, Poznań; Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, AS of the Czech Rep., Prague; Department of Biochemistry, University of Washington, Seattle, USA; Department of Computer Science and Engineering, University of Washington, Seattle, USA; *Worldwide "Crystal structure of monomeric retroviral protease solved by massive 'citizen science' effort"	R-2
10:00 – 10:25	<u>Grzegorz Bujacz</u> , Agnieszka Pietrzyk, Anna Bujacz, Mariusz Jaskólski Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka; Centrum Badań Biokrystalograficz- nych, Instytut Chemii Bioorganicznej, PAN, Poznań "Badania strukturalne białek z hemolimfy jedwabnika morwowego"	R-3
10:25 – 10:45	<u>Marta Orlikowska</u> , Elżbieta Jankowska, Izabela Behrendt, Dominika Borek, Robert Kołodziejczyk, Zbyszek Otwinowski, Mariusz Jaskólski, Piotr Skowron, Aneta Szymańska Katedra Chemii Medycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański; Department of Biochemistry, UT Southwestern Medical Center, Dallas, USA; Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Poznań; Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań; Pracownia Biotechnologii Molekularnej Środowiska, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański "Wpływ reszty waliny w pozycji 57 na proces dimeryzacji ludzkiej cystatyny C"	R-4
10:45 – 11:10	Katarzyna Banaszak, Wojciech Rypniewski Zespół Struktury i Funkcji Biomolekuł, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań "Struktura, ewolucja oraz kontrola fosfofruktokinazy eukariotycznej"	R-5
11:10 – 11:40	PRZERWA	
11:40 – 12:10	<u>Jerzy Warczewski</u> , Paweł Gusin, Daniel Wojcieszyk Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice "Spin glass state and other magnetic structures with their symmetry groups in terms of the fibre bundle approach"	R-6

12:10 – 12:35	Paweł Kuczera, <u>Janusz Wolny</u> , Walter Steurer Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH, Kraków; Laboratory of Crystallography, ETH Zurich, Switzerland "The structure of decagonal Al-Ni-Co quasicrystal – superstructure type I "	R-7
12:35 – 13:00	<u>Wiesława Sikora</u> , R. Caputo, A. Tekin, A. Kuna, A. Kupczak Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH, Kraków; Department of Chemistry and Applied Biosciences, Zurich, Switzerland; Informatics Institute, Istanbul Technical University, Istanbul, Turkey "Relacje symetrii i stabilność faz borowodorku magnezu Mg(BH4) ²	R-8
13:00 – 13:25	<u>Henryk Drozdowski</u> Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań "Determination of the geometrical structure of free molecules"	R-9
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:30	<u>Marcus J. Winter</u> Agilent Technologies UK Ltd., Yarnton, UK "Advances in X-ray crystallography"	R-10
15:30 – 16:00	<u>Andrzej Węsek</u> Testchem, Pszów "High brilliance rotating anode dual-wavelength X-ray tube from Rigaku"	R-11
16:00 – 16:30	Szmon Stolarek PANalytical B.V. Oddział w Polsce, Warszawa "2D microdiffraction using PIXcel^{3D}"	R-12
16:30 – 16:50	<u>Katarzyna N. Jarzembska</u> , Radosław Kamiński, Katarzyna Ślepokura, Krzysztof Woźniak Department of Chemistry, University of Warsaw; Department of Chemistry, University of Wrocław "Multi-temperature charge density studies of uridine 5'-monophosphate potassium salt K(UMP)"	R-13
16:50 – 17:05	<u>Maura Malińska</u> , Jacek Nowacki, Andrzej Kapturkiewicz, Krzysztof Woźniak Department of Chemistry, University of Warsaw "On differences in electron density of phenoxazine and phenothiazine derivatives"	R-14
17:05 – 17:25	<u>Adam Truchlewski</u> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka "Struktura 1-N-arylopiperazyn na podstawie bazy CSD "	R-15
17:30 – 19:30	SESJA PLAKATOWA – A	

19:30 – 21:30 SPOTKANIE TOWARZYSKIE – ZAPRASZA AGILENT TECHNOLOGIES

Piątek, 1 lipca 2011 r.

9:00 – 9:25	Małgorzata Szczesio, Andrzej Olczak, <u>Marek Główka</u> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka "Geometria linkera w kryształach arylopiperazynowych ligandów receptora 5-HT _{1A} "	R-16
9:25 – 9:40	<u>Marcin Kubsik,</u> Katarzyna Jarzembska, Paulina Dominiak Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski "Wpływ podstawienia pochodnych uracylu na właściwości sieci krystalicznej"	R-17
9:40 – 10:05	<u>Andrzej Olczak</u> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka "Statystyczne rozkłady różnic Bijvoeta. Krytyczna ocena teorii Shmueliego-Flacka"	R-18
10:05 – 10:25	<u>Maciej Zubko</u> , Joachim Kusz, Reinhard Neder, Philip Gütlich Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice; Institute of Condensed Matter Physics, University of Erlangen-Nürnberg, Germany; Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University, Mainz, Germany "Symulacje rozpraszania dyfuzyjnego na przykładzie związków kompleksowych Fe(II) oraz związków z falą gęstości ładunkowej"	R-19
10:25 – 10:45	<u>Kazimierz Stróż</u> Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice "Symetria ortogonalnie deformowanych sieci"	R-20
10:45 – 11:05	<u>Marek Stankiewicz</u> <i>SOLARIS</i> – Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków "SOLARIS – Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego"	R-21
11:05 – 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 – 15:10	WRĘCZENIE NAGRÓD PRZEWODNICZĄCEGO KOMITETU KRYSTALOGRAFII PAN ZA NAJLEPSZE PREZENTACJE PLAKATOWE ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM	
15:10 – 15:40	WALNE ZEBRANIE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO	

15:40 – 16:00 PRZERWA

	IV SESJA NAUKOWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO "NANOKRYSTALOGRAFIA. METODY KRYSTALOGRAFII W BADANIACH STRUKTURY NANOKRYSZTAŁÓW"	
16:00 – 16:05	<u>Zbigniew Kaszkur</u> Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa "Wprowadzenie "	
16:05 – 16:30	<u>Leszek Kępiński</u> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Mikroskopia elektronowa nanokryształów"	S-1
16:30 – 16:55	<u>Roman Pielaszek</u> Pielaszek Research, Warszawa " Dyfrakcja nanoproszkowa – sugestie teorii"	S-2
16:55 – 17:20	<u>Ewa Grzanka</u> Instytut Wysokich Ciśnień PAN, Warszawa "Struktura nanokryształów - granice poznania metodami dyfrakcyjnymi"	S-3
17:20 – 17:40	PRZERWA	
17:40 – 18:05	<u>Zbigniew Kaszkur</u> Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa "Dyfrakcja nanoproszkowa – stosowalność metod polikrystalicznych. Metoda badania zmian struktury nanokryształów pod wpływem środowiska"	S-4
18:05 – 18:30	Paweł Tomaszewski Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Czy można (dobrze) zmierzyć wielkość krystalitów?"	S-5
18:30 – 18:55	<u>Jerzy Pełka</u> Instytut Fizyki PAN, Warszawa "Rentgenowskie koherentne obrazowanie dyfrakcyjne, czyli dlaczego Europa buduje XFEL wart miliard euro"	S-6
18:55	ZAKOŃCZENIE SESJI	

Sobota, 2 lipca 2011 r.

WARSZTATY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO "NIEUPORZĄDKOWANIA W CIAŁACH KRYSTALICZNYCH"

CZĘŚĆ I

9:00 - 9:45	<u>Jarosław Chojnacki</u> Wydział Chemii, Politechnika Gdańska "Modelowanie nieuporządkowania w pozycjach ogólnych i szczególnych struktur molekularnych"	W-1
9:45 – 10:30	<u>Jarosław Chojnacki</u> Wydział Chemii, Politechnika Gdańska "Zastosowanie programu SQUEEZE do opisu struktur zawierających skrajnie nieuporządkowany rozpuszczalnik"	W-2
10:30 – 10:45	Mariusz Jaskólski Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań; Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, PAS, Poznań "Treatment of disorder in PDB file"	W-3
10:45 – 11:15	PRZERWA CZ ĘŚĆ I I	
11:15 – 12:00	<u>Adam Pietraszko</u> Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Zjawiska nieuporządkowania prowadzące do powstawania nadstruktur i modulacji – krótki wstęp dla początkujących"	W-4
12:00 - 12:45	Anna G a gor, Radosław Czopnik, Ryszard Jakubas, Adam Pietraszko	W-5

 12:00 – 12:45 <u>Anna Gagor</u>, Radosław Czopnik, Ryszard Jakubas, Adam Pietraszko W-5 Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław; Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski "Od nadstruktury do modulacji – przykład udokładnienia struktury zmodulowanej przy pomocy programu Jana2006"

13:00 - 14:00 OBIAD



1611 – 2011

400 rocznica wydania *Strena seu de nive sexangula* – *Noworocznego podarku czyli o sześciokątnych płatkach śniegu* Johannesa Keplera (1571- 1630), pracy uważanej za pierwszą publikację krystalograficzną w historii nauki.

Dzięki uprzejmości Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego drukujemy fragmenty rozprawy Keplera w przekładzie Doroty Sutkowskiej.

NOWOROCZNY PODAREK ALBO O SZEŚCIOKĄTNYCH PŁATKACH ŚNIEGU (FRAGMENTY)

Johannes Kepler

Matematyk Cesarski, Praga

[...] Ponieważ zawsze, kiedy zaczyna padać śnieg, jego pierwsze elementy mają kształt sześcioramiennej gwiazdy, musi wiązać się z tym określona przyczyna. Jeśli bowiem dzieje się tak przez przypadek, dlaczego nie pojawiają się chociażby pięcioczy siedmioramienne kształty, dlaczego ciągle sześcioramienne? Oczywiście, dopóki pozostają rozdzielone i nie zmieszają się i nie skupią za sprawą najróżniejszych bodźców.

Kiedy niedawno rozmawiałem o tym z pewnym człowiekiem, najpierw zgodziliśmy się, że przyczyny nie należy szukać w materii, lecz w czynniku sprawczym. Albowiem materią śniegu jest para: gdy powstaje ona z Ziemi, unoszona swoim ciepłem, pozostaje ciągła i niemal płynna, więc nie występuje jako pojedyncze gwiazdki tego rodzaju.

Mógłbyś zapytać, skąd o tym wiem. Przecież gdyby nawet tak było, nie dałoby się tego zaobserwować, ponieważ para jest przezroczysta. Odpowiadam: para powstaje przez rozpuszczenie podziemnej wilgoci, co wynika stąd, że jest lekka i unosi się do góry. W rozpuszczaniu zaś nie ma miejsca na kształty. To ma kształt samo z siebie, co samo przez się jest ograniczone, gdyż granice określają kształt. Para, powstając z rozpuszczenia, jest rodzajem wilgoci i płynie, czyli nie jest sama przez się ograniczona, nie zachowuje zatem żadnego kształtu, dopóki nie skupi się w śnieg albo kroplę wody. Skoro uznaliśmy, że przyczyna nadanego sześciokątnego kształtu zależy od czynnika sprawczego, pozostała do rozstrzygnięcia kwestia, czym jest ten czynnik sprawczy i jak działa. Czy jako forma przyrodzona, czy jako przyczyna sprawcza z zewnątrz? Czy z konieczności materii tworzy kształt sześciokątny, czy ze swojej natury, dla której wrodzone są pierwotny wzór piękna zawarty w sześciokącie albo znajomość celu, do którego ten kształt prowadzi?

Aby znaleźć jasne odpowiedzi na te pytania, posłużmy się przykładami znanymi, lecz opisanymi w sposób geometryczny. Ta wycieczka wniesie bardzo wiele do naszego zagadnienia.

[...] Rodzi się pytanie dotyczące tych dwóch przykładów: co jest sprawcą kształtu romboidalnego w plastrze pszczelim i w ziarnach granatu? Przyczyną nie może być materia. Pszczoły nie znajdują bowiem nigdzie gotowych romboidalnych listków, które mogłyby zebrać i połączyć, budując swoje domki. Jest też mało prawdopodobne, by jedynie w jabłkach granatu ziarna samodzielnie wyrastały w kąty, podczas gdy we wszystkich innych owocach – o ile nic im nie przeszkodzi – stają się okrągłe, kiedy dostarczana wilgoć wypełnia i wybrzusza elastyczne skórki, tak że nabrzmiewają i pęcznieją, na ile tylko się da.

W ziarnie granatu przyczyna kształtu znajduje się więc w duszy rośliny, która powoduje wzrost jabłka. Nie jest to jednak ścisła przyczyna kształtu, gdyż nie nadaje go owocowi dzięki właściwości formalnej, lecz wspierana przez konieczność materialną.

Chociaż bowiem na początku ziarna, zanim nie urosną, mają kształt okrągły dopóty, dopóki wystarcza im przestrzeni wewnatrz skórki, gdy skórka twardnieje i ziarna ciągle rosna, następuje ich stłoczenie i ściśniecie, tak jak w przypadku ziaren grochu wewnątrz ich podłużnych łódeczek. Ziarna grochu nie mają jednak dokąd ustąpić, są bowiem umieszczone w rzędzie w swoich podłużnych strączkach, a zatem ściśnięte tylko z dwóch stron. Natomiast każde okragłe ziarno w jabłkach granatu, otrzymawszy od początku więcej swobody w przestrzeni, łatwo się wślizguje między trzy inne ziarna nabrzmiewające w przeciwległym rzędzie. Pomaga im w tym ich okrągły kształt. Z tej strony, z której ziarna są naciskane, soki wycofują się i przemieszczają ku pustym przestrzeniom. Gdybyśmy zamkneli w okrągłym naczyniu pewną liczbę takich samych okragłych kulek z miękkiej materii i zaczęli z każdej strony ściskać naczynie spiżowymi pierścieniami, bardzo wiele kulek uzyskałoby kształt romboidalny, zwłaszcza gdybyśmy wcześniej, potrząsając starannie naczyniem, pozwolili im swobodnie się toczyć i zajmować ciaśniejsze miejsca. Jeśli bowiem mamy kulki ułożone pod katem prostym tak, że nie moga się przemieszczać, ściskając je, uzyskamy sześciany. Ogólnie, takie same kulki zebrane w jakimś naczyniu mogą ułożyć się względem siebie na dwa sposoby, według dwóch sposobów uporządkowania ich na płaszczyźnie.

Gdybyś jednakowe kulki błądzące po tej samej płaszczyźnie poziomej skupił ciasno, tak że wzajemnie by się dotykały, zejdą się albo we wzór trójkątny, albo czwo-rokątny. W pierwszym przypadku jedna kulka jest otoczona przez sześć innych, w drugim – przez cztery; w obu uszeregowaniach zasada stykania się wszystkich kulek pozostaje taka sama, z wyjątkiem skrajnych. Przy wzorze pięciokątnym nie można za-chować jednorodności układu kulek, sześciokąt rozkłada się na trójkąty, więc istnieją tylko dwa wymienione sposoby.



Jeśli teraz przeszedłbyś do jak najściślejszej struktury brył i ułożył warstwy na warstwach uprzednio połączonych na płaszczyźnie, otrzymasz wzór albo czworokątny (A), albo trójkątny (B). W przypadku czworokątów albo kulki wyższego rzędu będą stały nad kulkami niższego rzędu, albo kulki wyższego rzędu będą siedziały między czterema niższego rzędu. Przy pierwszym sposobie każda kulka styka się z czterema kulkami stojącymi wokół niej na tej samej płaszczyźnie; poza tym jedna kulka znajduje się ponad nią i jedna poniżej niej, więc razem otacza ją sześć kulek. Będzie to porządek sześcienny i po ściśnięciu powstaną sześciany, lecz nie jest to najgęstsze ułożenie. Przy drugim sposobie każda kulka styka się nie tylko z czterema stojącymi wokół niej na tej samej płaszczyźnie, lecz także z czterema poniżej niej i czterema powyżej, a więc w sumie będzie otoczona dwunastoma kulkami i w wyniku ściśnięcia kulki z okrągłych staną się romboidalne. Porządek ten będzie bardziej przypominał ośmiościan lub piramide. Uzyskamy najgestsze ułożenie: w żadnym innym układzie nie da się wepchnać więcej kulek do jednego naczynia. Jeśli z kolei warstwy zbudowane na płaszczyźnie byłyby trójkątne, to w ułożeniu w przestrzeni albo kulki wyższego rzędu stoją nad kulkami niższego rzędu (to połączenie znów jest luźne), albo kulki wyższego rzędu siedzą między trzema kulkami niższego rzędu. Przy pierwszym sposobie każda kulka styka się z sześcioma stojącymi wokół niej na tej samej płaszczyźnie; poza tym jedna kulka znajduje się powyżej niej i jedna poniżej, czyli razem otacza ją osiem kulek. Porządek ten będzie przypominał graniastosłup i po ściśnięciu z kulek powstaną kolumny o sześciu bokach czworokątnych i dwóch podstawach sześciokątnych. Przy drugim sposobie nastapi to samo, co wcześniej przy drugim układzie dla wzoru czworokatnego. Niech B będzie grupą trzech złączonych kulek. Połóż na niej kulkę A – jako wierzchołek. Rozpatrzmy także inne grupy kulek: sześciu C, dziesięciu D i piętnastu E. Kładź zawsze weższa na szerszej, tak by powstał kształt piramidy. Jeśli nawet w wyniku tego ułożenia każda kulka z wyższego rzędu spoczęła między trzema kulkami z niższego rzędu, to gdy odwrócisz figurę tak, że nie wierzchołek, lecz cały bok piramidy znajdzie się u góry, zawsze ilekroć wyłuskasz jedną kulkę z góry, poniżej będą stać cztery w porządku kwadratu. l podobnie jak przedtem jedna kulka będzie się stykać z dwunastoma innymi, mianowicie z sześcioma stojącymi wokół niej na tej samej płaszczyźnie, trzema powyżej i trzema poniżej. Tak więc w najgęstszym ułożeniu w przestrzeni nie może istnieć wzór trójkątny bez czworokątnego i odwrotnie. Wynika stąd, że ziarna w jabłku granatu zostają ściśnięte w kształt ciała romboidalnego z powodu materialnej konieczności współdziałającej z regułami wzrostu owoców. Okrągłe ziarna leżące naprzeciwko siebie nie opierają się zawzięcie ziarnom nacierającym twarzą w twarz, lecz odepchnięte, wycofują się w przestrzenie znajdujące się między trzema lub czterema innymi ziarnami z naprzeciwka.

[...] Dlaczego kształt sześciokątny? Czy dlatego, że z figur regularnych ta jako pierwsza jest naprawdę płaska i nie łączy się sama ze sobą, by utworzyć bryłę? Albowiem to trójkąt, czworokąt i pięciokąt tworzą bryły. Czy dlatego, że sześciokąt pokrywa płaszczyznę, nie pozostawiając wolnych przestrzeni? Ale to samo czynią trójkąt i czworokąt. Czy dlatego, że z figur, które pokrywają płaszczyznę, nie pozostawiając wolnych przestrzeni, ta jest najbliższa okręgowi? A może to kwestia różnicy między zdolnością kształtującą to, co bezpłodne, czyli trójkąty lub sześciokąty, i drugą, która kształtuje to, co płodne – pięciokąty? Czy wreszcie sama natura owej zdolności kształtującej w najtajniejszej głębi swej istoty nie uczestniczy w sześciokątności?

Z pięciu przytoczonych przyczyn pierwsza, druga i trzecia odwołują się do tego, że zdolność kształtująca podejmuje plan stosownie do rzeczy zrodzonej i ustawia szyk tak, jak pozwala pole walki. Ponieważ walka gorącej pary i zimnego powietrza odbywa się na płaszczyźnie, a nie w głębi ciała, zdolność kształtująca wybiera kształt, który jest kształtem płaszczyzn, nie zaś ciał. Wobec tego w przypadku drugiej i trzeciej przyczyny miałaby także wzgląd na konieczność materialną. Pierwsza przyczyna jako jedyna pokłada ufność we właściwości sześciokąta, zwracając uwagę na piękną zgodność tego kształtu i tej bitwy. Bitwa toczy się na płaszczyźnie, więc z konieczności figura jest płaska, ale niekoniecznie taka, która nie łączy się sama ze sobą, by utworzyć ciało, lecz z tego tylko powodu taka, ponieważ podobnie jak ciałom fizycznym odpowiadają figury,

Kepler / "Noworoczny podarek..." 1611 - 2011

które obejmują bryłę, tak płaszczyznom odpowiadają figury, które bryły nie obejmują. Widać w tym piękno kształtu, a nie konieczność materialną.

Jeśli chodzi o drugą i trzecią przyczynę, to należy powiedzieć, że sześciokątny kształt jest wybierany przez zdolność kształtującą także z konieczności materialnej: żeby nie pozostawało puste miejsce i żeby łatwiej mogło odbywać się gromadzenie pary do tworzenia śniegu.

Gromadzenie takie zachodziłoby najłatwiej w okręgu, ale ponieważ okręgi pozostawiają puste przestrzenie, więc wybierana jest figura podobna do okręgu. Jednakże przeciw tej przyczynie już wcześniej został podniesiony argument nierównej wielkości gwiazdek. Niektóre z nich są bardzo malutkie, o promieniach bardzo cienkich i prostych, bez kosmyków. Wynika stąd, że nie jakaś wielka powierzchnia pary skupia się jednocześnie w śnieg, lecz oddzielne, malutkie powierzchnie nierównej wielkości, kolejno po sobie. Nie ma więc znaczenia wzgląd na unikanie pustych miejsc, który jest ważny tylko w przypadku podziału całej powierzchni na równe sześciany. Z tego powodu druga i trzecia przyczyna zostaną wykluczone, chyba że można je sprowadzić do pierwszej. Otóż zdolność kształtująca wybierałaby sześciokąt, nie zmuszona żadną koniecznością materii ani przestrzeni, lecz jedynie zachęcona tą możliwością, ponieważ sześcian gdzie indziej tworzy płaszczyznę bez pustych miejsc i jest (z tych figur, które są odpowiednie) najbardziej podobny do okręgu.

Czwartej przyczyny nie można pozostawić bez dowodów. Albowiem białe lilie mają trzy lub sześć płatków, a przecież nie są bezpłodne; podobnie liczne kielichy kwiatów, przeważnie dziko rosnących. Chyba że różnica polega na tym, iż owoc pod kwiatem pięciokątnym rodzi się soczysty, jak w przypadku jabłek i gruszek, albo mięsisty, jak u róży i ogórków, z nasionami ukrytymi wewnątrz soczystej tkanki lub miąższu. Natomiast pod kwiatem sześciokątnym nic się nie rodzi, tylko nasienie w suchym woreczku, a owoc tkwi właściwie w kwiecie. A może różnica sprowadza się do tego, że sześciokątny kwiat nie występuje u drzew i krzewów, lecz u jarzyn, i to najczęściej bulwiastych? Niech ktoś inny zbada soki, by się przekonać, czy istnieją między nimi różnice związane z kształtem kwiatów.

Kwestia nie została tutaj wyczerpująco omówiona; wystarczy, że przypomniałem innym o tej czwartej przyczynie.

Na rzecz piątej przyczyny świadczą inne wytwory tej zdolności kształtującej; na przykład wszystkie kryształy są sześciokątne, podczas gdy diamenty ośmiokątne zdarzają się bardzo rzadko. Niemniej zdolność kształtująca Ziemi ma niejedną ulubioną figurę, świadoma całej geometrii i w niej wyćwiczona. Widziałem bowiem w Dreźnie, w budynku królewskiego pałacu, zwanym Stajnią, brązową tablicę wykładaną srebrem, z której wykwitał dwunastościan wielkości małego orzecha laskowego, wystający do połowy. Na rycinie przedstawiającej ciepłe źródła w Boll pokazano też wśród kopalin przednią część dwunastościanu. A zatem jest prawdopodobne, że zdolność kształtująca zmienia się stosownie do rodzaju płynu. W siarczanach częsty jest kształt sześcienny romboidalny, soda ma swój własny kształt. Niech więc powiedzą chemicy, czy w śniegu jest nieco soli i jakiego rodzaju oraz jaki kształt przybiera ona gdzie indziej. Ja bowiem, zapukawszy do drzwi chemii, skoro tylko ujrzałem, ile pozostało do powiedzenia, aby można było odgadnąć przyczynę, wolę usłyszeć, co myślisz o tym ty, który jesteś człowiekiem największych zdolności, niż trudzić cię dalszymi rozważaniami.

Przedruk za zgodą wydawcy z: Johannes Kepler, *Noworoczny podarek albo o sześciokatnych płatkach śniegu*, przekład Dorota Sutkowska, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, 2006.

REFERATY PLENARNE ORAL SESSIONS

JOHANNES KEPLER I POCZĄTKI KRYSTALOGRAFII

Zofia Kosturkiewicz

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań

Johannes Kepler, urodzony w 1571 roku, uważany jest za czołowa postać rewolucji naukowej XVII wieku. Od wczesnego dzieciństwa wykazywał zdolności matematyczne, w wieku 18 lat rozpoczał studia "sztuk wyzwolonych" to jest matematyki i astronomii na uniwersytecie w Tybindze. Po uzyskaniu bakalariatu studiował teologię, ale przed jej ukończeniem podjął pracę nauczyciela matematyki w ewangelickim seminarium w Grazu. Tam, w wieku 26 lat opublikował swa pierwsza pracę "Mysterium Cosmographicum". Kolejne lata życia spędził w Pradze, Linzu, Ulm i Żaganiu. Zmarł w Ratyzbonie w 1630 roku. Jest autorem 15 dzieł dotyczacych astronomii, geometrii, optyki, a także pierwszej powieści "science fiction" opisującej świat widziany z księżyca. Najbardziej znane są jego trzy prawa ruchu planet. Stwierdził, że planety krążą po elipsach, w których jednym z ognisk znajduje się Słońce i opisał ich szybkości w zależności od odległości od Słońca. Nie było jeszcze znane pojęcie grawitacji. W pierwszych pracach pisze Kepler o duchu Słońca przyciągającym planety, potem o jego sile i o magnetyzmie. W swych pracach wprowadza rozważania teologiczne i Boga jako twórcę praw, które człowiek jest w stanie poznać rozumem. Jednak doznał wielu kłopotów ze strony władz kościelnych. Został eksmitowany z katolickiej Bawarii jako luteranin, następnie usunięty z kościoła ewangelickiego za twierdzenia naukowe niezgodne z Biblią i wreszcie jego "Astronomia Nova" znalazła się na indeksie ksiąg zakazanych przez Watykan.

W 1611 roku w Pradze napisał Kepler niewielką książeczkę "*Strena seu de Nive Sexangula*" [1] - jako prezent noworoczny dla przyjaciela, barona Wackhera. Jest to jedyna jego praca zajmująca się mikrokosmosem, traktująca o sześciokątnej symetrii śnieżynek. Wprowadza pogląd o atomistycznej budowie materii i opisuje, mówiąc dzisiejszym językiem, zwarte heksagonalne ułożenie kul stycznych o liczbie koordynacyjnej 12 w sposób, w jaki dziś opisujemy na przykład strukturę magnezu. To, że śnieżynki są płaskie tłumaczy w ten sposób, że powstają one na granicy powierzchni chmury pary wodnej i powierzchni warstwy zimnego powietrza. Oprócz tego, że jest to pierwsza praca tłumacząca powstawanie kryształów, ich budowę i symetrię oraz wprowadzająca do dziś ważne pojęcia, stanowi błyskotliwe dzieło warte przeczytania ze względu na wartości intelektualne i literackie.

Literatura

- [1] Johannes Kepler, *Noworoczny podarek albo o sześciokątnych płatkach śniegu*, przełożyła Dorota Sutkowska, Wydawnictwo Uniwersytetu Warszawskiego, 2006.
- [2] http://pl.wikipedia.org/wiki/Johannes_Kepler

CRYSTAL STRUCTURE OF MONOMERIC RETROVIRAL PROTEASE SOLVED BY MASSIVE 'CITIZEN SCIENCE' EFFORT

Mariusz Jaskólski,^{1,2} Maciej Kazmierczyk,¹ Mirek Gilski,^{1,2} Szymon Krzywda,¹ Helena Zabranska,³ Iva Pichova,³ Firas Khatib,⁴ Frank DiMaio,⁴ David Baker,⁴ Seth Cooper,⁵ Zoran Popovic,⁵ Foldit Contenders Group⁶

¹Dept. of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz Univ., Poznan; ²Center for Biocrystallographic Research, Inst. of Bioorganic Chemistry, Pol. Acad. Sci., Poznan;

 ³Inst. of Organic Chemistry and Biochemistry, Acad. of Sci. of the Czech Republic, Prague; ⁴Dept of Biochemistry, Univ. of Washington, Seattle, USA;
⁵Dept of Computer Science and Engineering, Univ. of Washington, Seattle, USA;

⁶Worldwide

Retroviruses, such as HIV-1, produce fusion polyproteins that must be cleaved for viral maturation by a viral protease (PR), which itself is part of the polyproteins. Retroviral PR (retropepsin) is an unusual homodimeric form of aspartic protease, composed of two protein chains, each contributing a DTG catalytic triad. The dimerization interface of retropepsin is weaved from the N- and C-termini of both subunits, which form a β -sheet scaffold. The active site is covered by two symmetric flap loops. HIV-1 PR is the target of the most successful rational drug design effort. The existing drugs are peptidomimetic inhibitors of the active site. An alternative approach to design dimerization inhibitors has been unsuccessful because of lack of reliable structures of the monomer. The PR from the monkey AIDS-causing M-PMV virus is very attractive because it can be obtained in monomeric form. The protein has been successfully crystallized but its structure could not be solved despite extensive molecular replacement (MR) efforts. Also an NMR model of M-PMV PR failed to solve the MR problem. Finally, the folding puzzle was presented as a challenge to players of the online computer game Foldit. The gamers produced over one million models, one of which, when used in mr-Rosetta, was sufficiently accurate to solve the crystal structure, which could be then quickly refined (to 1.6 Å resolution) within hours. The structure indeed shows a monomeric protein resembling a protomer of retropepsin but the termini are completely disordered, the overall rmsd of C α superpositions is large (up to 10 Å), and the flap has a completely new conformation. The critical role of Foldit



players in the solution of the M-PMV PR structure shows the power of online games to channel human intuition and three-dimensional pattern-matching skills to solve challenging scientific problems.

Surface of electrostatic potential (blue - positive, red - negative) of M-PMV PR monomer (left) and of HIV-1 PR protomer (right) extracted from its dimeric context and viewed from the direction of the omitted dimerization partner. The flap loops (top) have a completely different conformation and the N-and C-termini of M-MPV PR are absent due to disorder.

BADANIA STRUKTURALNE BIAŁEK Z HEMOLIMFY JEDWABNIKA MORWOWEGO

<u>Grzegorz Bujacz^{1,2}</u>, Agnieszka Pietrzyk², Anna Bujacz¹, Mariusz Jaskólski²

¹Instytut Biochemii Technicznej, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź ²Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań

Jedwabnik morwowy (*Bombyx mori*), obok pszczoły miodnej, jest drugim udomowionym owadem i stanowi wygodny organizm modelowy w badaniach nad rozwojem owadów. Zsekwencjonowano wiele genów kodujących białka w tym owadzie, ale określono zaledwie kilka struktur krystalicznych tych białek. Hemolimfa owada jest idealnym źródłem materiału do badań, ponieważ zawiera wyselekcjonowany podzbiór białek o specyficznych funkcjach.

Opracowaliśmy efektywną procedurę izolacji i oczyszczania kilku głównych białek hemolimfy, uzyskiwanych z gąsienic jedwabnika morwowego w ostatnim, piątym stadium larwalnym. Białka te reprezentują dwie główne grupy o masach 30 i 80 kDa. Rola niektórych z tych białek jest nadal nieznana i mamy nadzieję, że dzięki naszym badaniom strukturalnym będzie możliwe określenie ich funkcji.

Z grupy białek o masie 30 kDa wyizolowaliśmy i oczyściliśmy trzy białka: JHBP (*Juvenile hormone binding protein*) – białko wiążące hormony juwenilne i dwa, które z racji nieznanej funkcji nazwaliśmy BmX i BmY. Po określeniu struktury białka BmX ustaliliśmy, że jego sekwencja odpowiada białku BmHP (*Bombyx mori hypothetical protein*). Struktura ta została rozwiązana metodą MAD w oparciu o pochodną rtęciową do rozdzielczości 1.3Å. Białko to składa się z dwóch domen; N-terminalnej superhelisy, składającej się z sześciu krótszych α -helis oraz C-terminalnej domeny o architekturze β -liścia koniczyny (β -*trefoil*).

JHBP odgrywa kluczową rolę w rozwoju owada, ponieważ jest odpowiedzialne za transport hormonu juwenilnego z miejsca jego syntezy (*corpora allata*) do tkanek docelowych. Otrzymanie kompleksu tego białka z hormonem pozwoli na wyjaśnienie sposobu jego wiązania i wyjaśni rolę drugiej kieszeni wiążącej, obecnej na drugim końcu tego białka. Funkcja BmHP jest dotychczas nieznana, ale znajomość jego struktury i identyfikacja potencjalnych ligandów może pozwolić na ustalenie jego funkcji.

Kryształy trzeciego z badanych białek, BmY, mają morfologię cienkich igieł i relatywnie słabe rozpraszanie do 4.5Å. Aktualnie prowadzimy prace krystalizacyjne nad poprawą jakości kryształów i staramy się ustalić sekwencję tego białka na podstawie spektrometrii masowej ESI-MS. Z grupy białek o masie 80 kDa wykrystalizowaliśmy jedno, BmA4, ale ze względu na słabe zdolności dyfrakcyjne kryształu i problemy z krioprotekcją, jesteśmy zmuszeni do poszukiwania lepszych warunków krystalizacyjnych i optymalizacji metody krioprotekcji.

Literatura

[1] Pietrzyk AJ, Bujacz A, Łochyńska M, Jaskólski M, Bujacz G. Acta Crystallogr Sect F Struct Biol Cryst Commun. 2011 Mar 1;67(Pt 3):372-6.

WPŁYW RESZTY WALINY W POZYCJI 57 NA PROCES DIMERYZACJI LUDZKIEJ CYSTATYNY C

<u>Marta Orlikowska</u>¹, Elzbieta Jankowska¹, Izabela Behrendt¹, Dominika Borek², Robert Kołodziejczyk³, Zbyszek Otwinowski², Mariusz Jaskólski^{3,4}, Piotr Skowron⁵, Aneta Szymańska¹

 ¹Katedra Chemii Medycznej, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk
²Department of Biochemistry, UT Southwestern Medical Center, Dallas, USA
³Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UAM w Poznaniu;
⁴Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademia Nauk, Poznań
⁵ Pracownia Biotechnologii Molekularnej Środowiska, Wydział Chemii Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk

Ludzka cystatyna C (hCC) jest naturalnym inhibitorem proteaz cysteinowych. Blokuje aktywność proteolityczną tych enzymów i w ten sposób utrzymuje stan równowagi niezbędny do prawidłowego funkcjonowania organizmu. Cystatyna C jest białkiem zbudowanym ze 120 reszt aminokwasowych [1]. W warunkach fizjologgicznych jest monomerem, ale wszelkie próby krystalizacji przeprowadzone do tej pory prowadziły do formy dimerycznej, tworzącej się w wyniku procesu określanego jako trójwymiarowa wymiana domen (*3D domain swapping*) [2]. Pętla L1 jest jedynym fragmentem białka, który ulega znaczącym zmianom strukturalnym w procesie wymiany domen, dlatego podejrzewa się, że odgrywa ona ważną rolę w tym procesie. Z badań eksperymentalnych [3,4] i teoretycznych [5,6] wiadomo, że region ten jest niestabilny konformacyjnie z powodu występujących tu odchyleń kątów ψ od wartości optymalnych, zgodnych z mapą Ramachandrana. Odchylenia te dotyczą przede wszystkim reszty waliny w wysoce konserwowanym motywie V57X i mogą przekładać się na zwiększenie tendencji tego fragmentu białka do częściowego rozfałdowywania, inicjującego proces dimeryzacji przez wymianę domen.

W celu zbadania wpływu reszty waliny w pozycji 57 na proces dimeryzacji zostały wyznaczone struktury krystaliczne mutantów hCC, otrzymanych z wykorzystaniem technik inżynierii genetycznej [7]. W białkach tych resztę Val57 zastąpiono resztami aminokwasowymi promującymi tworzenie struktury β -spinki (takimi jak asparagina, kwas asparaginowy i glicyna), bądź resztą proliny, mogącą przyczyniać się do poszerzenia β -zgięcia i powstania formy otwartej. Uzyskane wyniki pozwoliły określić, czy usztywnienie β -zgięcia w pętli L1 jest wystarczającym warunkiem do zahamowania procesu dimeryzacji ludzkiej cystatyny C.



Rysunek 1. Struktury mutantów V57D, V57N (kod pdb: 3NX0) i V57P (kod pdb: 3S67) ludzkiej cystatyny C.

Praca finansowana z grantu promotorskiego Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant 2739/B/H03/2010/38) oraz z grantu DS/8440-4-0172-1.

Literatura

- [1] Grubb A. Adv. Clin. Chem. 35, 63-99 (2000)
- [2] Janowski R., Kozak M., Jankowska E., Grzonka Z., Grubb A., Abrahamson M., Jaskólski M., Nature Struct. Biol. 8, 316-320 (2001)
- [3] Engh R.A., Dieckmann T., Bode W., Aueswald E.A., Turk V., Huber R., Oschkinat H., J. Mol. Biol. 234, 1060-1069 (1993)
- [4] Martin J.R., Craven C.J., Jerala R., Kroonzitko L., Żerovnik E., Turk V., Waltho J.P., J. Mol. Biol. 246, 331-343 (1995)
- [5] Ding F., Prutzman K.C., Campbell S.L., Dokholyan N.V., Structure 14, 5-14 (2006)
- [6] Rodziewicz-Motowidło S., Iwaszkiewicz J., Sosnowska R., Czaplewska P., Sobolewski E., Szymańska A., Stachowiak K., Liwo A., Biopolymers 91, 373-83 (2009)
- [7] Szymańska A., Radulska A., Czaplewska P., Grubb A., Grzonka Z., Rodziewicz-Motowidło S., Acta Biochim. Pol. 56, 455-463 (2009)

STRUKTURA, EWOLUCJA ORAZ KONTROLA FOSFOFRUKTOKINAZY EUKARIOTYCZNEJ

Katarzyna Banaszak, Wojciech Rypniewski

Zespół Struktury i Funkcji Biomolekuł, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań

Fosfofruktokinaza (Pfk) jest kluczowym enzymem szlaku glikolitycznego, który przebiega prawie we wszystkich organizmach [1]. Pfk katalizuje nieodwracalną reakcję stanowiącą punkt kontroli glikolizy - fosforylację fruktozo-6-fosforanu do fruktozo-1,6-bisfosforanu w obecności ATP.

Zarówno struktura Pfk jak i regulacja allosteryczna zależą od źródła enzymu. W bakteriach enzym jest homotetramerem złożonym z podjednostek o masie cząsteczkowej 35kDa, podczas gdy większość Pfk eukariotycznych zbudowana jest z podjednostek podwójnej wielkości w porównaniu z enzymem z bakterii, co jest efektem ewolucji poprzez duplikację oraz fuzję genów [2]. Fosfofruktokinaza ssacza składa się z podjednostek o masie cząsteczkowej 80-85kDa i jest aktywna w postaci tetrameru bądź wyższych oligomerów. W przypadku enzymu z drożdży *S. cerevisiae* nastąpiła dodatkowa duplikacja genów, która doprowadziła do powstania dwóch typów podjednostek α i β tworzących aktywny heterotetramer α 4 β 4.

Aktywność enzymu regulowana jest przez szereg efektorów [3]. Najprostszym sposobem kontroli charakteryzuje się Pfk prokariotyczna. Jej aktywator ADP oraz inhibitor PEP (fosfoenolopirogronian) wiążą się w tym samym allosterycznym miejscu wiązania. Regulacja enzymu eukariotycznego jest o wiele bardziej złożona. Enzym reaguje na "poziom energetyczny" komórki wyrażony jako stosunek ilości ATP do produktów jego hydrolizy – ADP i AMP. ATP oraz cytrynian działają jako inhibitory, natomiast ADP, AMP oraz fruktozo-2,6-bisfosforan (Fru2,6-P₂) powodują wzrost aktywności Pfk. Fru2,6-P₂ jest najsilniejszym aktywatorem Pfk występującym wyłącznie w organizmach eukariotycznych.

Badania krystalograficzne nad Pfk z *Saccharomyces cerevisiae* (ScPfk) oraz z mięśnia szkieletowego królika (RmPfk) ukazują jak ewolucja poprzez duplikację i fuzję genów odbiła się na strukturze przestrzennej białka i ewolucji nowych funkcjonalnych elementów w enzymach eukariotycznych. Rozwiązana struktura ScPfk o rozdzielczości 2,9Å, przedstawia heterooktamer białka poddanego trawieniu proteolitycznemu. Model składa się z ponad 6000 reszt aminokwasowych i przedstawia sposób oddziaływania aktywatora Fru2,6-P₂ z białkiem. Struktura krystalograficzna RmPfk rozwiązana z rozdzielczością 3,2Å stanowi pierwszy model Pfk ssaka. Model struktury nie przedstawia aktywnego tetrameru ujawnia natomiast dwa miejsca wiązania nukleotydu, które nie były dotąd obserwowane.

Literatura

- [2] R. A. Poorman, A. Randolph, R. G. Kemp & R. L. Heinrikson, Nature 309 (1984) 467-469.
- [3] E. Hofmann & G. Kopperschläger, Methods Enzymol., 90 (1982) 49-60.

^[1] L. A. Fothergill-Gilmore & P. A. Michels, Prog. Biophys. Mol. Biol., 59 (1993) 105-235.

SPIN GLASS STATE AND OTHER MAGNETIC STRUCTURES WITH THEIR SYMMETRIES IN TERMS OF THE FIBRE BUNDLE APPROACH

Jerzy Warczewski, Paweł Gusin, Daniel Wojcieszyk

Institute of Physics, University of Silesia, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

The fibre bundle approach has been applied to derive the explicit formulas presenting all the eight fundamental magnetic structures and their symmetry groups including the spin glass state. The explanation of the uniqueness of the spin glass state has its roots in the appearance of the probability function p(i,j) in the second term of the assumed Hamiltonian. This term actually describes the random distribution of either dopants or defects in the ferromagnetic matrix under the percolation threshold. On this basis the Gaussian type randomness was derived for both the general global magnetic coupling constant and the magnetization vector [1], the latter effect bringing to the statistical features of the magnetic structure and the magnetic symmetry group of the spin glass state. In both cases use has been made of the central limit theorem of the theory of probability (the Lyapunov theorem). Such an approach turns out to be the most general, because it is based on the most general product of two arbitrary spaces, namely on the Cartesian product, which is very suitable to the combination of two "worlds", e.g. the "world of positions" (\mathbb{R}^3) and the "world of spins" (V_3). Thus the description of crystal structures is to be carried out in \mathbb{R}^{3} , whereas the description of spin structures is to be carried out in V_3 [2]. The total magnetic group G_m in the space E_6 is the tensor product of the magnetic group G_m and the space group G_A of the crystal structure, where $m = f_{1}a_{1}s_{1}fs_{2}ss_{1}t_{1}sg_{2}$, where: f- ferromagnetic, a- antiferromagnetic, s- simple spiral, fs- ferromagnetic spiral, ss- skew spiral, t- transverse spin wave, *l*-longitudinal spin wave, *sg*-spin glass.

Thus the fibre bundle approach equates the method of the symmetry analysis of magnetic structures with the method of the higher dimensional embeddings of the modulated structures. The symmetry groups appearing in the method of the symmetry analysis become structural groups of the bundles. From the other side a higher dimensional space needed to the description of a modulated structure makes here the total space of the bundle. Thus these three methods, namely the symmetry analysis, the higher dimensional embeddings and the fibre bundles are equivalent. The analogous situation is with the description of the magnetic structures with the use of the spin groups. Note that the Gaussian factor introduced here plays a double role: it makes the vector M to be a field and simultaneously makes the description of the magnetic structures, like e.g. the modulated nonmagnetic structures, quasicrystals (nonmagnetic and magnetic) etc.

It is worthwhile to mention here that these different magnetic structures have been found by the authors to be related with the values of certain topological invariants [4]. This will be the subject of other paper.



The above figure presents the structure of the spin glass state with the magnetization vector $\mathbf{M}_{sg}(\mathbf{r})$ situated along a generatrix of a given cone whose axis coincides with the direction of the stabilizing magnetic field[5]. This cone is pametrized by the angle fi'. Any rotation (precession) of the magnetization vectoa at fi=const around the direction of this stabilizing magnetic field makes the operation of symmetry of the spin glass state. The symmetry group of this precession is SO(2). Below \mathbf{r}_i is the vector position of the i-th magnetic atom carrying the magnetic moment \mathbf{m}_i , σ_i is variance of the Gauss distribution. Thus:

$$\mathbf{M}_{sg}\left(\mathbf{r}\right) = \frac{1}{\sqrt{\left(2\pi\right)^3}} \sum_{i} \left(\sigma_i\right)^{-2/3} \mathbf{m}_i \exp\left[-\frac{\left(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i\right)^2}{2\sigma_i^2}\right]$$

The randomness of both the direction and the value of $\mathbf{M}_{sg}(\mathbf{r})$ seems to be of a Gaussian type, because it is a sum of many other random quantities, the subject of the central limit theorem of the theory of probability (the Lyapunov theorem).

References

- [1] J. Warczewski, J. Krok-Kowalski, P. Gusin, H. Duda, J. Fijak, K. Kozerska, K. Nikiforov, A. Pacyna, J. of Non-Linear Optics, Quantum Optics, Vol. 30, (2003) pp. 301-320
- [2] P. Gusin and J. Warczewski, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 521: pp. 288-292, 2010
- [3] J. Warczewski, P. Gusin, T. Śliwińska, G. Urban, J. Krok-Kowalski, Central European Journal of Physics 5(3) 2007 377-384
- [4] P. Gusin and J. Warczewski, J. of Magn. and Magn. Mat., 2004, 28(1/2-3), 178-187
- [5] J. Krok-Kowalski, J. Warczewski, P. Gusin, T. Śliwińska, T. Groń, G. Urban, P. Rduch, G. Władarz, H. Duda, E. Malicka, A. Pacyna and L. I. Koroleva, J. Phys.: Condens. Matter, 21 (2009) pp. 035402-035407

THE STRUCTURE OF DECAGONAL AI-Ni-Co QUASICRYSTAL – SUPERSTRUCTURE TYPE I

Paweł Kuczera¹, Janusz Wolny¹, Walter Steurer²

¹ Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH - University of Science and Technology, Kraków, Poland ² Laboratory of Crystallography, ETH, Zurich, Switzerland

During the last several years a phase diagram of Al-Ni-Co has been thoroughly investigated. There are eight different decagonal phases reported in this system [1 and references therein]. One of them is the so called superstructure type I phase (also known as the Edagawa Phase, discovered by Edagawa et al. in 1992 [2]). The diffraction pattern of the superstructure type I phase consists of strong main reflections and rather weak satellite reflections (first and second order). The satellite reflections cannot be indexed in the standard decagonal reciprocal lattice basis. Instead one has to use a rotoscaled basis [3] (rotated by an angle of $\pi/10$ and rescaled by the factor of $(3 - \tau)^{1/2}$).

We preset the first refinement results of the Edagawa Phase conducted in the physical space only. The structure factor, which was used for the modelling process, was calculated on the basis of a statistical approach described in [4,5], which allows a purely 3-dimensional, real space optimization of a quasicrystalline structure. A large synchrotron data set was merged in the Laue group 10/m yielding 6843 symmetrically independent reflections (1387 main reflections and 5456 satellite reflections).

The structure model was derived from electron density maps obtained by the charge flipping method. Our structure units are thick and thin rhombuses of the Penrose tiling (edge length $a \approx 20$ Å), whose vertices are decorated by decagonal clusters. The model is based on a Two Colour Penrose Tiling [6] (i.e. constructed with four independent elements: two thick and two thin rhombuses).



Figure 1a. - 'pair A' of structure units.

Figure 1b. - 'pair B' of structure units.



Figure 2. A Fourier map of the refined structure. Layers at z = 0.25c and z = 0.75c are superimposed. Letters A and B correspond to pair A and pair B of rhombuses from figure 1.

Table 1. Structure factor statistics				
Ν	o of refl.	<i>R</i> [%]	wR [%]	
Main +S	S1+S2			
All	6843	34.8	6.0	
F > 0	6141	29.5	5.9	
$F > \sigma_{\rm F}$	5091	25.3	5.8	
$F > 3\sigma_F$	2284	15.1	5.3	
Main				
All	1387	13.3	3.6	
F > 0	1317	12.1	3.6	
$F \!\!>\!\! \sigma_{\mathrm{F}}$	1198	10.8	3.6	
$F > 3\sigma_{\rm F}$	870	8.1	3.5	
S 1				
All	2745	49.1	19.2	
F > 0	2480	41.4	18.9	
$F \!\!>\!\! \sigma_{\mathrm{F}}$	2091	36.4	18.6	
$F > 3\sigma_{\rm F}$	1028	27.1	17.3	
S2				
All	2711	69.6	31.9	
F > 0	2344	56.8	30.1	
$F \!\!>\!\! \sigma_{\mathrm{F}}$	1802	50.6	29.5	
$F > 3\sigma_F$	386	35.0	21.3	



References

- [1] S. Katrych, W. Steurer, Z. Kristallogr. 219 (2004) 606-613.
- [2] K. Edagawa, M. Ichihara, K. Suzuki, S. Takeuchi, Phil. Mag. Lett. 66 (1992) 19-25.
- [3] T. Haibach, A. Cervellino, M. A. Estermann, W. Steurer, Phil. Mag. A 79 (1999) 933-942.
- [4] B. Kozakowski, J. Wolny, Phil. Mag. 86 (2006) 549-555.
- [5] B. Kozakowski, J. Wolny, Acta Cryst. A66 (2010) 489-498.
- [6] X. Z. Li, J. M. Dubois, K. H. Kuo, Phil. Mag. Lett. (1994) 69 93-98.

RELACJE SYMETRII I STABILNOŚĆ FAZ BOROWODORKU MAGNEZU Mg(BH₄)₂

W. Sikora⁽¹⁾, R. Caputo⁽²⁾, A. Tekin⁽³⁾ A. Kuna⁽¹⁾, A. Kupczak⁽¹⁾

 (1) Faculty of physics and applied Computer Science, University of Science and Technology, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland
(2) ETH, Department of Chemistry and Applied Biosciences, Wolfgang-Pauli Strasse 10, Ch-8093 Zurich Switzerland.
(3) Informatics Institute, Istanbul Technical University, 34469 Maslak, Istanbul, Turkey

Dyskutowana jest stabilność dwóch tetragonalnych faz struktury tetraborowodorku magnezu $Mg(BH_4)_2$ przewidywanych jako możliwe w stanie podstawowym struktury- wysokosymetryczną, opisaną grupą przestrzenną $I4_1/amd$ (141) i fazę o niższej symetrii opisaną grupą przestrzenną I-4m2 (119) [1]. Stabilność faz dyskutowana jest poprzez poszukiwanie minimalnej energii całkowitej analizowanego układu. Do obliczeń wzięto pod uwagę wyniki analizy symetrycznej (SAM) [2], która pozwala znacząco zmniejszyć liczbę niezbędnych do obliczeń swobodnych parametrów.



Rysunek 1. Struktura $Mg(BH_4)_2$ w wyjściowej grupie przestrzennej I4₁/amd (141), z zaznaczonymi tetraedrami - w centrum znajdują się atomy B, na wierzchołkach są atomy H - (z lewej strony); struktura $Mg(BH_4)_2$ w podgrupie I-4m2 (119) (z prawej strony).

Podjęto się analizy strukturalnego przejścia między tetragonalnymi grupami I4₁/amd (141) i I-4m2 (119) ze szczególnym uwzględnieniem deformacji tetraedrycznych klastrów BH₄. Zastosowano tu równolegle analizę (SAM) typu tensorowego rozpatrując zachowanie stowarzyszonych z klastrami tensorów momentu bezwładności pod działaniem odpowiednich elementów symetrii oraz (SAM) typu wektora polarnego, rozpatrując możliwe przesunięcia atomów tworzących klastry prowadzące do obniżenia symetrii. Wyniki analizy symetrycznej typu polarnego dla struktury $Mg(BH_4)_2$ zostały opublikowane

w Journal of Physics: Conference Series [3]. Wynika z nich, że do grupy docelowej I-4m2 (119) prowadzi reprezentacja τ_8 wektora **k**=0 grupy I4₁/amd (141) W wyniku policzonych możliwych przesunięć wszystkich atomów z pozycji zajmowanych w wysokosymetrycznej fazie grupy 141 prowadzących do grupy 119 możliwa jest deformacja klastrów BH₄, która prowadzi do zmiany ich tensorów momentu bezwładności. Pokazano, że tensor momentu bezwładności stowarzyszony z zadanym klastrem może być wielkością charakteryzującą zlokalizowany na zadanym weźle klaster atomów podobnie jak moment magnetyczny jest wielkościa charakteryzująca atom. Zgodne z rachunkiem tensorowym transformacje tego tensora poprzez elementy symetrii wiążące węzły prowadzą do takich samych postaci tensorów na odpowiednich węzłach, jak policzone dla klastrów przetransformowanych poprzez transformacje odpowiednich atomów. Zmiana tensorów momentu bezwładności klastrów zlokalizowanych na wszystkich 16 węzłach wokół atomów boru policzona z przesunięć atomów wodoru prowadzących od symetrii grupy 141 do obniżonej symetrii grupy 119 pokrywa się ze zmiana tych tensorów obliczoną metodą SAM typu tensorowego (dla aktywnej przy przejściu między tymi grupami reprezentacji τ_8 wektora **k**=0). Przeprowadzona analiza pokazuje, że złożone układy i ich przekształcenia można prościej opisać traktując całe grupy atomów jako elementy strukturalne i stosując tensorową analizę symetryczną badać możliwe zmiany ich struktury.

Rezultat analizy symetrycznej prezentuje ściśle określone przesunięcia atomów prowadzące do obniżenia symetrii poprzez minimalną liczbę swobodnych parametrów. Ten wynik został zaimplementowany do obliczenia energii potencjalnej struktury w nowej fazie i poszukiwania stabilnego stanu podstawowego struktury przez minimalizację energii. Zastosowanie analizy symetrycznej znacząco upraszcza obliczenia zmniejszając liczbę zmienianych parametrów do minimalnej liczby koniecznych– w przypadku przejścia od symetrii grupy 141 do grupy 119 – z 264 do 9.

Do znajdowania całkowitej energii układu $Mg(BH_4)_2$, przy jego przejściu z grupy 141 do grupy 119, posłużyła teoria funkcjonałów gęstości zaimplementowana w programie WIEN2k [4]. Dla każdego zestawu wartości dziewięciu parametrów, opisujących przejście z grupy wysokosymetrycznej do niskosymetrycznej, analizowano czy całkowita energia badanej struktury w grupie docelowej –119 zmienia się w porównaniu z energią, jaką obliczono dla $Mg(BH_4)_2$ w grupie wyjściowej –141. Z przeprowadzonych do tej pory symulacji wynika, iż jeśli przy przejściu między tymi dwiema fazami zmieniamy pozycję borów w komórce elementarnej zgodnie z wynikami SAM (pozycja magnezu pozostaje przy tym przejściu bez zmiany – brak aktywnej reprezentacji wektora \mathbf{k} =0) i jednocześnie pozwalamy wodorom na podążanie w ślad za nimi, zachowując tym samym ich konfigurację wokół atomów boru, całkowita energia przypadająca na jeden atom w grupach 1410raz 119 jest jednakowa. Aktualnie analizowana jest energia układu ze zmienianą konfiguracją wodorów wokół atomów boru zachowującą symetrię grupy 119.

Literatura

- [1] R. Caputo, A. Tekin, W. Sikora, A. Zuttel, Chemical Physics Letters 2009, 480, 203-209.
- [2] W.Sikora, L. Pytlik, Copyright @ 2010 by Nova Science Publishers, NY in "Group Theory: Classes, Representations and Connections, and Applications.", Chapter 1 (pp 1-40)
- [3] A.Kuna, W. Sikora, Journal of Physics: Conference Series 2010, 213, 012031; doi: 10.1088/1742-6596/213/1/012031
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universit^a at Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2

DETERMINATION OF THE GEOMETRICAL STRUCTURE OF FREE MOLECULES

Henryk Drozdowski

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

An important step in investigation of a liquid structure is to assume a model of the molecule and to select trial values for the internuclear distances \bar{r}_{ij} . On the basis of the modified Debye equation [1]:

$$i_m(S) = \left[\sum_{i=1}^n f_i(S)\right]^{-2} \cdot \left[\sum_{uc}^n \sum_{i \neq j}^n f_i f_j \exp\left(-\frac{\overline{u}_{ij} S^2}{2}\right) \cdot \frac{\sin\left(S \overline{r}_{ij}\right)}{S \overline{r}_{ij}}\right],\tag{1}$$

we can calculate various scattering curves to compare them with the experimental curve. In this equation \bar{r}_{ii} is the distance between two atoms *i* and *j* (which may or may

not be linked by a chemical bond), and $\exp\left(-\frac{\overline{u}_{ij}S^2}{2}\right)$ 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; \overline{u}_{ij} is the mean-square variation in the distance \overline{r}_{ij} between pairs of atoms. From the best values of these damping factors the average amplitudes of vibration of the different pairs at atoms may be obtained. In Eq. (1) f_i and f_j are the atomic scattering factors for the *i*-th and *j*-th atoms. For calculation of mean amplitudes of vibrations \overline{u}_{ij} of different pairs of atoms of a liquid studied, the empirical formula of Mastryukov and Cyvin was applied [2]:

$$\overline{u}_{ii} = a + br + cr^2, \tag{2}$$

where *r* is the internuclear distance in the molecule, and *a*, *b*, *c* are constants equal a = 0.0013837; b = 0.023398; c = -0.000147. This formula was proposed by Mastryukov and Cyvin on the basis of a large body of data from electron diffraction studies. The molecular function of structure $i_m(S)$ was calculated by the formula (1) for the Bragg angle Θ varying from 0° to 60°. In order to choose correct molecular parameters \bar{r}_{ij} and damping factor value $\exp\left(-\frac{\bar{u}_{ij}S^2}{2}\right)$, the function $i_m(S)$ was fitted to the experimental function i(S) for $S \ge 5 \text{ Å}^{-1}$. The calculated curve that gives the best fit to the experimental curve is assumed to be the correct one, and the values of \bar{r}_{ij} which were used to obtain this curve are taken as characteristic of the molecule studied.

X-ray diffraction study of liquids is based on the Fourier analysis of the reduced intensity i(S) function, defined [3] as:

$$i(S) = i_m(S) + i_d(S),$$
 (3)

where $i(S) = \frac{\overline{I}_{eu}(S)/N - \sum_{uc} f_i^2(S)}{g^2(S)}$ is the structural-sensitive part of the total coherent intensity $\overline{I}_{eu}(S)/N$ in electron units per molecule, $g(S) = \sum_{uc} f_j / \sum_{uc} Z_j$ is a sharpening factor, $\exp(-\alpha^2 S^2)$ is a convergence 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.

In order to determine i(S) from the experimental data, $\bar{I}_{eu}(S)/N$ and $\sum_{uc} f_i^2(S)$ must be given in the same units (Fig. 1):

$$i(S) = \frac{Oa - Ob}{Oc} \tag{4}$$



Fig. 1. Calculation of i(S) from experimental data. (a) Experimental function $I_{e,u}(S)$; (b) Total (coherent plus incoherent) scattering intensity per molecule. (c) Coherent scattering intensity per molecule. (d) Compton, or incoherent, scattering intensity per molecule

References

- [1] H. Drozdowski, Chem. Phys. Letters, 351 (2002) 53.
- [2] V.S. Mastryukow, S.J. Cyvin, J. Mol. Struct., 29 (1975) 15.
- [3] H. Drozdowski, J. Mol. Struct., 595 (2001) 83.

ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

Marcus J. Winter

Agilent Technologies UK Ltd. 10 Mead Road, Oxford Industrial Park, Yarnton, Oxfordshire, OX5 1QU U.K. e-mail: marcus.winter@agilent.com

Agilent Technologies (XRD) – formerly Oxford Diffraction, has made some of the most notable advances in X-ray crystallography over recent years. These include the adaption of graded focussing / monochromating X-ray mirrors to 'conventional' X-ray sources - to achieve the high brilliance Enhance Ultra (Cu) X-ray source.

Further advances in X-ray source design are marked by the Mova (Mo) and Nova (Cu) microfocus X-ray sources: whilst operating at low powers (typically 40 - 50 W), these sources achieve X-ray brilliances considerably higher than is possible using 2 - 3 kW 'conventional' X-ray tubes.

In parallel with X-ray source breakthroughs, CCD area detector technology has been considerably improved: for instance with the Eos and Atlas CCD detectors. The Eos is the highest sensitivity CCD detector which is commercially available – with a gain of 330 electrons per Mo photon, rapid read-out and 18-bit dynamic range.

The benefits of these developments in X-ray source and detector technologies will be illustrated through a number of applications across chemical, physical, biological and materials science crystallography.

As a further valuable assistance to the crystallographer, the PX Scanner has been established: this is for the evaluation of the X-ray diffraction properties of crystals directly in situ in crystallisation plates – whilst the (putative) crystals are still growing in their mother liquor. A range of applications of the PX Scanner system will be described.

HIGH BRILLIANCE ROTATING ANODE DUAL-WAVELENGTH X-RAY TUBE FROM RIGAKU

Andrzej Węsek

Testchem, Pszów

Rigaku high brilliance rotating anode X-ray tube with dual-wavelength target and multi-layer mirror will be described in the presentation. Changing target is just flipping a switch. VariMax optics includes two optics housed in a single assembly. Either optic can be selected by a simple rotation. The patented adjustable divergence feature is maintained for each optic. No any realignment and adjustment for VariMax and optics is required.

2D MICRO-DIFFRACTION USING PIXcel^{3D}

Szymon Stolarek

Panalytical B.V. Spółka z o.o., Oddział w Polsce, ul. Patriotów 303, 04-767 Warszawa

The unique capabilities of the PIXcel^{3D} detector allow micro-diffraction experiments with 2D detection capability on multi-purpose diffractometers, without the need to switch to other detectors for conventional powder diffraction measurements or high resolution applications. Using 2D detection system in micro-diffraction experiments, the diffracted beams appear as arc, known as Debye rings. The rings provide the user with an instant window to the microstructure of the sample giving hints about the homogeneity of the sample (mapping experiment), the grain size and orientation distributions. Additionally, 2D micro-diffraction gives information about the phase composition in sub-mm² spots in solid objects.

In a polycrystalline sample, only those grains that have the right orientation to the incident beam will meet Bragg's law and generate a diffracted beam (picture a). In micro-diffraction experiments, these diffracted beams originate form a small spot an fan out around the incident beam direction forming a cone with half angle 2theta. The 2D detector intercepts the cone of diffracted rays (picture b). An arc is formed on the detector. This arc is called a Debye ring.



Picture a

Picture b

Even if there are very few crystals diffracting and isolated spots are observed the spots due to diffraction by the same set of planes will be positioned on the ring. Depending on the crystallite size, the ring can be anything between smooth and spotty, with a single crystal being the most extreme case.



2D micro-diffraction images obtained on the Empyrean showing Debye rings characteristic of sugar grains. From top to bottom: fine, medium and coarse grained samples.

In conventional powder diffraction experiments, where larger incident beams are being used, only the top part of the Debye rings is selected by using Soller slits.



In scanning measurements, the information from the 2D frames is summed up as a function of 2theta to provide a 2theta strip file. By integrating along the arcs in the strip file, one can obtain a conventional one-dimensional measurement, which can be used for further analysis, e.g. in HighScore (Plus).



The PIXcel^{3D} detector allows diffractionists to switch from conventional 1D to scanning and static 2D measurements without having to switch to a different detector or instrument. In the 2D mode, one can freely optimize between resolution and field of view simply by varying the detector-to-sample distance. Thanks to the solid-state detection technology, these changes can be made without the need for calibration by the user. The very high dynamical range of the detector allows measurements near the direct beam without the need of a direct beam stop.

MULTI-TEMPERATURE CHARGE DENSITY STUDIES OF URIDINE 5'-MONOPHOSPHATE POTASSIUM SALT K(UMP)

<u>Katarzyna N. Jarzembska</u>^a, Radosław Kamiński^a, Katarzyna Ślepokura^b, Krzysztof Woźniak^a

^a Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 09-093 Warsaw, Poland ^bDepartment of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

Uridine is a nucleoside formed of a uracil fragment attached to a ribose ring via a β -N₁-glycosidic bond. It is one of the four basic components of the ribonucleic acid (RNA). Uridine plays a substantial role in the glycolysis pathway of galactose. Its phosphates and salts are of great interest to modern science due to their presence in the RNA structure, important role in metabolic processes and possible pharmaceutical applications.[1]

Here we report the structural and experimental charge density distribution analyses of a uridine 5'-monophosphate potassium salt K(UMP). The high-resolution X-ray diffraction experiment, carried out at 100 K, revealed interesting properties of electron density distribution. The multipole refinement resulted in a direct observation of anharmonic thermal motion of the uracil fragment (Figure 1).[2] Therefore, supplementary high-resolution experiments were carried out in order to investigate the effect of anharmonicity at 200 K and 300 K, respectively. The anharmonic thermal motion is of increasing interest in modern charge density studies. The latest reports i.e. multi-temperature X-ray studies by Zhurov et al. [3] and results of Meindl et al. [4] showed the importance of considering anharmonic parameters in multipole refinements and pointed out the extent of bias of the electron density distribution due to the neglected anharmonicity.



Figure 1. Crystal structure information and Fourier-derived residual density map for a uracil fragment showing typical features of anharmonic vibrations at the atomic level.

References

- [1] almost 3000 papers in scientific journals e.g. BIOORGANIC & MEDICINAL CHEMISTRY, BIO-CHEMICAL JOURNAL, CANCER BIOLOGY & THERAPY, NATURE COMMUNICATIONS
- [2] N. K. Hansen & P.Coppens, Acta Cryst. A34, (1978) 909-921.
- [3] V. V. Zhurov, E. A. Zhurova, A. I. Stash and A. A. Pinkerton, Acta Cryst. A67, (2011) 160-173
- [4] K. Meindl, R. Herbst-Irmer and J. Henn, Acta Cryst. A66, (2010) 362-371; Henn, J., Meindl, K., Schwab, G., Oechsner, A. & Stalke, D. Angew. Chem. Int. Ed., (2010) 49, 2422–2426.

ON DIFFERENES IN ELECTRON DENSITY OF PHENOXAZINE AND PHENOTHIAZINE DERIVATIVES

Maura Malińska, Jacek Nowacki, Andrzej Kapturkiewicz, Krzysztof Woźniak

Department of Chemistry, University of Warsaw, Warsaw, Poland

The concept of excited-state intramolecular electron transfer in acceptor-donor (A-D) molecular fragments linked by formally single bond plays a central role in discussion of their photophysical properties [1,2].

High resolution X-ray studies for three single crystals of derivatives of phenoxazine and phenothiazine: 1-(4-phenothiazin-10-yl-phenyl)-ethanon (PAS), 1-(4-phenoxazin-10-yl-phenyl)-ethanone (PAO), and (4-phenoxazin-10-yl-phenyl)phenyl-methanone (PBO) have been carried out and experimental charge densities for these crystals have been established. The analysis of geometry of these compounds allowed to explain differences in the values of electronic coupling element V_0 obtained for these compounds. Three most important factors influencing the coupling element are the following: hybridization of the nitrogen atom, conformation of the heterocyclic ring and the torsion angle between acceptor and donor part of the molecules. A significant intramolecular charge transfer is observed for the studied moieties. The donor parts of the molecules studied in all three cases are negatively charged (-0.701, -0.362 and -0.218) and the acceptor fragments carry out significant positive charges (0.674, 0.375 and 0.224) for **PBO**, **PAS** and **PAO**, respectively.

Intramolecular charge transfer was investigated by topological analysis of estimated electron densities from the high resolution X-ray experiments. Separation of the charge between the donor and acceptor parts in the solid state is in the opposite direction in comparison to the molecule behaviour in the solution after the exposure on light. Commonly electron jumps take place from the donor to the acceptor part. However in the solid state, the charge transfer is from the formal acceptor to the donor. The acceptor part is positively charged and the donor negatively. The biggest difference between the acceptor and donor part is for benzoic derivative of phenoxazine which has the largest system of coupled double bonds. Two effects inductive and mesomeric one are resulting from intramolecular charge transfer. The first one is present between the two atoms connecting the acceptor and donor parts: The nitrogen atom N(8) and carbon atom C(5). The degree of charge transfer depends on the hybridization of nitrogen atom. The hybridisation of the N atom in phenoxazine derivatives is close to sp² and in phenothiazine close to sp³. Also hybridization of nitrogen atom close to sp² allows to form a coupled system of double bond in phenoxazine derivatives. Our experimental results are supported by DFT computations.

References

[1] A. Kapturkiewicz, H. Herbich, J. Karpiuk, J.Nowacki, J. Phys. Chem. A, 101 (1997) 2332

[2] J. Herbich, A. Kapturkiewicz, J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 1014
STRUKTURA 1-N-ARYLOPIPERAZYN NA PODSTAWIE BAZY CSD

Adam Truchlewski

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

Od lat związki zawierające pochodne arylopiperazynowe są obiektem badań z powodu szerokiego spektrum działania, głównie dzięki wiązaniu się z receptorami serotoninowym, w tym szczególnie z 5-HT_{1A} [1]. M. in. arylopiperazyny typu LCAP (Long-Chain ArylPiperazines) są stosowane jako leki przeciwdepresyjne. Praktycznie wszystkie substancje czynne tych leków są podstawione w pozycji *orto*.



W krystalograficznej bazie danych CSD (Cambridge Structural Datebase [2]) znajduje się ponad 300 struktur 1-N-arylopiperazyn. W większości z nich pierścień piperazynowy występuje w konformacji krzesłowej. Wśród analizowanych struktur 135 jest w formie protonowej, która jest dominująca w warunkach fizjologicznych [3]. Protonowany azot N4 jest istotnym elementem wiązania się arylopiperazyn z receptorem.

Podstawnik arylowy przy N1 prawie zawsze zajmuję pozycję ekwatorialną (329 na 342 przypadki), przy czym skręcenie pierścienia aromatycznego w stosunku do płaszczyzny piperazyny, wyznaczonej przez atomy C2, N1, C6 wynosi:

- 4-64° w przypadków braku podstawnika w pozycji *orto* pierścienia arylowego.
- 27-80° w przypadku pochodnych *orto*-podstawionych (OMe, Me, Cl, F).

Wydaje się więc najbardziej prawdopodobne, że aktywny biologicznie układ arylopiperazyny charakteryzuje się krzesłową formą pierścienia piperazynowego z ekwatorialną pozycją podstawnika arylowego który tworzy kąt dwuścienny około 50° z płaszczyzną wyznaczaną przez atomy C2, N1, C6 pierścienia piperazynowego.

Literatura

- [1] Zajdel, P., Subra, G., Bojarski, A.J., Duszyńska, B., Pawłowski, M., Martinez, J., *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, Volume 16 (13), 3406, 2006
- [2] Allen, F. H., Acta Cryst., Volume 58, 380, 2002
- [3] Bojarski, A.J., Current Topics in Medicinal Chemistry, Volume 6, 2005, 2006

GEOMETRIA LINKERA W KRYSZTAŁACH ARYLOPIPERAZYNOWYCH LIGANDÓW RECEPTORA 5-HT_{1A}

Małgorzata Szczesio, Andrzej Olczak i Marek L. Główka

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

Serotonia, czyli 5-hydroksytryptamina (5-HT) jest jednym z najważniejszych neuroprzekaźników układu nerwowego. Serotonina bierze udział m.in. w regulacji snu, potrzeb seksualnych, zachowań impulsywnych i apetytu. Wiele leków wpływa na mechanizm działania serotoniny dzięki wiązaniu się z różnymi typami receptorów serotoninowych. Najlepiej poznany jest receptor 5-HT_{1A}, którego ligandy wykazują właściwości przeciwdepresyjne a najbardziej obiecującą i najintensywniej obecnie badaną grupą ligandów tego receptora są arylopiperazyny, określane jako LCAP (Long-Chain Aryl-Piperazines). Jak widać z pokazanych niżej wzorów substancji czynnych kilku popularnych leków psychotropowych, arylopiperazynowe ligandy receptora 5-HT_{1A} są zbudowane z trzech elementów strukturalnych. Jednym z ich jest mający najwięcej stopni swobody łańcuchowy łącznik (linker), łączący arylopiperazynę z grupą terminalną. W konsekwencji to linker jest sprawcą największych kłopotów w analizie konformacyjnej arylopierazyn, stosowanej w modelowaniu i dokowaniu ligandów receptorów serotoninowych, mającyh ostatecznie prowadzić do określenia ich biologicznie aktywnej konformacji.



W literaturze światowej można znaleźć mnóstwo publikacji dotyczących struktury arylopiperazynowych ligandów receptora 5-HT_{1A}. Najmniej wniosków w tych pracach dotyczy labilnego łącznika alkilowego, co z drugiej strony daje szansę znalezienia tam czegoś nowego. Możliwość wykorzystania przez nas takiej szansy powstała dzięki uczestnictwu w projekcie badawczym KBN (Nr 405 1656 33), w ramach którego dr Lewgowd z ŁUM otrzymała kilkadziesiąt bardzo podobnych związków, różniących się przede wszystkim długością linkera, a prof. Bojarski z IF PAN w Krakowie wyznaczył ów serotoninowych [1]

ich powinowactwo do wybranych receptorów serotoninowych [1].

Analizując otrzymane wyniki badań aktywności pod kątem struktury linkera stwierdziliśmy miedzy innymi, że położenie przestrzenne grupy terminalnej, i w rezultacie powinowactwo do receptora 5- HT_{1A} , zależą nie tyle od liczby grup metylenowych ale też od ich parzystości.

Literatura

[1] W. Lewgowd, A. Bojarski, M. Szczesio, A. Olczak, M.L. Główka, S. Mordalski, A. Stańczak, *Eur. J. Med. Chem*, **46** (2011) 3348-61.

WPŁYW PODSTAWIENIA POCHODNYCH URACYLU NA WŁAŚCIWOŚCI SIECI KRYSTALICZNEJ

Marcin Kubsik, Katarzyna Jarzembska, Paulina Dominiak

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

W mojej pracy magisterskiej poruszyłem tematykę architektury sieci krystalicznej. Badałem naturę oddziaływań i geometrię kontaktów między komponentami kryształu oraz ich związek z upakowaniem i energią sieci krystalicznej. Moja analiza została oparta na serii pochodnych uracylu - jednej z zasad azotowych występujących w kwasie rybonukleinowym (RNA). Związki opisane w mojej pracy to: 1-metylotymina (1mT), 2-tiouracyl (2thioU), 4-tiouracyl (4thioU) oraz 5-fluorouracyl (5FU). Struktury te zostały scharakteryzowane w odniesieniu zasobów bazy CSD (Cambridge Structural Database). Dla wszystkich układów zostały policzone energie sieci, jak również energie oddziaływania dimerów istotnych z punktu widzenia motywów strukturalnych. Planowane są dalsze pomiary między innymi dla struktur 5-chlorouracylu (5ClU), 5-bromouracylu (5BrU) czy 1-metylouracylu (1mU), których, już otrzymane, kryształy dopełnią prowadzoną analizę.

Jednym z głównych celów moich badań była próba wykrystalizowania kompleksów zasad azotowych i ich modyfikacji oraz analiza oddziaływań występujących między tymi molekułami w aspekcie biologicznym. Związki niestety krystalizowały oddzielnie, co doprowadziło do opracowania dodatkowo struktury 9metyloadeniny (9mA) z grupy zasad purynowych. Struktura ta może zostać wykorzystana w celu pokazania różnic między energią sieci zasad pirymidynowych i purynowych. Dla wszystkich wymienionych związków przeprowadziłem dokładną analizę strukturalną. Powtarzające się motywy i syntony strukturalne każdej molekuły zostały omówione z wykorzystaniem teorii grafów w świetle inżynierii krystalicznej.

W kolejnym etapie pracy z zastosowaniem odpowiedniego software'u (PIXEL oraz CRYSTAL) zostały wykonane obliczenia energii sieci krystalicznej, w tym wkładu energii coulombowskiej, indukcyjnej, dyspersyjnej do energii oddziaływań najważniejszych dimerów. Zebrane wartości energii sieci przedstawiły, które oddziaływania intermolekularne okazują się najistotniejsze dla budowy i trwałości sieci krystalicznej. Badania te pozwoliły odnaleźć pewien porządek w upakowaniu fluoropochodnych uracylu, które w sieci krystalicznej gromadzą się w grupy połączone przez oddziaływania halogen - halogen. Interesujące okazały się również kontakty siarkowe w przypadku tiopochodnych uracylu. Dodatkowo badanie pozwoliły odnaleźć najczęściej występujący motyw z wykorzystaniem teorii grafów.

PROBABILITY DISTRIBUTIONS OF BIJVOET DIFFERENCES. CRITICAL ASSESSMENT OF THE SHMUELI-FLACK THEORY

Andrzej Olczak

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

Shmueli and Flack have recently published an article (*Acta Cryst.* A66, 669-675) which is partly devoted to probability density function and simulations of Bijvoet intensity differences. Unfortunately, simulations and calculations presented in this paper are based on the flawed assumption that $\mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_{jk}$ ($\mathbf{R}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$, where \mathbf{r}_j denote atom positions, j, k = 1, ..., N and N is the number of atoms in the unit cell) are *independent* random variables. This assumption is inconsistent with the commonly held assumption that *atoms* are independently distributed in the unit cell. Under the later assumption one can *define* \mathbf{R}_{jk} vectors as the $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ differences ($\mathbf{R}_{jk} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$). These symbols (\mathbf{R}_{jk} and $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$) are different ways of denoting the same thing.

Under the Shmueli-Flack assumption, however, \mathbf{R}_{jk} vectors are generated independently, which means that the identities $\mathbf{R}_{jk} \equiv \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ become now the system of equations

$$\mathbf{R}_{jk} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$$

(with \mathbf{r}_j as unknowns), which can be fulfilled or not. It is worth noting that there are a lot more "degrees of freedom" on the left hand side of this system [N(N-1)/2] than on the right hand side [N], which means that the solution to this system need not exist. In consequence, \mathbf{R}_{jk} vectors cannot be interpreted as interatomic vectors and, as shown below, $|F_{\mathbf{h}}|^2$ loses its natural interpretation as the square of the modulus of the structure factor $F_{\mathbf{h}}$.

The structure factor is a function of the \mathbf{r}_j vectors, $F_{\mathbf{h}}(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N)$. The square of its modulus must always be a non-negative real number, $|F_{\mathbf{h}}|^2 \ge 0$. $|F_{\mathbf{h}}|^2$ can be expressed in the following form:

$$|F_{\mathbf{h}}|^2 = \sum_{j=1}^N f_j^2 + 2\sum_{j>k}^N f_j f_k \cos(2\pi \mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k))$$

If we replace $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ by independent vectors \mathbf{R}_{jk} in this expression, we get a completely new function, let us call it $M_{\mathbf{h}}(\mathbf{R}_{12}, \mathbf{R}_{13}, \dots, \mathbf{R}_{N-1,N})$:

$$M_{\mathbf{h}} = \sum_{j=1}^{N} f_j^2 + 2 \sum_{j>k}^{N} f_j f_k \cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_{jk})$$

which can take negative values (if, for example, all $\cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{R}_{jk}) = -1$). Therefore, this function (which the S&F article is based on) cannot be interpreted as the square of the modulus of the familiar structure factor $F_{\mathbf{h}}$ any more. In fact, it does not have any physical meaning at all.

SYMULACJE ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO NA PRZYKŁADZIE ZWIĄZKÓW KOMPLEKSOWYCH Fe(II) ORAZ ZWIĄZKÓW Z FALĄ GĘSTOŚCI ŁADUNKOWEJ

Maciej Zubko^{a)}, Joachim Kusz^{a)}, Reinhard Neder^{b)}, Philip Gütlich^{c)}

^{a)}Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice ^{b)}Institute of Condensed Matter Physics, University of Erlangen-Nürnberg, Erlangen ^{c)}Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University Mainz, Germany

Klasyczna krystalografia bazuje na założeniu idealnej periodyczności struktury krystalicznej i koncentruje się na opisie położenia atomów w komórce elementarnej. Aby określić położenia atomów wystarczy zmierzyć natężenia refleksów braggowskich, ponieważ periodyczność sieci implikuje powstanie dyskretnego obrazu dyfrakcyjnego [1]. W przypadku pojawienia się w strukturze lokalnego porządku na obrazie dyfrakcyjnym obserwuje się dodatkowo rozpraszanie dyfuzyjne. Dzięki wykorzystaniu dwuwymiarowych, pozycyjnie czułych detektorów promieniowania rentgenowskiego takich jak kamery CCD lub detektory Image Plate możliwy jest pomiar natężenia rozpraszania dyfuzyjnego równocześnie z pomiarem natężeń refleksów braggowskich.

Analizę struktury lokalnej prowadzi się poprzez symulacje komputerowe obserwowanego obrazu rozpraszania dyfuzyjnego. Problem określenia lokalnego uporządkowania nie jest łatwy, ponieważ wymaga indywidualnego sparametryzowania struktury badanych substancji. Najczęściej stosowaną metodą jest odwrotna metoda Monte Carlo (Reverse Monte Carlo) polegajaca na minimalizacji różnicy pomiedzy obliczonym a zmierzonym obrazem dyfrakcyjnym, poprzez odpowiednie zmiany parametrów struktury lokalnej [2]. Innym skutecznym podejściem jest zastosowanie algorytmów genetycznych do określenia parametrów modelu struktury lokalnej. Jest to analogiczne podejście, do tego, jakie stosuje się w analizie nanocząstek metodą Funkcji Korelacji Par (PDF). Metoda ta polega na właściwym zdefiniowaniu parametrów opisujących strukturę lokalną a następnie znalezieniu najbardziej optymalnych wartości tych parametrów. Pozwala to na wygenerowanie struktury krystalicznej dającej obraz dyfrakcyjny o najlepszej zgodności z obrazem zmierzonym. Ponieważ rozmiar możliwego do zasymulowania monokryształu jest bardzo mały w porównaniu do rzeczywistego kryształu czesto stosuje się technike uśredniania na bazie wielu symulacji.

W pracy zostaną przedstawione ciekawe przypadki rozpraszania dyfuzyjnego występujące w związkach kompleksowych $[Fe(ptz)_6](BF_4)_2$ (ptz=1–propylotetrazol) [3] i $[Fe(CH_3CN)_4(pyrazine)](ClO_4)_2$ [4] wykazujących przejście spinowe (Spin Crossover) oraz w związku (NbSe₄)_{10/3}I z falą gęstości ładunkowej [5].

Literatura

- [1] P. Luger, "Rentgenografia strukturalna monokryształów", PWN Warszawa, 1989.
- [2] T.R. Welberry, T. Proffen, Acta Cryst. A., 54 (1998) 661.
- [3] J. Kusz, H. Spiering, P. Gütlich, J. Appl. Cryst. 33(2004), 589.
- [4] A.Białońska, R.Bronisz, K.Darowska, K.Drabent, J.Kusz, M.Siczek, M.Weselski, M.Zubko, A.Ozarowski, *Inorganic Chemistry* 49(2010), 11267-11269.
- [5] A. Meerschaut, P. Gressier, L. Guemas, J. Rouxel, J. Solid State Chem. 51(1984), 307-314,

SYMETRIA ORTOGONALNIE DEFORMOWANYCH SIECI

Kazimierz Stróż

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

Sieć jest podstawą klasyfikacji i identyfikacji ciał o periodycznej budowie. Podczas gdy sieci dzielone są według symetrii (układy krystalograficzne, typy Bravais'go), unikalne parametry metryczne $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ pozwalają na rozróżnienie faz. Relacje pomiędzy symetrią (holoedrią sieci) a odpowiadającymi jej sieciami są proste tylko w przypadku standardowych opisów. W przestrzeni parametrów nieznaczny ułamek sieci jest sklasyfikowany ("wierzchołek góry lodowej"); reszta ma symetrię układu trójskośnego. Z uwagi na symetrię wiązań pomiędzy atomami, rzeczywiste struktury należą jednak do tego wierzchołka, co łącznie z niezależnością symetrii od temperatury uzasadnia klasyfikację. Standardowy opis sieci za pomocą centrowanych komórek Bravais'go w przypadku przemian fazowych jest niewygodny, gdyż drobne modyfikacje parametrów sieciowych prowadzą do skokowych zmian komórki (Tab. 1).

T [℃]	Komórka standardowa	Komórka prymitywna					
		a	b	С	α	β	γ
>120	cP: a=4,02	4,02	4,02	4,02	90	90	90
120 - 5	tP: a=3,99; c=4,04	3,99	3,99	4,04	90	90	90
590	oA:a=4,01;b=5,62;c=5,63	3,98	3,98	4,01	90	90	90
<-90	hR:a=5,66;c=7,12	4,04	4,04	4,04	88,97	88,97	88,97

Tabela 1. Porównanie opisów odmian polimorficznych BaTiO₃ (typ perowskitu)

Ponadto w większości przypadków zmiany parametrów sieciowych podczas przemiany fazowej nie łamią całkowicie symetrii; przemiana także zachodzi w wierzchołku góry. Przewidywania jakie zmiany parametrów sieci są dozwolone przy konkretnej grupie sieciowej stały się możliwe po wprowadzeniu przez Ericksena [1] *zbiorów niezmienniczych (fixed sets)* zdefiniowanych jako zbiory wszystkich macierzy metrycznych sieci odpowiadających danej grupie sieciowej. Chociaż przydatność zbiorów niezmienniczych została wykazana przez wielu autorów [1,2], praktyczne ich wykorzystanie napotyka na wiele trudności związanych z wyznaczeniem holoedrii arytmetycznej prymitywnej sieci, a następnie określeniem zbioru niezmienniczego.

Oba te problemy rozwiązano wprowadzając [3,4] przestrzeń V macierzy symetrii o wyznaczniku 1, elementach ograniczonych do wartości -1, 0, 1 i pełnej interpretacji geometrycznej. Przestrzeń ta pokryta jest przez holoedrie 39 sieci o najwyższych symetriach opisywanych względem 3 najkrórszych wektorów translacji (komórka Buergera). Każda macierz, za wyjątkiem macierzy symbolizujących operację tożsamości, 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 wiele cennych informacji o sieci. Obok danych *o centerowaniu sieci* w kierunku [*uvw*] czy *o prostopadłości dwóch osi symetrii* łatwo przeanalizować *wpływ deformacji ortogonalnej d*(HKL) równoważnej zmianie metryki zredukowanej $M' = M + \varepsilon(HH, KK, LL, KL, HL, HK)$ na daną oś symetrii *n*[*uvw*](*hkl*), według schematu: (i) Gdy *HKL=hkl* oś jest zachowana, (ii) gdy *HKL·uvw* = 0, krotność osi może ulec zmianie, (iii) w pozostałych przypadkach deformacja usunie daną oś z grupy sieciowej.

Punktem wyjścia opracowanej metody jest charakterystyka sieci zadanej zredukowaną metryką M (3 najkrótsze wektory translacji) poprzez zbiór G dualnych symboli g holoedrii sieci uzyskanej przez proste filtrowanie predefiniowanego zbioru V

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

Uzyskane dane są wystarczające do klasyfikacji sieci, transformacji do komórki Bravais'go czy analizy zmian symetrii spowodowanych deformacjami $d_{(HKL)}$.

Przykład: Faza S (Austenit zdeformowany przez uszlachetnianie - azotowanie). Dwuparametrowy model (Tab.2) obejmujący "puchnięcie" komórki i odkształcenie romboedryczne – zmiana $d_{(111)}$ w pełni wyjaśniają przesunięcia linii.

Tabela 2. Proszkowy dyfraktogram zdeformowanego austenitu z zaznaczeniem położeń oryginalnych linii (dane M. Psoda, Politechnika Warszawska) i obliczenia modelowe.



Brak rozszczepienia linii łatwo wyjaśnić teksturą (Tab. 3). Kąt pomiędzy kierunkiem [100] a 4 kierunkami osi trójkrotnych w układzie regularnym wynosi 54,7° i tylko w jednym kierunku [111] zajdzie deformacja. Warunki dyfrakcji mogą spełnić tylko linie pochodzące od płaszczyzn nachylonych względem kierunku [111] mniej niż 54,7°.

Układ regularny – postacie proste			Układ romboedryczny – postacie złożone			
Płaszczyzna	Postać prosta	Krotność płaszczyzn	Krotność płaszczyzn	Plasz- czyzna	$d_{(hkl)}$ [Å]	Odchylenie od [111][°]
(111)	Ośmiościan	8	2	(111)	2,254	0
			6	$(11\overline{1})$	2,344	69,7
(200)	Sześcian	6	6	(100)	2,009	53,5
(220)	Dwunastościan rombowy	12	6	(220)	1,400	34,1
			6	(220)	1,443	90
(311)	Dwudziestoczterościan deltoidowy	24	6	(311)	1,189	28,4
			6	(311)	1,229	79,5
			12	$(3\overline{1}1)$	1,215	57,4

Tabela 3. Wyjaśnienie braku rozszczepień linii dyfrakcyjnych przy obniżeniu symetrii

Literatura

- [1] J.L.Ericksen, Arch. Rat. Mech. Anal., 72, (1979) 1-13
- [2] M. Pitteri, G. Zanzotto, Acta Cryst. A52, (1996) 509
- [3] K. Stróż, Inż. Mater. XXX (2009) 228
- [4] K. Stróż, Acta Cryst. A67, (2011) przyjęte do druku

SOLARIS – NARODOWE CENTRUM PROMIENIOWANIA SYNCHROTRONOWEGO

Marek Stankiewicz

SOLARIS – Narodowe Centrum Promieniowania Synchrotronowego, Uniwersytet Jagielloński, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

W dniu 9 kwietnia 2010 r. pomiędzy Ministerstwem Nauki i Szkolnictwa Wyższego oraz Uniwersytetem Jagiellońskim została podpisana umowa na finansowanie projektu pod nazwą Narodowe Centrum Promieniowania Elektromagnetycznego dla Celow Badawczych (Etap I).

Celem projektu jest powstanie do końca 2014 roku pierwszego w Polsce i w Europie Centralnej źródła promieniowania synchrotronowego. Synchrotron o energii 1.5 GeV będzie miał 96 m obwodu, generując promieniowanie w zakresie od podczerwieni do kilkunastu keV. Zainstalowanie w przyszłości nadprzewodzących wigglerów pozwoli na podniesienie energii krytycznej (maksimum natężenia) z 2 do 9 keV i przesuniecie górnej granicy emitowanego spektrum do kilkudziesięciu keV. Centrum będzie mogło pomieścić kilkanaście linii eksperymentalnych tworząc możliwości badań dla wielu użytówników z różnych dyscyplin. Planowany termin zakończenia projektu to wrzesień 2014 roku.

W prezentacji zostaną omówione założenia projektu, jego budzet i harmonogram. Przedstawiona bedzie konfiguracja synchrotronu oraz akceleratora wstępnego, zakładane parametry promieniowania oraz pierwszej linii eksperymentalnej. Zaprezentowany będzie aktualny stan prac związanych z realizacją projektu oraz najbliższe planowane zadania.

SESJA NAUKOWA POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO PCS SCIENTIFIC SESSION

MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA NANOKRYSZTAŁÓW

Leszek Kępiński

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

Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (TEM) oraz jej odmiana Skaningowa Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (STEM) są jednymi z najważniejszych metod w badaniach nanokryształów. Powodem jest przede wszystkim ich wysoka przestrzenna zdolność rozdzielcza (poniżej 0.1 nm), a także uniwersalność, tj. możliwość obserwacji zarówno obrazów struktury, jak i obrazów dyfrakcyjnych obiektów o rozmiarach pojedynczych nanometrów. TEM (STEM) mogą być również w sposób naturalny zintegrowane z technikami analitycznymi (mikroanaliza rentgenowska, spektroskopia strat elektronów) zapewniającymi równie wysoką przestrzenną zdolność rozdzielczą.

W ostatnich latach nastąpił istotny postęp w konstrukcji mikroskopów transmisyjnych przekształcający je w uniwersalne "laboratoria" do badania nanokryształów. Najważniejsze osiągnięcia to:

- ▲ wprowadzenie korektorów eliminujących błędy soczewek,
- A możliwość badań tomograficznych
- ▲ możliwość obserwacji "in situ" w atmosferze gazu w dużym zakresie temperatur,
- ▲ możliwość obserwacji dynamicznych z wysoką rozdzielczością czasową.

Dostępne obecnie mikroskopy z korekcją błędów soczewek (*Aberration Corrected Electron Microscopy*) w wersji analitycznej (EDS, EELS, HAADF) zbliżają się już do poziomu zapewniającego możliwość identyfikacji i wyznaczenia położenia każdego atomu w nanokrysztale. W połączeniu z techniką "in situ" mikroskopia ta powinna zatem, przynajmniej teoretycznie, ostatecznie rozwiązać problem określania realnej struktury nanokryształów. Do rozwiązania pozostaje jednak fundamentalny problem wpływy aktu pomiaru (oddziaływanie wysokoenergetycznej wiązki elektronów) na strukturę obiektu. Być może rozwiązaniem będzie ultraszybka mikroskopia elektronowa zapoczątkowana przez prace grupy prof. A.H. Zewail [1,2].

Literatura

[1] A.H. Zewail, Acta Cryst. (2010). A66, 135–136.

[2] A.H. Zewail, J.M.Thomas, (2009). Four-Dimensional Electron Microscopy: Imaging in Space and Time. London: Imperial College Press.

DYFRAKCJA NANOPROSZKOWA - SUGESTIE TEORII

Roman Pielaszek

Pielaszek Research (PR), ul. Popiołów 10a, Warszawa 04-847, Poland

Dyfrakcja rentgenowska jest dogodną techniką do badania nanokryształów. W szczególności, można tą drogą otrzymać dość dokładny obraz mikrostruktury nanoproszków. Dla wyzyskania możliwie największej ilości informacji z danych dyfrakcyjnych warto zastanowić się, czy informacja jest rozłożona równomiernie z kątem i natężeniem, czy są obszary uprzywilejowane? Intuicja podpowiada, że tymi obszarami powinny być maksima. Teoria dyfrakcji nanoproszków pozwala potraktować problem ilościowo i odnaleźć wskazania dotyczące ustawienia pomiaru mającego dostarczyć informacji o strukturze i mikrostrukturze na zadanym poziomie ufności.

STRUKTURA NANOKRYSZTAŁÓW -GRANICE POZNANIA METODAMI DYFRAKCYJNYMI

Ewa Grzanka

Instytut Wysokich Ciśnień PAN, Warszawa

Opracowanie danych dyfrakcyjnych odnosi się zazwyczaj do określonego modelu struktury a wyznaczane parametry opisują wybrany model. Wybór niewłaściwego modelu nie oznacza bynajmniej niemożność wyznaczenia jego parametrów. W rutynowych badaniach strukturalnych materiałów (poli)krystalicznych dążymy do opisania komórki elementarnej. Badając nanokryształy nie powinno się dążyć do wyznaczenia parametrów sieci komórki elementarnej, ponieważ jest to równoznaczne z założeniem, że nanokryształ jest idealnym monokryształem. Przyjęcie takiego założenia praktycznie zamyka nam drogę do poznania złożonej budowy nanokryształu, w którym ponad wszelką wątpliwość budowa powierzchni jest inna od wnętrza ziarna. Tak więc podstawowym problemem badań struktury nanokryształów jest znalezienie modelu, który (i) będzie możliwie wiernym przybliżeniem rzeczywistej jego budowy, a jednocześnie (ii) będzie opisany parametrami, które potrafimy jednoznacznie i powtarzalne wyznaczyć z pomiaru dyfraktometrycznego.

Dla zobrazowania tego problemu przedstawione zostaną "wirtualne eksperymenty", w których teoretyczne dyfraktogramy obliczone dla modeli atomowych nanokryształów (z równania Debye'a) zostały opracowane z użyciem konwencjonalnych metod analizy dyfraktogramów proszkowych: w sieci odwrotnej - metoda Rietvelda, oraz w sieci rzeczywistej - udokładnienia struktury krystalicznej na podstawie funkcji rozkładu odległości międzyatomowych, PDF. Wykażemy, że stosowanie standartowych procedur analizy strukturalnej, które sprawdzają się w badaniach materiałów polikrystalicznych, prowadzi do uzyskania fałszywych informacji o budowie nanokryształów o rozmiarach poniżej 20 nm, nawet w przypadku, gdyby efekty powierzchniowe były zaniedbywalnie małe.

Zaproponujemy stosowanie metodyki badania struktury nanokryształów przy założeniu, że mają one budowę typu *core-shell*, t.j. taką, gdzie wnętrze ziarna ma budowę idealnej sieci krystalicznej i jest otoczone warstwą powierzchniową, która ma budowę podobną do wnętrza, lecz jest w stosunku do niej ściśnięta bądź rozszerzona. Metodyka ta opiera się o wyznaczanie tzw. pozornego parametru sieci, *alp (apparent lattice parameter)*, który odpowiada parametrom sieci wyznaczanych dla indywidu-alnych refleksów Bragga, lub też parametrów sieci obliczonych na podstawie różnych odległości międzyatomowych wyznaczanych dla sieci rzeczywistej na drodze analizy PDF.

Przedstawione zostaną przykłady zastosowania metodyki *alp* dla zbadania budowy nanokryształów SiC, diamentu, GaN, AlN i in.

DYFRAKCJA NANOPROSZKOWA - STOSOWALNOŚĆ METOD POLIKRYSTALICZNYCH. METODA BADANIA ZMIAN STRUKTURY NANOKRYSZTAŁÓW POD WPŁYWEM ŚRODOWISKA

Zbigniew Kaszkur

Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa

Badanie struktury nanokryształów metodami dyfrakcji proszkowej napotyka szereg fundamentalnych problemów interpretacyjnych różniących takie materiały od polikryształów. Głównymi problemami są:

- Załamywanie się prawa Bragga w przypadku małych nanokryształów. Różne maksima dyfrakcyjne pochodzące od sieci dobrze opisanych i indeksowanych dla polikryształów nie wskazują na te same stałe sieci.
- Położenie maksimum dyfrakcyjnego przestaje odpowiadać dokładnej wartości odległości międzypłaszczyznowej.
- Maksima dyfrakcyjne mogą się przesuwać w zależności od stopnia relaksacji/naprężenia/rekonstrucji powierzchni.

Małe nanokryształy zwykle wykazują pewien poziom naprężeń nawet jeśli są w pełni zrelaksowane energetycznie (tzw. *zero stress strain*). Przedstawiony zostanie krótki przegląd stosowalności różnych technik dyfrakcji proszkowej (metoda wykresu Williamsona-Halla, metoda Warrena-Averbacha i in.). Na przykładzie symulacji atomistycznych nanokryształów metalicznych pokazana zostanie również ograniczona stosowalność prawa Debye-Wallera w sytuacji gdy atomy powierzchni drgają termicznie inaczej niż atomy wnętrza kryształu.

Te i inne problemy interpretacyjne zależą istotnie od struktury powierzchni nanokryształu a więc w praktyce niezwykle istotny jest stan chemiczny często bardzo reaktywnej powierzchni nanokryształów (np. chemisorpcja tlenu bądź innych reaktywnych związków). O ile więc, trudno o dokładną interpretację struktury samych nanokryształów, o tyle łatwiejsza okazuje się interpretacja zmian tej struktury in situ, pod wpływem zmienianego środowiska chemicznego/fizycznego. Detekcję takich zmian można przeprowadzić z dużą precyzją i powtarzalnie. Interpretację może ułatwiać stosowanie przemyślanych scenariuszy pomiarowych sprawdzających czy zmiany struktury zachodzą zgodnie z naszym modelowym rozumieniem zjawisk. Informacja pochodząca z eksperymentu przestaje więc być jednowymiarowa. Czułość metody jest na tyle duża, że umożliwia ona detekcję zmiany rozmiaru uporządkowanej sieci nanokryształu o jednoatomową warstwę powierzchniową oraz zmianę stałej sieci o mniej niż 0.001Å, jak również detekcję efektów porządkowania się powierzchni. Przedstawione zostaną przykłady takich pomiarów i interpretacji m.in. na przykładzie badań nanokryształów platyny osadzonych na inertnym chemicznie, amorficznym SiO₂.

CZY MOŻNA (DOBRZE) ZMIERZYĆ WIELKOŚĆ KRYSTALITÓW?

Paweł E. Tomaszewski

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

Poszerzenie refleksu braggowskiego zawiera cenne informacje o wielu parametrach mikrostrukturalnych. Rutynowe badania nanokryształów metodami dyfrakcyjnymi sprowadzają się jednak do podania tylko jednej wielkości, która zdaniem autorów - dobrze i wystarczająco opisuje badany materiał. Jest to **rozmiar krystalitów** w badanej próbce. Bardziej dociekliwi potrafią dodatkowo powiedzieć coś o ewentualnych deformacjach ziaren i o rozkładzie wielkości ziaren w próbce. O poprawności otrzymanych wyników ma zwykle świadczyć zgodność z danymi pochodzącymi z innych metod (np. TEM, BET), choć rzadko kto zauważa, że są to inaczej definiowane wielkości.

Obfitość metod obliczeniowych, od wręcz prymitywnie stosowanej klasycznej metody Scherrera po wyrafinowane komercyjne programy komputerowe, powoduje różnorodność otrzymywanych wyników nawet dla tej samej próbki. Może to zniechęcać do do prowadzenia badań, bo nie można (wręcz nie wolno!) porównywać własnych wyników z danymi literaturowymi.

Poprawne wydobycie **właściwiej** wartości wielkości krystalitów w badanej próbce jest teoretycznie... niemożliwe, bo zależy od zbyt wielu paramentów a nawet definicji stosowanych pojęć i zastosowanych metod. Tym bardziej podejmowane próby doświadczalne są tylko pewnym przybliżeniem zależnym od tak wielu czynników, że wartość mają tylko badania względnych zmian rozmiaru ziaren np. przy mieleniu lub podczas przemiany rozmiarowej. Pozostałe, wyrywkowe wyniki mogą być traktowane tylko jako jakościowe a nie ilościowe. O powadze zagadnienia świadczą setki opublikowanych już prac teoretycznych i metodycznych. Mimo wysiłków podejmowanych od prawie stu lat nadal jesteśmy daleko od znalezienia rozwiązania!

W referacie pokazany zostanie zarys "poradnika nanobadacza" i rozważona możliwość niezbędnej standaryzacji badań dyfrakcyjnych nanokryształów.

RENTGENOWSKIE KOHERENTNE OBRAZOWANIE DYFRAKCYJNE, CZYLI DLACZEGO EUROPA BUDUJE XFEL WART MILIARD EURO

Jerzy Pełka

Instytut Fizyki PAN, Warszawa

Możliwość badania struktury dowolnych białek stała się istotną przesłanką decyzji o budowie europejskiego rentgenowskiego lasera na swobodnych elektronach XFEL. W przedsięwzięciu tym bierze także udział Polska.

Podstawowym źródłem wiedzy o strukturze białek jest dzisiaj krystalografia rentgenowska. Jednak ograniczenia tej techniki badawczej, szczególnie trudności w wyhodowaniu odpowiedniej jakości kryształów molekularnych sprawiają, że do tej pory zbadano np. jedynie około 2% struktur ludzkiego proteomu. Z około 60 tys. struktur zgromadzonych w PDB tylko niecała setka należy do licznej grupy szczególnie trudnych do krystalizacji białek membranowych, z którymi oddziałuje większość znanych obecnie leków. Sytuację radykalnie może poprawić wprowadzenie nowej metody tzw. krystalografii szeregowej, wykorzystującej koherentne rentgenowskie obrazowanie dyfrakcyjne (CXDI) z laserem na swobodnych elektronach jako źródłem spójnego promieniowania rentgenowskiego i nową optykę przystosowaną do silnych wiązek. Za pomocą ultrakrótkiego, rzędu 10 fs, impulsu rentgenowskiego o mocy dochodzącej do kilku GW można zrekonstruować obraz pojedynczej makromolekuły zanim ta ulegnie całkowitemu zniszczeniu. Do wyznaczenia tą metodą struktury przestrzennej białka wystarczy strumień niezwiązanych z sobą molekuł; nie jest więc wymagany materiał badawczy w postaci skrystalizowanej.

W ostatnich latach potwierdzono eksperymentalnie zasadnicze założenia CXDI wraz z techniką szeregowej krystalografii korzystając m. in. z synchrotronów 3. generacji i z laserów na swobodnych elektronach FLASH w Hamburgu oraz LCLS na Uniwersytecie Stanforda. Już w pierwszych eksperymentach na tych urządzeniach uzyskano rozdzielczość porównywalną z długością fali źródła.

Celem wykładu jest zapoznanie słuchaczy z metodą CXDI, prezentacja dotychczasowych wyników doświadczalnych, a także przedstawienie kluczowych wyzwań stojących przed rozwojem tej pionierskiej techniki. Wykład ilustrują m in. obrazy CXDI otrzymane dla nanostruktur, komórek i wirusów.

WARSZTATY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO PCS WORKSHOP

MODELOWANIE NIEUPORZĄDKOWANIA W POZYCJACH OGÓLNYCH I SZCZEGÓLNYCH W STRUKTURACH KRYSZTAŁÓW MOLEKULARNYCH

Jarosław Chojnacki

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, PL-80233, Gdańsk

Omówione zostaną sposoby opisu nieuporządkowania struktur w kryształach molekularnych. Szczególna uwaga zostanie zwrócona na prawidłową konstrukcję tabeli powiązań dla cząsteczek występujących w pozycjach szczególnych i ogólnych oraz sposoby "usztywniania" nieuporządkowanych fragmentów. Przykłady praktyczne będą obejmowały konstrukcję modelu nieuporządkowania dla 2-metylopirydyny na osi dwukrotnej, benzenu na osi 4-krotnej i cząsteczki chloroformu w trzech pozycjach (jeśli czas pozwoli). Ćwiczenia będą wykorzystywały popularne pakiety programów SHELX-97 [1] oraz WinGx [2].

Literatura

[1] Sheldrick, G. M. (2008). Acta Cryst. A64, 112-122.

[2] Farrugia, L. J. (1999). J. Appl. Cryst. 32, 837-838.

[3] Internet: fds.oup.com/www.oup.com/pdf/13/9780198570769.pdf

ZASTOSOWANIE PROGRAMU SQUEEZE DO OPISU STRUKTUR ZAWIERAJĄCYCH SKRAJNIE NIEUPORZĄDKOWANY ROZPUSZCZALNIK

Jarosław Chojnacki

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, PL-80233, Gdańsk

Omówiony zostanie opis struktur, polegający na podziale gęstości elektronowej w komórce elementarnej w taki sposób, że obszar nieuporządkowanej gęstości elektronowej, związany zwykle z nieuporządkowanym rejonem rozpuszczalnika, stanowi osobno wyodrebnioną część. Umożliwia to przedstawienie czynników struktury jako złożonych również z dwóch udziałów, które zakładamy, że można obliczać osobno. Procedura polega na integracji numerycznej gęstości elektronowej w obszarze nieuporządkowanym (bez przypisywania jej do atomów) i obliczeniu wkładu tei gestości do czynników struktury i następnie odjęcie go od obserwowanych czynników struktury. Te nowe, skorygowane czynniki struktury, stosuje się do udokładniania uporządkowanego fragmentu molekularnego. W efekcie otrzymuje się poprawę jakości parametrów opisujących uporządkowaną część struktury oraz ogólne dane o obszarze nieuporzadkowanym - jego objętość i liczbę zawartych w nim elektronów. Koncepcja ta została początkowo zaimplementowana w procedurze BYPASS[1]. Później program został udoskonalony i obecnie pod nazwą SQUEEZE stanowi część składową pakietu PLATON [2]. Przykład praktyczny będzie dotyczył struktury zawierającej silnie nieuporządkowany benzen w strukturze. Zademonstrowany zostanie zarówno przebieg procesu udokładniania jak i przygotowanie wyników do publikacji. Obliczenia będą dodatkowo wykorzystywały pakiety SHELX-97 i WinGX.

Literatura

[1] Sluis, P. v.d. & Spek, A.L. (1990). Acta Cryst. A46, 194-201.

[2] Spek, A. L. (2009). Acta Cryst. D65, 148-155.

TREATMENT OF DISORDER IN PDB FILES

Mariusz Jaskólski

Dept. of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz Univ., Poznań Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry Polish Academy of Sciences, Poznań

Disorder in macromolecular crystal structures is very common and affects not only the solvent region (especially in the bulk solvent area) but also the macromolecule itself. Multiple conformations (static disorder) can be usually resolved with data of sufficiently high resolution, but modeling of dynamic disorder is problematic and the only advice is to lower the temperature and get high-angle data to allow for refinement of anisotropic ADPs (but long exposure at high resolution induces radiation damage, which leads to more disorder!). Disordered atoms should not be modeled in more than two conformations/sites (unless very high-resolution data are available) because scattering of 1/3 of a carbon atom (2 electrons) is hardly measurable. Electron density maps should be contoured at physically meaningful level for realistic modeling of disordered fragments, 2.5 σ for F₀-F_c (OMIT) maps and 1.0 σ for 2F₀-F_c maps.

Practical approaches to the treatment of disordered atoms/residues in the refinement vary. If the electron density maps are conclusive, the problem is simple and the disordered atoms will be included in the final PDB file with fixed or refined (with sufficiently high data resolution) fractional occupancy. A more controversial situation arises if there is no electron density to define the disordered fragment. One possibility is to refine the disordered atoms with unit occupancy and very high ADP parameters. Although such a fragment will not be defined by experimental data, it will at least retain reasonable geometry (restraints) and will have complete covalent structure. This approach should be recommended for sporadic missing atoms, e.g. at the tips of surface residues (Lys, Glu, etc.). Some crystallographers refine the full atomic model with occupancy of the disordered atoms set to 0. This dangerous procedure should be discouraged because future consumers of the information deposited in the Protein Data Bank (PDB) may be misled by atoms which have no connection with reality. In addition, zero occupancy atoms are usually excluded from coordinate refinement leading to corrupted molecular geometry and intermolecular contacts. The missing atoms (especially in side chains) may be also deleted from the PDB file but this may cause (potentially serious) problems with some programs interpreting the PDB information. It is even worse to exclude the missing atoms by virtual mutation of the correct residue to a shorter variant, e.g. alanine. If not only the side-chain but also the main-chain atoms are missing from the electron density map, the preferred approach should be to delete such residues from the PDB file altogether. This may cause some complications because of the missing sequence and structural information but it is probably the safest approach from the point of view of the consumers of PDB data as it excludes suspicious or outright wrong information.

When it was created in 1971, the PDB contained just seven protein crystal structures. Today it stores 75,000 entries. It is a treasure trove for structural biology and therefore it is very important to assure that it contains only reliable structural information.

ZJAWISKA NIEUPORZĄDKOWANIA PROWADZĄCE DO POWSTAWANIA NADSTRUKTUR I MODULACJI – KRÓTKI WSTĘP DLA POCZĄTKUJĄCYCH

Adam Pietraszko

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław

W tym roku mija 40 lat od wykonania pierwszych zdjęć rentgenowskich kryształu NaNO₂ na których po raz pierwszy w naszym instytucie stwierdzono występowanie refleksów satelitarnych związanych z niewspółmierną modulacją struktury krystalicznej. W tym roku mija także 35 lat od V Szkoły Rentgenograficznej Analizy Strukturalnej (Trzebieszowice 1976), w trakcie której prof. P.M. de Wolff z Delf w Holandii przedstawił serię wykładów dotyczących struktur modulowanych pod ogólnym tytułem "*Lattice types, k-vectors and symmetry relations in modulated structures*" (Acta Cyst A 30, 1974 p. 777-785). Od tamtego czasu datuje się szybki rozwój opisu niewspółmiernie modulowanych struktur krystalicznych w 3+d wymiarowej przestrzeni, w której obok zwykłej 3- wymia-rowej przestrzeni istnieją dodatkowe ukryte wymiary d=1,2,3... W kolejnych latach w użycie weszły grupy symetrii w superprzestrzeni (grupy Jannera). Rozwój metod pomia-rowych i metod obliczeniowych pozwalają aktualnie na wysoką dokładność oznaczenia struktur modulowanych.

Zaburzenie uporządkowania w krysztale może mieć charakter lokalny związany z defektami czy odstępstwem od stechiometrii kryształu, ale może mieć także charakter uporządkowania związanego z periodyczną falą modulującą kryształ w określonym kierunku. W przypadku gdy długość fali modulującej jest niewspółmierna z wektorami translacji kryształu pojawiają się refleksy satelitarne nie spełniające reguł wskaźnikowania sieci braggowskiej.

Dla kryształu NaNO₂ fala modulacji była typu obsadzeniowo-przesunięciowego w kierunku [100], a wektor przesunięcia był równoległy do kierunku [010] (D. Kucharczyk, 1978).



W przypadku gdy mamy tylko jeden wektor modulacji w badanym krysztale to wektor położenia w przestrzeni odwrotnej zapisany jest w formie:

 $q = q_1 a^{*} + q_2 b^{*} + q_2 c^{*}$ $h = ha^{*} + hb^{*} + lc^{*} + mq$

W-4



Modulacja współmierna lub niewspółmierna jest zjawiskiem stosunkowo powszechnym w materiałach wykazujących przemiany fazowe. Fazy zmodulowane stosunkowo często pojawiają się w kryształach ferroicznych. Występują one tu jako fazy przejściowe. Takim kryształem okazał się kryształ NaNO₂.

W wielu materiałach mamy do czynienia z równoczesnym występowaniem wielu typów nieuporządkowania. Do takich kryształów należy $[U_{1-x}Pc_2]I_{2-y}$ w którym występuje równocześnie specyficzne lokalne uporządkowanie atomów uranu, modulacja niewspółmierna łańcuchów podsieci atomów jodu oraz nadstruktura podsieci ftalocyjanin. Widoczne to jest na zdjęciach obracanego kryształu wokół osi [001].



Literatura

[1] J. Krawczyk, A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, *Acta Cryst.* (2003). B59, 384–392. Do udokładnienia struktur z modulacjami współmiernymi jak i niewspółmiernymi został wykorzystany program JANA2000.

FROM SUPERSTRUCTURE TO MODULATION – REFINEMENT OF THE MODULATED STRUCTURE USING JANA2006

Anna Gagor¹, Radosław Czopnik, Ryszard Jakubas², Adam Pietraszko¹

¹ Institute of Low Temperature and Structure Research Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-950 Wrocław, Poland ² Faculty of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland a.gagor@int.pan.wroc.pl

The superspace approach in description of the crystal structure of respective phases in 4-aminopyridinium tetrachloroantimonate(III) $[4-NH_2C_5H_4NH][SbCl_4]$ (abbreviation 4-APCA) with the usage of Jana2006 [1] is introduced.

Crystal structure 4-APCA is made of polyanionic chains of $(SbCl_4)^-$ and 4aminopirydinum cations interacting via hydrogen bonds with chlorine atoms and it undergoes the complex sequence of phase transitions. On cooling, at 304 K the phase transition from high temperature phase (I) to intermediate room temperature phase (II) takes place, at 270.5 K paraelectric \rightarrow ferroelectric phase transition leads to the ferroelectric phase (III), from 248 to 240 K polar phase (IV) appears, and below 240 K the low temperature non-polar phase (V) is observed. Although certain difficulties in precise determination of symmetries of the phases II and IV were pointed out, the first results of structural studies on 4-APCA established following sequence of phase transitions: C2/c, C2/c, Cc, Cc, and P21/c, respectively to the sequence described above. The structures of room temperature (II), ferroelectric (III), and low temperature (V) phases were solved and refined [2].

On the basis of those structural results order-disorder type mechanism for the paraelectric \rightarrow ferroelectric phase transition was postulated that was inconsistent with specific heat and birefringence studies pointing mainly to displacive character of this transformation. Here we show that the intermediate phase (II) of 4-APCA is incommensurate modulated with modulation wave vector $\mathbf{q}=\beta \mathbf{b}^*$ with β varying from 0.60 to 0.66. The symmetry of this phase is described by $C2/c(0\beta 0)$ s0 superspace group. The lock-in transition at 270.5 K leads to the commensurate ferroelectric phase (III) with $\mathbf{q}=2/3\mathbf{b}^*$ and $Cc(0\beta 0)$ (t₀=0) superspace group. The structure of ferroelectric the phase (III) is described using superspace approach as a commensurately modulated phase (instead of the superstructure). The unified approach to the structures of incommensurate and commensurate modulated phases allows direct comparison of the atomic displacements in these phases through modulation functions and pertains to the understanding of the microscopic mechanism for the sequence of phase transitions. Our results confirm order-disorder nature of the phase transition at 304 K and mainly displacive character of the ferro electric \rightarrow paraelectric phase transition at 270.5 K.

Refinement of the incommensurate and commensurate modulated phases was performed using Jana2006. Jana 2006 is a crystallographic program focused to solution, refinement and interpretation of difficult, especially modulated structures [2]. It contains powerful transformation tools for symmetry (group-subgroup relations), cell

W-5

parameters and commensurate-supercell relations. The wide scale of constrains and restrains is available including a powerful rigid body approach.

References

[1] Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L.(2006). *Jana2006. The crystallographic computing system.* Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

[2] R. Jakubas, Z. Ciunik, and G. Bator; *Ferroelectric properties of [4-NH₂C₅H₄NH][SbCl₄]*, Physical Review B **67** 024103 2003.

PLAKATY – SESJA A POSTERS – SESSION A

NOVEL FOLD IN 30 kDa PROTEIN FROM SILKWORM HEMOLYMPH

<u>Agnieszka Pietrzyk</u>¹, Anna Bujacz², Santosh Panjikar³, Małgorzata Łochyńska⁴, Mariusz Jaskólski^{1,5} and Grzegorz Bujacz^{1,2}

¹Center of Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland
²Technical University of Lodz, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Institute of Technical Biochemistry, Łódź, Poland
³European Molecular Biology Laboratory, Hamburg Outstation, Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, Germany
⁴Institute of Natural Fibers and Medicinal Plants, Poznań, Poland
⁵Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland

The crystal structure of one of the 30 kDa lipoproteins isolated from mulberry silkworm (*Bombyx mori* L.) hemolymph has been determined at 1.3 Å resolution. A unique clockwise spiral assembly created by six helices is present in the structure. The C-terminal domain folded as a β -trefoil reveals the homology to the domains of mosquitocidal toxin from *Bacillus sphaericus* and to the main hemagglutinin component of *Clostridium botulinum*. The biological function of this *B. mori* hemolymph protein remains unknown. However, its structural homology to sugar-binding proteins suggests that it could play a role in immune response to fungal infections via glucan-binding as the other 30 kDa lipoproteins [1].



Figure 1. Overall structure (A) and Topology diagram (B) of BmHP. Cylinders and arrows represent α -helices and β -strands, respectively. The length of the linkers between secondary structure elements is not connected with the number of amino acid residues present in the loops.

The 30 kDa hemolymph protein was isolated, purified and crystallized as it was reported previously [2]. There was no suitable model for this protein in the PDB to be used in molecular replacement. Thus, other methods, based on halide and heavy atom derivatives, were used for solving the phase problem. The best results were obtained by soaking the crystals in 2 mM Hg(CH₃COO)₂ for one week. In order to determine the protein structure, single-wavelength anomalous diffraction (SAD) data for its Hg derivative were collected. The phase problem was solved using the Autorickshaw Native-MRSAD protocol [3]. The electron density maps of a good quality allowed the identification of the amino acid sequence of the protein, what is a good example of how a crystallographic study can contribute to protein identification.

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

References

- Ujita M., Katsuno Y., Kawachi I., Ueno Y., Banno Y., Fujii H., Hara, A., Biosci. Biotech. Biochem. 69 (2005) 1178-1185.
- [2] Pietrzyk A.J., Bujacz A., Łochyńska M., Jaskólski M., Bujacz G., Acta Cryst. F67 (2011) 372-376.
- [3] Panjikar S., Parthasarathy V., Lamzin V., Weiss M.S., Tucker P.A. Acta Cryst. D 65 (2009)1089-1097.

BADANIA STRUKTURALNE BIAŁKA SGT1 Z HORDEUM VULGARE W ROZTWORZE

Michał Taube,^a Joanna Pieńkowska,^b Artur Jarmołowski,^c Maciej Kozak^a

 ^a Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań
 ^b Zakład Biologii Komórki, Instytut Biologii Eksperymentalnej, Wydział Biologii
 ^c Zakład Ekspresji Genów, Instytut Biologii Molekularnej i Biotechnologii, Wydział Biologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89 61-614 Poznań E-mail: mtaube@amu.edu.pl

Sgt1 (Suppressor of G2 allele of skp1) jest eukariotycznym białkiem o silnie zachowanej ewolucyjnie sekwencji pełniącym wiele ważnych funkcji wewnątrz komórki [1]. Białko to zostało odkryte u drożdży jako ważny element w tworzeniu się kinetochoru oraz jako podjednostka SCF ligazy ubikwityny. Sgt1 oddziałuje także z Hsp90, białkiem opiekuńczym pełniącym ważną role w fałdowaniu i stabilności wielu ważnych białek takich jak czynniki transkrypcyjne czy receptory steroidowe. U roślin Sgt1 zaangażowane jest w uruchamianie odpowiedzi obronnej przeciwko patogenom. Mutacja w genie kodującym Sgt1 u roślin w wielu przypadkach powoduje utratę odporności zależnej od białek R. Sgt oddziałuje także z sygnalosomem COP9 (kompleksem zaangażowanym w degradacje białek zależną od proteasomu 26S) oraz SCF - ligazą ubikiwityny prawdopodobnie degradując białka regulatorowe. U człowieka Sgt1 pozytywnie reguluje szlak zależny od receptora Nod1 który pełni funkcję w nieswoistym układzie odpornościowym.

Sgt1 składa się z pięciu domen: N-terminalnej domeny TPR (tetratricopeptiderepeat), środkowej domeny CS, C-końcowej domeny SGS (Sgt1 specific domain), oraz dwóch zmiennych regionów (VR1 i VR2) [2]. Domena CS wykazuję homologię strukturalną do białka co-chaperonem p23. bedacego Hsp90 i również oddziałuje z Hsp90. U roślin domena CS oddziałuje z domeną CHORDII białka Rar1, zaangażowanego w odpowiedź obronną u roślin. Domena SGS oddziałuje z białkami zawierającymi domenę LRR (leucine reach repeat) np. białkiem Mla1 z jęczmienia oraz drożdżową cyklazą adenylanową cdc35p. Domena TPR oddziałuje z białkiem SRFR1 u Arabidopsis. Sgt1 w roztworach o niskiej sile jonowej tworzy dimery a dimeryzacji zachodzi poprzez oddziaływanie domen TPR.

W naszym zespole udało się wymodelować strukturę białka Sgt1 z *Hordeum vulgare* w formie dimeru i monomeru za pomocą małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) w oparciu o dane eksperymentalne zabrane na linii X33 w ośrodku synchrotronowym DESY (Hamburg, RFN) oraz modelowanie struktury przy użyciu technik bioinformatycznych. Za pomocą metody MCR-ALS [3] udało nam się rozdzielić krzywe rozpraszania dla formy dimerycznej i monomerycznej jak również wymodelować obie formy za pomocą modelowania bryły sztywnej. Sgt1 posiada rozciągniętą konformację w roztworze a domeny VR1 i VR2 są prawdopodobnie niepofałdowane. Otrzymane przez nas dane potwierdzają obserwacje biologiczne odnośnie licznych oddziaływań białka Sgt1. Obserwowany proces dimeryzacji może być regulowany i zależny od fizjologicznego stanu komórki.

Literatura

- [1] C.Azevedo, A.Sadanandom, K.Kitagawa, A.Freialdenhoven, K.Shirasu, P.Schulze-Lefert, *Science*, **2002**, 295, 2073-2076
- [2] Y.Kadota, K.Shirasu, R.I.Guerois, Trends In Biochemical Sciences, 2010,35,199-207
- [3] J.Blobel, P. Bernado, D.I. Svergun, R.Tauler, M.Pons, *Journal of American Chemical Society*, **2009**, *131*, 4378–4386

ZALEŻNOŚĆ ADHEZJI I ŻYWOTNOŚCI LINII KOMÓRKOWEJ FIBROBLASTÓW LUDZKICH OD ORIENTACJI KRYSTALOGRAFICZNEJ PODŁOŻY APATYTOWYCH

<u>Marzena Suder</u>^{*a*}, Monika Głuch-Lutwin^{*b*}, Małgorzata Tyszka-Czochara^{*b*}, Katarzyna Stadnicka^{*a*}

 ^a Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków
 ^b Wydział Farmaceutyczny Collegium Medicum Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Medyczna 9, 30-688 Kraków

Apatyty stanowią bogatą rodzinę związków o uogólnionym wzorze sumarycznym: [A(1)₂][A(2)₃](BO₄)₃X. Zróżnicowanie składu chemicznego prowadzi do zmian strukturalnych we wzajemnym ułożeniu atomów dzieląc rodzinę apatytów na trzy podgrupy, których przedstawiciele podlegają następującym grup przestrzennych: P6₃/m, Cmcm lub P6₃cm [1]. Przedmiotem zainteresowania niniejszej pracy, ze względu na właściwości biozgodne, jest grupa mineralnych apatytów fosforanowo-wapniowych $(P6_3/m)$, gdzie we wzorze ogólnym A(1) = Ca²⁺, A(2) = Ca²⁺, BO₄ = PO₄³⁻ oraz X = F⁻, OH⁻, Cl⁻. Do przeprowadzenia hodowli komórek fibroblastów wybrano dobrze wykształcone okazy minerałów pochodzących z miejscowości: Slyudyanka w Rosji (I) oraz Imilchil w Maroku (II), różniące się zawartością jonów hydroksylowych względem jonów fluorkowych (patrz Tabela 1). Badania dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokryształach pozwoliły na wyznaczenie położeń atomów w komórce elementarnej i potwierdziły strukturalne podobieństwo apatytów mineralnych do syntetycznych hydroksyapatytów stosowanych jako biomateriały. Na Rys. 1 uwidoczniono położenie współpodstawiających się jonów OH⁻ oraz F⁻ w części asymetrycznej komórki elementarnej.

Apatyt mineralny	(I)	(II)		
Skład chem.	Ca5(PO4)3F0.69(OH)0.31	$Ca_5(PO_4)_3F_{0.55}(OH)_{0.43}Cl_{0.02}$		
Układ krystalograficzny	heksagonalny	heksagonalny		
Grupa przestrzenna	P6 ₃ /m	P6 ₃ /m		
Parametry	a = 9.3839(4)	a = 9.4058(4)		
sieci [Å,°]	c = 6.8867(3)	c = 6.8807(3)		
V [Å ³], D _x [Mg/m ³]	525.18, 3.185	527.17, 3.174		

Tabela 1. Porównanie składu chemicznego, parametrów sieci, objętości i gęstości apatytówzastosowanych w hodowlach komórkowych fibroblastów.

Dla procesu adsorpcji białek macierzy zewnątrzkomórkowej na powierzchni apatytu, a co za tym idzie dla celów adhezji i proliferacji komórkowej, a także dla adsorpcji innych cząsteczek związanych z takimi procesami, jak np. zahamowanie wzrostu lub rozpuszczanie apatytu biologicznego przez kwas cytrynowy [3] niezmiernie istotny jest

rozkład potencjału powierzchniowego, który zależy od rozkładu jonów na powierzchni płytek o specyficznej orientacji krystalograficznej (porównaj Rys.2).



Rys. 1 Część asymetryczna komórki elementarnej dla apatytu fluorohydroksylowego (**I**). Jony fluoru (oznaczone na rysunku jako **F7**) znajdują się w pozycji szczególnej na płaszczyznie symetrii (pozycja 6 h m. x,y,¹/4; $P6_3/m$, ITC No 176), natomiast grupy hydroksylowe znajdują się nad lub pod płaszczyzną symetrii o wiązaniach O-H równoległych do osi śrubowej 6_3 .

Badania komórkowe wykazały, że żywotność komórek fibroblastów, oznaczana przy pomocy pomiaru spektrofotometrycznego barwnego produktu konwersji MTT przez żywe komórki fibroblastów do formazanu, a także przy pomocy pomiaru poziomu syntezy i degradacji ATP, jest skorelowana z orientacją krystalograficzną płytek na których prowadzono hodowlę. Rodzaj płytek apatytowych – o orientacji (0001), (10-10) lub (10-11) – ma również wpływ na adhezję komórek fibroblastów do podłoża, co wykazano podczas trawienia macierzy zewnątrzkomórkowej za pomocą roztworu trypsyna–0,05% EDTA, systemu nieenzymatycznego (PAA) oraz roztworu wersenianu.



Rys. 2 (a) Rzut warstwy atomów o grubości 0,5c na płaszczyznę (0001) dla fluorohydroksyapatytu. Grupy hydroksylowe wzdłuż osi śrubowej 6_3 są otoczone przez jony Ca²⁺; (b) Rzut ujemnie naładowanej warstwy atomów [2] o grubości około ¹/₄ d(10-10) na płaszczyznę (10-10).

Literatura

- [1] T.J. White & D. ZhiLi, Acta Cryst. B., 59 (2003) 1.
- [2] K. Sato., T. Kogure, H. Iwai, J. Tanaka, J. Am. Cer. Soc., 85 (2002) 3054.
- [3] N.H. de Leeuw & J.A. Rabone, Cryst. Eng. Comm., 9 (2007) 1178.

ODDZIAŁYWANIA NUKLEOTYD–AMINOKWAS W KOMPLEKSIE L-His–cIMP

Katarzyna Ślepokura

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, F. Joliot-Curie 14, 50–383 Wrocław e-mail: slep@eto.wchuwr.pl lub slep@o2.pl

Specyficzne oddziaływania typu białko–nukleotyd/kwas nukleinowy są realizowane głównie przez wiązania wodorowe pomiędzy zasadą azotową nukleotydu a łańcuchem bocznym aminokwasu, oddziaływania hydrofobowe oraz π – π stacking pomiędzy zasadą a aromatycznym łańcuchem bocznym [1]. Dla oddziaływań angażujących zasadę azotową podano pewne korelacje pomiędzy typem zasady a aminokwasem. Przykładem może być para arginina–guanina czy histydyna–guanina [2]. Wciąż jednak brak jest prostej zależności między sekwencją polipeptydu a sekwencją kwasu nukleinowego. Niewystarczająca jest również wiedza na temat modelowych, wysokorozdzielczych struktur kompleksów (soli) aminokwasów z nukleotydami. Obecnie w CSD [3] zdeponowanych jest 6 takich struktur. Z tego powodu, w celu porównania konformacji i sposobu wiązania nukleotydu inozylowego, podjęto syntezę i badania strukturalne kompleksu L-histydyny z 3':5'-cyklicznym fosforanem inozyny, L-His–cIMP.

Monoanion cIMP (*anti*/C3'-*endo*/*chair*) angażuje krawędź Hoogsteena, powszechnie wykorzystywaną do rozpoznania białko–kwas nukleinowy, w oddziaływania His····cIMP. Rozpoznanie His–Hyp jest realizowane przez specyficzne oddziaływania wykorzystujące atomy N7 i O6 hipoksantyny (Hyp), podobnie jak w L-His–IMP·MeOH·H₂O [4] (rys. 1), oraz przez π – π stacking pomiędzy His a Hyp.



Rys. 1. Oddziaływania specyficzne między jonami His⁺ i cIMP⁻ (linie przerywane) w skrysztale kompleksu L-His–cIMP.

Literatura

- [1] P.A. Rice, C.C. Correll (ed.), *Protein–Nucleic Acid Interactions: Structural Biology*. Cambridge: RSC Publishing (2008).
- [2] N.M. Luscombe, R.A. Laskowski, J.M. Thornton, Nucleic Acids Res. 29 (2001) 2860; M.M. Hoffman, M.A. Khrapov, J.C. Cox, J. Yao, L. Tong, A.D. Ellington, Nucleic Acids Res. 32 (2004) D174.
- [3] F.H. Allen, Acta Cryst. B58 (2002) 380.
- [4] K. Ślepokura, R. Petrus, Acta Cryst. C66 (2010) o265.

HIGH RESOLUTION STRUCTURE OF PETJ2 PROTEIN BELONGING TO A NOVEL GROUP OF C6-LIKE CYTOCHROMES

Wojciech Białek¹, Szymon Krzywda², Mariusz Jaskólski^{2,3}, Andrzej Szczepaniak¹

 Department of Biophysics, Faculty of Biotechnology, University of Wroclaw, Poland
 Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznan, Poland
 Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland

During oxygenic photosynthesis algal and cyanobacterial cytochromes c_6 (PetJ1) function as mobile electron carriers between two large membrane complexes cytochrome $b_6 f$ and photosystem I. However, cytochrome c_6 is not the only small, soluble cytochrome c found in a cyanobacterial cell. Recently, we identified the PetJ2 protein belonging to novel family of c_6 -like cytochromes that we tentatively designated cytochromes c_{6C} . We report here the first structure of cytochrome c_{6C} from the marine, mesophilic cyanobacterium Synechococcus sp. PCC 7002. The crystal, containing one molecule per asymmetric unit, belongs to the tetragonal P42₁2 space group with unitcell dimensions a = b = 56.13 Å, c = 49.64 Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$. The structure determined at 1.03Å and refined to an R factor of 13.2% was solved by the molecular-replacement and the overall fold was found to be similar to that of other class I c-type cytochromes. Despite high structural similarity observed between cytochromes c_6 and c_{6C} both proteins show different biochemical and biophysical properties such as the surface electrostatic properties and redox midpoint potentials. In order to understand how these differences arose we compare here structures of cytochromes c_6 and c_{6C} from the same cyanobacterium.

WYSOKOCIŚNIENIOWE STRUKTURY TAUMATYNY Z THAUMATOCOCCUS DANIELLI

Katarzyna Kurpiewska, Joanna Loch, Krzysztof Lewiński

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

Badania struktur białek wyznaczonych w warunkach wysokiego ciśnienia stanowią nową i rozwijającą się gałąź krystalochemii biomakromolekuł [1]. Wykonanie eksperymentu rentgenograficznego z wykorzystaniem diamentowych komór ciśnieniowych związane jest z szeregiem ograniczeń, dlatego badaniom poddawane są najczęściej białka o znanych strukturach, dla których możliwe jest otrzymanie w sposób powtarzalny kryształów o odpowiedniej jakości i rozmiarach [2]. Dodatkowo, korzystna jest jak najwyższa symetria analizowanych kryształów. Dotychczas w Zespole Krystalochemii Białek Wydziału Chemii UJ przeprowadzono z powodzeniem wysokociśnieniowe eksperymenty dla kryształów insuliny (symetria I2₁3) i wołowej rybonukleazy (symetria P3₂21). Badane białka zawierają w swej strukturze tylko helisy α (insulina) lub zarówno helisy α jak i arkusz β (rybonukleaza A).

Kontynuując systematyczne badania wysokociśnieniowe białek o zróżnicowanej architekturze, przeprowadzono pomiary dyfraktometryczne tetragonalnych kryształów taumatyny z *Thaumatococcus danielli* (symetria P4₁2₁2). Białko o masie cząsteczkowej ok. 22 kDa, zbudowane jest z dwóch domen, z których główna zawiera ośmioniciową baryłkę β (rysunek 1).



Rysunek 1. Trójwymiarowa struktura taumatyny.

Kryształy taumatyny otrzymano w warunkach ciśnienia atmosferycznego metodą wiszącej kropli i umieszczono w komorze ciśnieniowej typu *diamond anvil cell* (DAC). Pomiary rentgenograficzne wykonano na dyfraktometrze SuperNova firmy Oxford Diffraction (MoKα, 50 kV, 1 mA). Stwierdzono, że maksymalna wartość ciśnienia, po przekroczeniu której kryształy taumatyny tracą swoją zdolność do rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wynosi 1.1 GPa. Zarejestrowane dane dyfrakcyjne przetworzono z wykorzystaniem programu *CrysAlis*^{Pro} [3] a poprawki na absorpcję promieniowania wprowadzono korzystając z programu *REDSHAB* [4].
Struktury rozwiązano metodą podstawienia molekularnego i udokładniono przy użyciu programu *REFMAC5* z pakietu *CCP4* [5].

Rozwiązano z rozdzielczością 2.2 Å dwie wysokociśnieniowe struktury tetragonalnej taumatyny: w ciśnieniu 0.35 GPa (HP_THAU_1) i 0.52 GPa (HP_THAU_2). Prezentowane wysokociśnieniowe struktury thaumatyny wykazują subtelne zmiany w porównaniu ze strukturą taumatyny wyznaczoną w ciśnieniu atmosferycznym (struktura referencyjna), o czym świadczą wartości r.m.s pozycji atomów Cα równe 0.34 Å i 0.30 Å odpowiednio dla HP_THAU_1 i HP_THAU_2. Pod wpływem ciśnienia cząsteczka białka zmniejszyła swoją całkowitą objętość o 1% w porównaniu ze struktura referencyjna, a otrzymane wyniki wskazuja, że większej kompresji pod wpływem ciśnienia uległa domena zbudowana z krótkich helis a połączonych pętlami (3%) niż domena tworząca baryłkę β (1%). Obserwacja ta potwierdza wcześniejsze doniesienia, zaproponowane w oparciu o analizę zmian wywołanych wysokim ciśnieniem w strukturze lizozymu, sugerujące, że arkusze β są strukturalnie stabilniejsze od helis a [6]. Analiza macierzy wzajemnych odległości Ca ujawniła, że w strukturze taumatyny pod wpływem wysokiego ciśnienia dochodzi do przesunięcia fragmentów cząsteczki, w tym głównie do przysunięcia dużego fragmentu N-końcowego Ala1-Ile50 (peryferyjnie położone nici β tworzące baryłkę) do fragmentu C-końcowego Gly120-Ala207 (domena zbudowana z helis α).

- [1] R. Fourme, E. Girard, R. Kahn, A.-C. Dhaussy, M. Mezouar, N. Colloc'h, I. Ascone, *Biochim. Biophys. Acta.* **1764**, **3** (2006) 384.
- [2] K. Kurpiewska, K. Lewiński, CEJB, 5, 5 (2010) 531.
- [3] Agilent (2010). CrysAlis PRO. Agilent Technologies, Yarnton, England.
- [4] A. Katrusiak, Zeitschrift für Kristallographie, 216, 12 (2001).: Vol., Issue 646.
- [5] G.N. Murshudov, P. Skuba'k, A.A. Lebedev, N.S. Pannu, R.A. Steiner, R.A. Nicholls, M.D. Winn, F. Longa, A.A. Vagin, Acta Cryst. D67 (2011) 355.
- [6] Y. Cordeiro, J. Kraineva, R. Ravindra, L.M.T.R Lima, M.P.G. Gomes, D. Foguel, R. Winter, J.L. Silva, J. Biol. Chem. 279 (2004) 32354.

CRYSTALLOGRAPHIC STUDIES OF THE HIGH-RESOLUTION STRUCTURE OF RABBIT HISTIDINE TRIAD NUCLEOTIDE-BINDING PROTEIN 1 (rHINT1) - AMP COMPLEX

Rafał Dolot, Magdalena Ozga, Agnieszka Krakowiak, and Barbara Nawrot

Centre of Molecular and Macromolecular Studies of the Polish Academy of Sciences, Department of Bioorganic Chemistry, Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź, Poland

Histidine triad nucleotide-binding protein 1 (HINT1) belongs to a histidine triad (HIT) proteins superfamily that has a characteristic C-terminal active site motif HXHXHXX, where X is a hydrophobic residue [1]. HINT proteins are described as the most conserved members of the HIT superfamily with nucleotide hydrolase activity. HINT homologues are present in a wide variety of organisms including metazoan, plant, fungus, and bacterial kingdom [2,3,4,5,6]. Despite wide sequence conservation across kingdoms, the biological functions of HINT1 are largery unknown.

The protein studied here is a rabbit HINT1. Crystals of the rHINT1-AMP complex were obtained by the vapour diffusion method in hanging drop variant at ambient temperature using 10 mg ml⁻¹ protein solution, and a precipitant solution containing 100 μ M sodium cacodylate buffer pH 5.5-7.0, 20-30% w/v PEG 8000, both with or without addition of 100 μ M sodium acetate. Crystals of typical dimensions 0.1 × 0.2 × 0.6 mm and elongated tetragonal bypiramid shape appeared after 48-72 hours. The diffraction data were collected using synchrotron radiation at 100 K, on beamlines X12 and X13 at the EMBL, DESY, Hamburg, Germany. The diffraction data were processed, and integrated using *MOSFLM*, and scaled with *SCALA* from the *CCP4* suite [7]. The 3QGZ structure [8] was used directly as a search model in rigid-body refinement using *REFMAC5* [9]. One monomer was identified and placed in the asymmetric unit of the crystal. Refinement was carried out with *REFMAC5*.

Presented 1.20 and 1.28Å resolution structures are the first described complex of HINT1 with AMP, in contrast to other existing structures of HINT1 protein complexed with nucleotides or nucleotide analogues.

References

- [1] Brenner, C. (2002). Biochemistry 41, 9003-9014.
- [2] Bieganowski, P., Garrison, P.N., Hodawadekar, S.C., Faye, G., Barnes, L.D., and Brenner, C. (2002). *J. Biol. Chem.* **277**, 10852-10860.
- [3] Korsisaari, N., Rossi, D.J., Luukko, K., Huebner, K., Henkemeyer, M., and Mäkelä, T.P. (2003). *Mol. Cell. Biol.* **23**, 3929-3935.
- [4] Parks, K.P., Seidle, H., Wright, N., Sperry, J.B., Bieganowski, P., Howitz, K., Wright, D.L., and Brenner, C. (2004). *Physiol. Genomics* 20, 12-14.
- [5] Chou, T.-F., Bieganowski, P., Shilinski, K., Cheng, J., Brenner, C., and Wagner, C.R. (2005). J. Biol. Chem. 280, 15356-15361.
- [6] Wu, L., Wu, X., Deng, H., and Huang, Y. (2010). *Developmental and Comparative Immunology* **34**, 76-83.
- [7] Winn, M.D., Ballard, C.C., Cowtan, K.D., Dodson, E.J., Emsley, P., Evans, P.R., Keegan, R.M., Krissinel, E.B., Leslie, A.G., McCoy, A., McNicholas, S.J., Murshudov, G.N., Pannu, N.S., Potterton, E.A., Powell, H.R., Read, R.J., Vagin, A., and Wilson, K.S. (2011). *Acta Crystallogr*. D67, 235–242.
- [8] Dolot, R., Ozga, M., Krakowiak, A., and Nawrot, B. (2011). Acta Crystallog. D, (accepted).
- [9] Murshudov, G.N., Vagin, A.A., and Dodson, E.J. (1997). Acta Crystallogr. D53, 240-255.

BADANIA STRUKTURALNE METYLOFENYLOSULFONYLO-I BENZOILO- POCHODNYCH IMINOPERHYDROPIRYMIDYN

<u>Izabela Dybała</u>^a, Anna E. Kozioł^a, Elżbieta Szacoń^b, Dariusz Matosiuk^b, Janusz Stefańczyk^b i Tadeusz Tkaczyński^b

^a Zakład Krystalografii, Wydział Chemii UMCS, Lublin; ^b Katedra i Zakład Syntezy i Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Analityki Medycznej, Lublin

Pochodne sulfonamidów zawierające układ aminopirymidyny stanowią szeroką i uznaną grupę środków farmaceutycznych [1,2]. Znana jest ich aktywność farmakologiczna (głównie antybakteryjna) i struktura w ciele stałym. Tymczasem praktycznie nieznana pozostaje struktura w ciele stałym analogicznych cząsteczek zawierających układ perhydropirymidyny, podczas gdy wstępne badania wskazują na ich potencjalną aktywność farmakologiczną [3].

Przeprowadzono syntezę i rentgenowską analizę strukturalną dwu *N*1podstawionych 2-arylosulfonyloiminoperhydropirymidyn (**I**, **II**) oraz 1-arylo-2benzoiloperhydropirymidyny (**III**). Celem tego zestawienia była analiza preferencji konformacyjnych i asocjacyjnych perhydropirymidyn z uwzględnieniem zmian w strukturze cząsteczek i kryształów wywołanych zmianą hybrydyzacji 'atomu centralnego' z sp^3 w atomie siarki (**I**, **II**) na sp^2 w atomie węgla (**III**).



Cechą wspólną badanych cząsteczek jest przyjmowana przez nie w ciele stałym forma tautomeryczna – iminoperhydropirymidyny - z egzocyklicznym wiązaniem podwójnym. We wszystkich badanych cząsteczkach formuje się także silne, wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe N3–H…O, którego donorem jest protonowany atom azotu pierścienia perhydropirymidyny.

 $\mathbf{R}_2 = 4$ -CH₃ $\mathbf{R}_2 = 4$ -CH₃ $\mathbf{R}_2 = H$ Podczas gdy badane cząsteczki wykazująpewne cechy podobieństwa, sposób asocjacji w każdym z trzech kryształów jestodmienny. W strukturze I cząsteczki tworzą centrosymetryczne dimery przez wiązania

N3–H…O. Związek II krystalizuje z dwiema cząsteczkami w części symetrycznie niezależnej - łączą się one wiązaniami N3–H…O tworząc niecentrosymetrczny dimer. W krysztale III natomiast cząsteczki asocjują poprzez słabsze wiązania

N–H··· π (C5p) i C4–H···N2, tworząc łańcuch cząsteczek powtarzających się wokół osi 2₁.

- [1] B. Łucka-Sobstel, Leki działające na drobnoustroje chorobotwórcze, rozdział z A. Zejc, M. Gorczyca Chemia Leków, Wydawnictwo Lekarskie PZWL, Warszawa 2008.
- [2] G. L. Patrick, An introduction to Medicinal Chemistry, Oxford University Press, New York 1995.
- [3] D. Matosiuk, E. Szacoń, J. Stefańczyk, T. Tkaczyński, Z. Kleinrok, P. Tutka, J. Sawiniec, Preparation of new cyclic arylsulfonylguanidine derivatives with potential hypoglycaemic activity, XV-th EFMC International Symposium on Medicinal Chemistry, Edinburgh, September 1998, Book of abstr. [B. m. 1998] [b. pag] P140

NOWE KOMPLEKSY MOLEKULARNE GUANIDYNY Z KWASAMI: ADYPINOWYM, SZCZAWIOWYM, SELENOWYM (IV) I SULFAMINOWYM – BADANIA STRUKTURALNE, KALORYMETRYCZNE (DSC) I SPEKTROSKOPOWE (IR)

D. Dudzic, M. Drozd, J. Baran, A. Pietraszko

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych Polskiej Akademii Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, d.dudzic@int.pan.woc.pl

W ramach poszukiwań kryształów mających zastosowanie w optyce nieliniowej otrzymano nowe kompleksy kwasowo-zasadowe, których głównym motywem strukturalnym jest kation guanidynowy $C(NH_2)_3^+$. Uważa się, że odpowiednio dobrany kwas pozwala na zapewnienie kompleksowi trwałości i stabilności, zaś organiczny kation odpowiada za generowanie optycznych efektów nieliniowych.

Nowe związki otrzymano na drodze krystalizacji w temperaturze pokojowej z roztworu wodnego mieszaniny węglanu guanidyny z kwasami: szczawiowym (1:1), adypinowym (1:2), selenowym (IV) (1:1) i sulfaminowym (1:2). W każdym przypadku otrzymano drobne, bezbarwne i transparentne monokryształy.

Dla otrzymanych monokryształów przeprowadzono badania struktury za pomocą promieniowania rentgenowskiego. W każdym wypadku otrzymano struktury z zadowalającym czynnikiem R. Głównym oddziaływaniem międzycząsteczkowym w badanych kryształach są wiązania wodorowe o różnych długościach.

Dla nowych kryształów przeprowadzono badania z użyciem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). Na podstawie tych badań w zakresie 100 – 400 K nie stwierdzono występowania przemian fazowych.

W badaniach kompleksów wykorzystano metody spektroskopii oscylacyjnej. Widma IR zmierzono w temperaturze pokojowej na materiale proszkowym. Na tej podstawie dokonano przypisań pasm dla grup funkcyjnych występujących w badanych związkach oraz szczegółowo zanalizowano pasma pochodzące od drgań wiązań wodorowych.

MAGNESIUM FORMATE, ACETATE AND PROPIONATE COORDINATION COMPOUNDS WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

Tomasz Sierański, Ewelina Czubacka, Rafał Kruszyński

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

The coordination chemistry of magnesium ion Mg^{2+} and its binding mechanisms to bioactive molecules are of special interest due to its significant role in biological processes [1,2,3]. At molecular level, these metal ions participate in homeostasis and they are important in electrolyte pathophysiology [4]. Relating to the above, the investigations of magnesium coordination chemistry have the crucial importance associated with the need of biologically active or biologically important compounds of this metal for clinical applications. Their synthesis process should be possible simple, low-priced and environmental friendly. It is essential that these compounds toxicity should be negligible and they should be thermal stable due to conditions of medicines obtaining technological processes.

An interesting ligand, forming coordination compounds, is hexamethylenetetramine (hmta), which creates a large numbers of coordination compounds with different inorganic and organic salts. It is a clathrate type N-donor ligand thus it can be used as a model ligand for lots of bulky N-donor bioactive molecules. Thus, some coordination aspects of magnesium coordination compounds with this amine may be related to interactions of this metal with bioactive molecules and it has to be noted, that the coexistence of bio-available magnesium with other biologically active molecules in compounds is significant for both the easiness of they administration and potential agonistic properties.

The aim of the study was to obtain magnesium organic salts (formate, acetate and propionate) coordination compounds with hexamethylenetetramine in solid state. Three coordination compounds were synthesized and in solid state their general formulae are $[Mg(H_2O)_6]^{2+} \cdot 2hmta \cdot 2R^- \cdot 4(H_2O)_4$ (where R is HCOO, CH₃COO and CH₃CH₂COO). The compounds structures were determined and their characteristics were investigated by UV-VIS-IR spectroscopy as well as thermal analysis. In all cases the Mg(H₂O)₆²⁺ anion is present and the hmta molecules and acid radical anions are located in an outer coordination sphere what, due to ease dissociation in water environment is beneficial for the optimal bioavailability and pharmaceutical activity of the mentioned species.

References

[3] G. Rezaei Behbehani, A.A. Saboury, J Therm Anal Calorim, 89 (2007) 857.

^[1] M. Neykova, T. Van Almsick, G.Z. Dimitrov, Anorg Allg Chem., 632 (2006) 1554.

^[2] O. Carugo, K. Djunovic, M.J. Rizzi, J Chem Soc, Dalton Trans., (1993) 2127.

^[4] D. Radford Shanklin, Exp Mol Pathol., 83 (2007) 224.

ALKALINE EARTH METAL BROMIDE COORDINATION COMPOUNDS WITH 1,10-PHENATHROLINE

Tomasz Sierański, Ewelina Czubacka, Rafał Kruszyński

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

The study of the metal-ligand coordination systems is an active area of research due to potential application possibilities of such compounds in many fields e.g. in biochemistry or environmental chemistry [1]. In particular, the coordination chemistry of alkaline earth metal ions is of a considerable interest [2]. The research is not only concerned with magnesium and calcium but with heavier metals as well. A good example is strontium - after the development of a drug that contains it (strontium ranelate), which reduces the incidence of fractures in osteoporotic patients, an increasing awareness of the biological role of this metal has grown [3]. Considering this, the investigations of coordination chemistry of these metals group are crucial not only due to the need of biologically active compounds of clinical use, but they are also important in terms of obtaining new and environmentally friendly materials of other usage (e.g. as fluorescent markers).

The present work is the study on properties of alkaline earth metal bromide coordination compounds with 1,10-phenathroline (phen). Phen was chosen because it is an interesting chelating bidentate ligand, used as a versatile starting material for organic and inorganic supramolecular chemistry [4], exhibits luminescence properties [5] and due to possession of deshielded nitrogen atoms it can be used as a model ligand for many bioactive molecules (including amino acids, proteins and nucleotides). Besides the potential applications, the study of the cation size influence on its coordination abilities is an interesting aspect of coordination chemistry. Among the earth metal bromide phen systems only one was structurally characterized up to date: the $[Ca(H_2O)_3(phen)_2]^{2+} \bullet Br$ [6]. Three new coordination compounds of alkaline earth metal bromides with phen were obtained in solid state and their formulae are as follows: $[Mg(H_2O)_4(phen)]^{2+} \bullet 2Br \bullet 2H_2O \bullet phen, [Sr(H_2O)_4(phen)_2]^{2+} \bullet 2Br \bullet 1.5H_2O$ and $[Ba(phen)_2Br(H_2O)_3]^+ \bullet Br^- \bullet H_2O$. The structures of these coordination compounds were determined and their characteristics were investigated. The TG-DTA analysis was used to study all four compounds (including this one previously structurally characterized) stability and thermal decomposition processes. FT-IR and UV-VIS spectroscopic studies of electronic and vibrational structure were also performed.

References

- [1] L. Botana, R. Bastida, A. Macías, P. Pérez-Lourido, L. Valencia, Inorg Chim Acta, 362 (2009) 3341.
- [2] K. Wieczorek-Ciurowa, P. Dulian, A. Nosal, J. Domagała, J Therm Anal Calorim., 101 (2010) 471.
- [3] M. O'Donnell, R. Hill, Acta Biomat., 6 (2010) 2382.
- [4] A. Bencini, V. Lippolis, Coord Chem Rev., 254 (2010) 2096.
- [5] N. Armaroli, L. De Cola, V. Balzani, J.P. Sauvage, D.O. Dietrich-Buchecker, J.M. Kern, J Chem Soc. Faraday Trans., 88 (1992) 553.
- [6] D. L. Kepert, A.F. Waters, A.H. White, Aust J Chem, 49 (1996) 117.

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SODIUM AND POTASSIUM COORDINATION COMPOUNDS: $[Na(C_6H_{14}N_4)(H_2O)_4]_2 \cdot 2SCN$ and $[(C_6H_{12}N_4)(KSCN)_2]$

Ewelina Czubacka, Tomasz Sierański, Rafał Kruszyński

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

Nowadays an increasing interest is put on construction of dinuclear, multinuclear and polymeric coordination compounds created by a self-assembly of the components (including the metal salts and their complexes [1]). Solid materials containing coordination moieties are interesting due to variety of created frameworks topologies [2,3], optical [4], catalytic [5], electric [4] and magnetic [5,6] properties. Recently significant progress has been achieved in orientation and dominant assembly of building blocks into structures with particular topologies and functions, including a selective guest inclusion [7,8,9], an ion/molecular recognition [10] or an ion exchange [11,12]. The di- and more multinuclear coordination species possessing available multidentate functions are used as spacers for construction of a multidimensional compounds or for synthesis of starting materials used to production of shape and size designed nanoparticles.

Hexamethylenetatramine (hmta) is a tetradentate neutral organic ligand which can be utilized as outer coordination sphere modulator of inner coordination sphere[13] or as a building block of di- and multinuclear compounds (as a crosslinking agent [14]]). It has been used to assemble new supramolecular structures with metal ions via involving one to four N atoms of hmta molecule various coordination modes, [15,16,17,18]. Among the inorganic anions serving as a bridging ligands the most popular is ambidentate SCN⁻ due to its great tendency to linking of metal ions [19]. Additionally the antagonism of different ligands (neutral and ionic) as well solvent molecules in building into coordination spheres is fundamental, but not fully explained fact. Thus the coordination behaviour of hmta and SCN⁻ ions toward the Na⁺ and K⁺ cations in aqueous environment were studied to explain interplaying between ligands, solvent water molecules and sodium/potassium cation, as well as to check the possibility of utilizing these ligands to create multinuclear sodium/potassium complex compounds. The product of reactions of sodium and potassium thiocyanates with hmta (dimeric $[Na(hmta)(H_2O)_4]_2$ ·2SCN and polymeric $[K(hmta)(SCN)]_n$) were structurally characterised, studied by IR spectroscopy and thermal measurements.

References

- a) Liu F.C., Zeng Y.F., Li J.R., Bu X.H., Zhang H.J., Ribas J Inorg. Chem 44 (2005) 7298, b) Dohyun M., Sangmi K., Jaejoon P., Myoung S.L. J.Am.Chem.Soc. 128 (2006) 3530, c) Wang J., Djukic B., Cao J.Y., Alebrola A., Razavi F.S., Pilkington M. Inorg.Chem. 46 (2007) 8650, d) Bai Y., Shang W.L., Dng D.B., Sun J.D., Gao H. Spectrochimica Acta part A 72 (2009) 407
- [2] Zhang J., Hubert Pfalzgraf L.G. Luneau D. Inor. Chem. Commun. 7 (2004) 979
- [3] Atencio R., Briceno A., Silva P., Rodriguez J.A., Hanson J.C. New.J.Chem. 31 (2007) 33
- [4] Winter S., Weber E., Eriksson L., Csoregh I. New.J. Chem. 30 (2006) 1808
- [5] Janiak C. J. Chem. Soc. Dalton. Trans. (2003) 2781

- [6] Shi J.M., Sun Y.M., Liu L.D., Shi W., Cheng P. Dalton. Trans. (2006) 376
- [7] Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M. Acc. Chem. Res. 34 (2001) 319
- [8] Evans O.R., Lin W. Acc. Chem. Res. 35 (2002) 511
- [9] Seo J.S., Whang D., Lee H., Jun S.I., Oh J., Jeon Y.J., Kim K. Nature 404 (2000) 982
- [10] Wan W.G., Chen C.N., Liu Q.T. Chinese J.Struct.Chem. 24 (2005) 821
- [11] Lu J.Y., Macias J., Lu J., Cmaidalka J.E. Cryst. Growth. Des. 2 (2002) 485
- [12] Galan-Mascaros J.R., Dunbar K.R. Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 2289
- [13] Trzesowska Kruszynska A., Kruszynski R., Zalewicz M., Bartczak T.J. J. Coord. Chem. 63 (2010) 1013
- [14] Looney M.G., Solomon D.H. Aust.J. Chem. 48 (1995) 323
- [15] Chakraborty J., Samanta B., Batsanov A.S., Ribas J., Salah El Fallah M., Mitra S. Struct.Chem. 17 (2006) 401
- [16] a) Liu Q., Li Y.Z., Liu H.J., Wang F., Xu Z. J.Mol.Struct. 733 (2005) 25, b) Banerjee S., Choudhury A.R., Drew M.G.B., Row T.N.G., Chaudhuri S., Ghosh A. Polyhedron 26 (2007) 24
- [17] Ghosh A.K., Ghoshal D., Drew M.G.B., Mostafa G., Chaudhuri R.N. Struct. Chem. 17 (2006) 85
- [18] Wang R.H. Yuan D.Q., Jiang F.L., Han L., Gong Y.Q., Hong M.C. Cryst. Growth. Des. 6 (2006) 1351
- [19] Zhu H, Ströbele M, Yu Z, Wan Z, Meyer HJ, You X Inorg. Chem. Commun. 4 (2001) 577

ALKALI METAL HALOGENIDES COORDINATION COMPOUNDS WITH HEXAMETHYLENETETRAMINE

Ewelina Czubacka, Tomasz Sierański, Rafał Kruszyński

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

The alkali metal ions play important roles in biological systems, for example they incorporate into important biological molecules such as enzymes [1], proteins and peptides [2,3,4], nucleotides [5] and membrane lipids [6]. The coordination chemistry of cations such as Li^+ , Na^+ and K^+ is of the utmost importance because of their significant role in biological processes [7,8,9,10]. For example potassium and sodium, together with proteins switching ion channels, are responsible for maintenance of the ionic equilibrium and these cations availability in intercellar fluids are responsible for electrochemical gradients across cell membranes and in consequence for transmitting nerve impulses and regulation of cell functions [10]. The research of compound containing these cations, their ionic antagonists (like other alkaline metals) with anions existing in body fluids is thus of great importance, as they affect the sodium-potassium pump.

The present work is a continuation of medicinal-related investigations of the properties of alkali metal salts with commercially used drug -hexamethylenetetramine (hmta) which is the clathrate non-chelating neutral N-donor ligand. The hmta in aqueous media acts as a ligand and as multidentate acceptor of hydrogen bonds able to create versatile intramolecular networks [11,12]. The main goal of present work was synthesis and characterization of compounds of alkali metal halogenides salts with hmta. The four new compounds were obtained in solid state, namely $[Li(H_2O)_4]\cdot(hmta)\cdot Cl;$ $[Na(H_2O)_4(hmta)]_2\cdot(H_2O)_2\cdot Br_2;$ $[K(H_2O)(hmta)I]$ and $[Rb(H_2O)(hmta)I]$. All these complex compounds were structurally studied and characterized by thermal and spectral analyzes.

References

- [1] J.J.R.F.D. Silva, R.J.P. Williams *The Biological Chemistry of the Elements* Clarendon Press, Oxford, (1991)
- [2] M.N. Hughes The Inorganic Chemistryof Biological Processes, 2nd Edn. Wiley, New York, (1972)
- [3] R.P. Hanzlik *Inorganic Aspects of Biological and Organic Chemistry*, Academic Press, New York, (1976)
- [4] B.C. Pressman Inorganic Chemistry, Ed. by G.L. Eichhorn, Elsevier, Amsterdam, (1973)
- [5] R.M. Smith, A.E. Martell, Y. Chen Pure Appl. Chem. 63 (1991) 1015
- [6] C.B Black, H.W. Huang, J.A. Covan Coord. Chem. Rev. 135 (1994) 165
- [7] K.M. Fromm Coord. Chem. Rev. 252 (2008) 856
- [8] D.A. Phipps D. Berton (Ed.) Handbook of Metal Ligand-Interaction in Biological Fluids. Part 2, Bioinorganic Medicine, (1995)
- [9] K.L.Haas, K.J. Franz Chem. Rev. 109 (2009) 4921
- [10] R.R. Crichton Biological Inorganic Chemistry, An Introduction Elsevier, Belgium, (2008)
- [11] B.L. Li, L.X. Song, J.G. Ding, G.Q. Bian, K.B. Yu, X.Z. You Chin. J. Struct. Chem. 17 (1998) 209
- [12] V. Ganesh, M. Seshasayee, G. Aravamudan, D. Heienrik, H. Schenk Acta Crystallogr. Sect. C 46 (1990) 949

NON-CENTROSYMMETRIC COMPLEXES OF CuCl WITH UROTROPINE

Vasyl Kinzhybalo^a, Dieter Schollmeyer^b and Marian Myskiv^c

^aInstitute of Low Temperature and Structure Research, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland, ^bJohannes Gutenberg University Mainz, Institute of Organic Chemistry, Duesbergweg 10-14, D-55099 Mainz, Germany, ^cDepartment of Inorganic Chemistry, Ivan Franko National University, Cyryla & Mefodia, 6, L'viv, Ukraine

Hexamethylenetetramine (urotropine) is a well-known ligand in the chemistry of coordination polymers [1]. While the complexes of urotropine with silver salts were a subject of an extensive study [2], the structural information on copper(I) coordination compounds is much less comprehensive. Therefore the study of the copper(I) chloride complexation with urotropine was carried out. The structural description of two compounds with the following compositions: $(C_6H_{12}N_4)[CuCl]$ (I) and $(C_6H_{12}N_4)_2$ [CuCl] (II) will be presented.

The crystal structure of I (sp.gr. $P2_1$) is built of both $(CuCl)_{\infty}$ helices and isolated CuCl fragments (fig. 1a). The distorted tetrahedral cooordination environment of the Cu atoms (of the helices) comprises of two Cl and two N atoms. For the remaining Cu atoms (of the isolated fragments) trigonal planar environment of one Cl and two N atoms is observed. The molecules of urotropine act as bridging bidentante ligands.

The crystal structure of **II** (sp.gr. *Fmm2*) is built of isolated $(C_6H_{12}N_4)_2CuCl$ units (fig. 1b). The coordination environment of Cu atom is trigonal planar. The molecules of urotropine act as monodentante ligands.



Fig. 1. The view of the structure of \mathbf{I} (a) and \mathbf{II} (b).

- [1] Hexamethylenetetramine: An old new building block for design of coordination polymers. Alexander M. Kirillov, *Coordination Chemistry Reviews* **255** (2011) 1603–1622.
- [2] Silver(I)–hexamethylenetetramine molecular architectures: from self-assembly to designed assembly. S.L. Zheng, M.L. Tong, X.M. Chen, *Coordination Chemistry Reviews* **246** (2003) 185–202.

AZELAINIAN BENZIMIDAZOLIOWY – SYNTEZA, KRYSTALIZACJA, STRUKTURA ORAZ BADANIA PRZEWODNICTWA

<u>Katarzyna Pogorzelec-Glaser</u>¹, Paweł Ławniczak¹, Adam Pietraszko², M. Zdanowska-Frączek¹

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

W niniejszej pracy przedstawione zostaną wyniki badań strukturalnych oraz badań przewodnictwa elektrycznego nowego bezwodnego przewodnika protonowego otrzymanego w wyniku reakcji benzimidazolu z kwasem azelaninowym.

Związek wykrystalizował w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej P2(1)/c. Rzuty struktury na płaszczyzny bc oraz ac przedstawiono na rys.1 oraz rys.2. Charakterystyczną cechą struktury kryształu jest jego budowa warstwowa. W warstwach naprzemiennie położone są "łańcuchy" kwasu azelaninowego oraz "łańcuchy" benzimidazolu połączone wiązaniami wodorowymi (rys.1). Warstwy w sieci krystalicznej ułożone są równolegle (rys.2). Między warstwami brak jest silnych wiązań wodorowych a występują jedynie oddziaływania elektrostatyczne. Z przeprowadzonej analizy strukturalnej wynika, że przeskok protonów możliwy jest tylko w obrębie warstwy [1-4] a mikroskopowy mechanizm przewodnictwa materiału można oprzeć na modelu Grothussa.



Rys.1 Pojedyncza warstwa azelinianu benzimidazoliowego.

Rys.2 Ułożenie warstw w sieci krystalicznej azelinianu benzimidazoliowego.

Przewodnictwo stałoprądowe σ_{dc} dla polikrystalicznych próbek azelinianu benzimidazoliowego wyznaczono metodą spektroskopii impedancyjnej w zakresie częstości 1Hz-10MHz oraz temperatur od 115K do 363K. Zależność przewodnictwa stałoprądowego σ_{dc} od odwrotności temperatury spełnia równanie Arrheniusa (rys. 3) co sugeruje, że przewodnictwo elektryczne badanego materiału związane jest z procesem aktywacyjnym. Posługując się zależnością Arrheniusa wyznaczono energię aktywacji tego procesu.



Rys. 3. Wykres Arrheniusa dla AzeBen. Obliczona z równanie Arrheniusa energia aktywacji podana jest na rysunku.

Przewodnictwo zmiennoprądowe $\sigma'(\omega)$ dla różnych temperatur z zakresu stosowanego w doświadczeniu przeanalizowano również metodą skalowania zaproponowaną przez Summerfielda [5]. Uzyskane w wyniku procedury skalowania rezultaty wskazują że proces odpowiedzialny za przewodnictwo elektryczne azelainianu benzimidazoliowego jest jednorodny i niezmienny w całym zakresie stosowanych temperatur.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010 – 2013 jako projekt badawczy Nr N N202 368139.

Literatura

[1] J.C.MacDonald, Crystal Growth & Design V1 (2001) 29

- [2] K.Pogorzelec-Glaser, J. Garbarczyk, Cz. Pawlaczyk, E. Markiewicz, Mat. Sci Poland 24 (2006) 245
- [3] K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko E. Markiewicz, J. Power Sources 173 (2007) 800
- [4] P. Ławniczak, K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk, A. Pietraszko, L. Szcześniak, J.Phys. Condens Mat 21 (2009) 345403
- [5] S. Summerfield Philos. Mag. B52 (1985) 9

STRUKTURA ORAZ PRZEWODNICTWO NOWYCH PRZEWODNIKÓW PROTONOWYCH NA BAZIE BENZIMIDAZOLU

Katarzyna Pogorzelec-Glaser¹, <u>Paweł Ławniczak</u>¹, Cz. Pawlaczyk¹, D. Glaser

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

W niniejszej pracy zaprezentowane zostaną wyniki badań strukturalnych oraz właściwości elektryczne przedstawicieli nowej grupy związków należących do bezwodnych przewodników protonowych [1,2,3,4]. Pierwszymi wytworzonymi materiałami są glutarynian oraz pimelinian benzimidazolowy, dla których wykonano w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu badania rentgenowskie umożliwiające określenie ich struktur krystalograficznych oraz molekularnych.

Glutarynian benzimidazoliowy (GluBen) wykrystalizował w układzie trójskośnym w centrosymetrycznej grupie przestrzennej $P\overline{1}$, zaś pimelinian benzimidazoliowy (PimBen) należy do układu jednoskośnego z grupą przestrzenną P2₁/n. Omawiane struktury są typu warstwowego..



a)

Rys 1 .Aranżacja molekuł kwasów i benzimidazolu w pojedynczej warstwie: a) glutarynianbenzimidazoliowy, b) pimelinian benzimidazoliowy.

b)

W celu określenia przewodnictwa elektrycznego zastosowano metodę spektroskopii impedancyjnej. Pomiary impedancji elektrycznej wykonano przy użyciu szerokopasmowego spektrometru dielektrycznego AlphaA Analyzer firmy Novocontrol. Przykładowy wykres Nyquista, pokazujący związek Z"(Z'), otrzymany dla PimBen w T=333,3K, przedstawiony jest na rys. 2.



Rys.2. Wykres Nyquista dla PimBen w temperaturze T=333,3K.

Zależność przewodnictwa stałoprądowego dla obu badanych związków od odwrotności temperatury przedstawia rys. 2. Wartość energii aktywacji dla poszczególnych związków wynosi: $E_A=1,58$ eV dla PimBen oraz $E_A=2,78$ eV dla GluBen.



Rys 2. Wykres Arrheniusa dla GluBen i PimBen.

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

NOWE PRZEWODNIKI PROTONOWE Z ANIONAMI SELENOWYMI – OTRZYMYWANIE, STRUKTURA ORAZ WŁASNOŚCI

Katarzyna Pogorzelec-Glaser¹, Paweł Ławniczak¹, Adam Pietraszko²

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

Szybki postęp technologiczny i rozwój cywilizacyjny wymusza poszukiwanie nowych źródeł energii, dlatego kluczowym zagadnieniem jest wytworzenie materiałów o przewodnictwie protonowym, które mogą znaleźć zastosowanie w ogniwach paliwowych. W nurcie tych poszukiwań wiele uwagi poświęca się układom związków heterocyklicznych z kwasami nieorganicznymi takimi jak H₂SO₄, czy też H₃PO₄. Stwierdzono, że związek imidazolu z kwasem siarkowym charakteryzuje się dobrymi właściwościami przewodzącymi w temperaturze do 150°C [1,2]. Dodatek imidazolu (lub pirazolu) powoduje powstanie defektów strukturalnych wokół reszt kwasowych i przewodnictwo w takich układach jest związane z przeskokiem protonu pomiędzy grupami $XO_4^{2^-}$. Naszym celem jest otrzymanie nowych związków, w których anionem będzie grupa $SeO_4^{2^-}$ natomiast kationami będą grupy heterocykliczne zawierające azot, które mogą spełniać funkcję zarówno donora jak i akceptora protonów.

Pierwszym otrzymanym związkiem jest selenian imidazoliowy (rys.1), który wykrystalizował w układzie krystalograficznym tetragonalnym w grupie przestrzennej P4(1)2(1)2



Rys.1. Selenian imidazoliowy- widok wzdłuż osi a.

Dla uzyskanej soli przeprowadzono badania termiczne przy użyciu DSC firmy Perkin Elmer DSC-7 w zakresie temperatur 120 – 390 K. Z otrzymanych krzywych można stwierdzić, że temperatura topnienia tego związku wynosi około 354K, nie występują przejścia fazowe.

Badania przewodnictwa elektrycznego wykonano metodą spektroskopii impedancyjnej przy użyciu miernika ALPHA A Frequency Analyzer firmy Noovocontrol, w szerokim zakresie częstotliwości (od 0,1 Hz do 1GHz) i temperatur (290 – 470 K). Na rys 2. przedstawiono zależność przewodnictwa w funkcji temperatury.



Rys.2 Zależność przewodnictwa w funkcji temperatury selenianu imidazoliowego.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010 – 2012 jako projekt badawczy Nr N N202 203738.

- [1] H.C.Freeman, F.Huq, J.M. Rosalky, et al, Acta Cryst. B31, 2833, (1975)
- [2] K.D.Kreuer, A.Fuchs, M.Ise, et al, *Electrochimica Acta* 43, Nos.10-11, (1998)

BADANIA STRUKTURALNE PRODUKTÓW REAKCJI 5-METYLO-5-FENYLOHYDANTOINY Z JONEM NIKLU(II)

Mariola Puszyńska-Tuszkanow, Urszula Połata, Marek Daszkiewicz¹, Maria Cieślak-Golonka

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Chemii Nieorganicznej i Strukturalnej, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław ¹ 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) i srebrem(I), badano pod kątem poszukiwania nowych leków przeciwnowotworowych [1,2].

Celem pracy było określenie struktury produktów reakcji 5-metylo-5fenylohydantoiny (5m5fhyd) (Rys. 1) z niklem(II). W warunkach eksperymentu

(roztwór steżonego amoniaku) w pierwszej kolejności krystalizuje związek fioletowy o składzie $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_2(mfhyd)_2] \cdot 1.23NH_3$ (A), а po upływie 4 dni następuje zmiana jego zabarwienia na niebieski - $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_2(mfhyd)_2] \cdot 1.26H_2O(\mathbf{B}).$ Związek (A) krystalizuje, w trójskośnym układzie krystalograficznym, grupie przestrzennej P-1. Natomiast związek (B) krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym, w centrosymetrycznej grupie przestrzennej P21/c.



Rys. 1

można stwierdzić, iż sferę koordynacyjną wokół atomu niklu(II) stanowią dwa zdeprotonowane atomy azotu N3 dwóch cząsteczek liganda hydantoinowego, dwie cząsteczki wody i dwie cząsteczki amoniaku. Oba związki nie wykazują zmiany składu bezpośredniego otoczenia jonu niklu(II), a jedynie zewnętrznej sfery koordynacyjnej.

badań

W prezentowanym komunikacie zostaną przedstawione wyniki analizy obu związków i omówione zmiany, jakie zachodzą podczas przebudowy związku (**A**) w (**B**).

Praca finansowana w ramach grantu Nr. N N204 331037.

Na podstawie

Literatura

[1]. A. Balakova, R. Buyukliev, I. Tcholakova, Eur. J. Mol. Struct. 38 (2003) 627.

dotychczasowych

[2]. M. Puszyńska-Tuszkanow, T. Grabowski, M. Daszkiewicz, G. Maciejewska, A. Adach, J. Wietrzyk, M. Cieślak-Golonka, J. Inorg. Biochem. 105 (2011) 17.

A NOVEL POLYMORPH OF 2-METHYL-5-NITROIMIDAZOLE-1-ETHANOL CHLORIDE

Urszula Kalinowska², Justyn Ochocki², <u>Jakub Wojciechowski</u>¹, Wojciech M. Wolf¹

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

Metronidazole (2-methyl-5-nitroimidazole-1-ethanol) is the drug effective in the treatment and prophylaxis of various anaerobic infections, particularly those caused by Gram-negative bacteria and several protozoa. It is particularly active against anaerobic intra-abdominal, genital, oral, dental and respiratory infections as well as meningitis, brain abscess and osteomyelitis. The drug is useful as surgical prophylaxis for obstetric and gynecological, colorectal, and appendectomy surgeries. However, on the contrary to the wide medical applications only limited number of metronidazole derivatives have been investigated by the x-ray structure analysis so far. Recently, we determined the crystal structure of novel metronidazole chloride polymorph. The crystal is constituted of dimers where protonated cations are linked through the strong hydrogen type interactions with the chloride anions. Conformation of molecule is affected by electron density delocalizations involving polar groups and lone pairs. The latter effects were examined using the *Natural Bond Orbital* methodology. Wave functions were calculated at the *ab initio* level.

Crystal data: a = 10.0054(5), b = 11.3742(5), c = 17.9647(10) Å, α = 83.242(1), β = 86.078(1), γ = 67.273(1) °, *triclinic*, *P*-1, MoK α radiation, Brucker SMART APEX II diffractiometer, 17109 measured reflections, 8590 unique data, R_{int} = 0.009, wR2 = 0.100, conventional R = 0.035 for 7364 reflection with $F>4\sigma(F)$ and R = 0.041 for all data, S = 1.059. Software used for structure solution and refinement: *SHELXTL* (Ver. 6.14)



Structure of the novel metronidazole polymorph. Displacement ellipsoids are displayed at the 50% probability level.

The authors would like to acknowledge support from the Polish Ministry of Science and Higher Education project N405 303236.

TIOPHENEDIBORONIC ACIDS - COMBINED SYNTHETHIC, STRUCTURAL AND THEORETICAL STUDIES

<u>Krzysztof Durka</u>,^{*a,b*} Sergiusz Luliński,^{*b*} Elena Borowska,^{*b*} Janusz Serwatowski,^{*b*} Krzysztof Woźniak^{*a*}

^aDepartment of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1 ^bDepartment of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3

Organoboronic derivatives of heteroaryl compounds are of prime importance as versatile and convenient reagents in modern organic synthesis and medicine. Thus, it is highly desirable to develop new synthetic strategies leading to novel functionalized derivatives. On our particular interest are tiophenediboronic derivatives. In general by a proper selection of self-complementary hydrogen-bonding groups (*e.g.* amide or carboxylic groups) one can control a creation of the supramolecular entities in the solid state and to produce networks with a predictable structural features and properties. Recent work has revealed a usefulness of the $B(OH)_2$ group in such studies. In this work we present new methods for the synthesis of heteroaryl diboronic acids and structurally characterize new derivatives. It should be noted that these are the first representatives of these class of the compounds.

The metalation of tiophene 3-azaester derivative (1) with LDA (-80°C) fallowed by the addition of $B(OEt)_3$ results in the selective formation of 2,3-thiophenediboronic acids (1a). Hovewer, in situ lithiation/boronation of with LTMP/B(OiPr)₃ at ca -80 °C followed by hydrolysis gave 2,4-tiophenediboronic acid as a main product (1b). Finally, we have investigated the thermal behaviour of 1Li. Thus, 1Li was treated with 1.1 equiv of *n*BuLi followed by warming up to the room temperature. Hydrolysis and subsequent workup afforded the cyclic diborinic acid in low yield (3c). The studies on the machanism of these reactions have been strongly supported by the theoretical calculations.



Diboronic acid **1a** as well as cyclic dimer **1c** have been structurally characterized. The structure of **1a** do not form commonly observed for boronic acids

hydrogen-bonded centrosymmetric $\mathbb{R}_{2}^{2}(8)$ dimers. Instead several other construction are formed. The simpler involves intermolecular O–H...O bridges giving rise to (110) or (110) chains. The propagation of the chains and iteractions with water molecules give so-called hydrogen-bonded 'double brick wall' architecture (**Figure 1**).



Figure 1. Fragments of the crystal lattice of **2** showing the hydrogen-bonding motifs formed between diboronic acid and water (a,b). The blue arrows show the direction of chains propagation.

The supramolecular assembly of **1c** features interesting patterns of hydrogenbond network. Each OH group interacts with two neighbors forming hydrogen-bonded α -helix, consisting of repeated triplets of molecules. As it has been shown on **Figure 2**, two α -helix resulting from the same molecule, preserve opposite directions. The antiparallel chains assembly to form 3D network that contains opened microchannels (**Figure 2b**).



Figure 2. View of the network constructed from diborinic acid **1c** showing α -helical hydrogen-bond arrangement (*a*). Two adjacent helices are parallel, but oriented in the opposite direction. Hexagonal channels viewed along *Z* axis (*b*).

DIBORONIC ACIDS IN CRYSTAL ENGEENERING NEW ARCHITECTURES OF HYDROGEN-BONDED SUPRAMOLECULAR SYSTEMS

<u>Krzysztof Durka</u>,^{*a,b*} Radosław Kamiński,^{*a*} Sergiusz Luliński,^{*b*} Janusz Serwatowski,^{*b*} Krzysztof Woźniak^{*a*}

^aDepartment of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1 ^bDepartment of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3

Boronic acids have also been widely used as a reagents for the targeted synthesis of compounds with numerous applications in the area of organic synthesis and pharmaceuticals. Boronic acids are also utilized as an inhibitors of proteases and sensors for carbohydrates. Since such interactions proceed through molecular recognition, the involvement of the $B(OH)_2$ unit could be envisaged as involving formation of non-covalent bonds (*e.g.* hydrogen bonding). Due to the presence of an additional boronic group, diboronic acids offer a higher level of possible assembly and complexity. Diboronic acids has been recently used as a new building block in crystal engineering.

On the course of investigations of hydrogen-bonded materials we turned our attention on the new derivatives of diboronic acids. On our particular interest are 1,4-diboronic (**1a-d**) acids which contains fluorine substituents (in different numbers and positions). We have shown how the the intramolecular atomic effects (*e.g.* inductive effects of halogen atoms) as well as the subtle intermolecular forces (weak B...F interactions) can affect the crystal structure.



Figure 1. Structural studies of 1,2-diboronic acids: polymorph one (a), and a nanotube from a polymorph two (b).

In our very recent efforts we managed to develop a novel synthetic approach to 1,2-phenylenediboronic acid (2). According to X-ray studies, unique arrangement of water molecules in the first polymorph can be regarded as a 1-dimensional water 'tape' structure. Packing of second polymorph is constructed from a parallel nanotubes with strongly polar walls and possesses a potentially significant volume for the guest insertion.

STRUCTURAL AND CHARGE DENSITY STUDIES OF ORGANIC-INORGANIC [ArBF₃]⁻ X⁺ COMPOUNDS

<u>Radosław Kamiński</u>,^a Krzysztof Durka,^{a,b} Marek Dąbrowski,^b Katarzyna N. Jarzembska,^a Janusz Serwatowski,^b Krzysztof Woźniak^a

^a Departament of Chemistry, University of Warsaw, Warszawa, Poland ^b Department of Chemistry, Warsaw University of Technology, Warszawa, Poland

Boron-based hybrid compounds are very attractive due to their numerous applications in modern synthetic chemistry as well as in materials chemistry. Our recent investigations show that experimental charge density studies (combined with computations) can be successfully utilized to explain reactivity and behavior of arylboronic azaesters.[1] Therefore, further search for compounds which could serve as possible optical devices lead us to the hybrid organic-inorganic complexes of $[ArBF_3]^-X^+$ type (Ar = aryl, X⁺ = positively charged organic or inorganic species). The fact that they have an aromatic easily substituted moiety and changeable cation, makes them excellent model systems to investigate various phenomena that occur in the solid state (*e.g.* fluorescence or light-induced structural changes). Hence, we will present in this contribution our preliminary charge density studies of model hybrid organic-inorganic boron complex, PhBF₃K, and similar compounds in terms of the Hansen-Coppens multipole model [2] followed by QTAIM analysis [3] and theoretical calculations.

References

- [1] K. Durka, R. Kamiński, S. Luliński, J. Serwatowski, K. Woźniak, PCCP, 2010, 12, 13126.
- [2] N. K. Hansen, P. Coppens, Acta Cryst. 1978, A34, 909.
- [3] R. F. W. Bader. Atoms in Molecules A Quantum Theory. 1990, Oxford: Oxford University Press.

SYNTEZA, STRUKTA ORAZ BADANIA SPEKTROSKOPOWE KOMPLEKSU EUROPU Z KWASEM ALENDRONOWYM

Michał Babij, Anna Mondry

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-303 Wrocław

Związki fosforoorganiczne [1] ze względu na swoje występowanie w organizmach żywych zawsze stanowiły przedmiot badań naukowych. Grupą takich fosforoorganicznych związków biorących udział w gospodarce tłuszczowej i kostnej są bisfosfoniany[2]. Związki te w medycynie znalazły szerokie zastosowanie, jako leki przeciwosteoporetyczne[3]. Jedną z takich substancji jest kwas alendronowy. Kompleksy tego liganda z lantanowcami, ze wglądu na podobieństwo metali ziem rzadkich do magnezu i wapnia, mogą pomóc w zrozumieniu mechanizmu terapeutycznego bisfosfonianów.

Dlatego też badania zostały skupione na kompleksie europu z kwasem alendronowym (kwas (4-amino-1,1-hydroksylobutynylo)bisfosfonowy, NH₂CH₂CH₂ CH₂COH(H₂PO₃)₂ - H₄A) jako potencjalnej sondzie luminescencyjnej. Krystaliczne proszki kompleksu zostały otrzymane poprzez powolne odparowanie roztworów powstałych z mieszaniny EuCl₃ z roztworem soli sodowej kwasu alendronowego w stosunku molowym M:L = 2:1 w różnych pH w zakresie od 4 do 8. Tak otrzymane proszki zostały poddanie analizie elementarnej w celu określenia składu. Następnie zostały zmierzone dyfraktogramy proszkowe XRD, które porównano z wcześniej otrzymanymi XRD dla czystego kwasu oraz dla kompleksu neodymowego z kwasem alendronowym. Analizę widm spektroskopowych FTIR wykonano w celu potwierdzenia kompleksacji jonu europu prze ligand kwasu alendronowego. Wykonane widma emisyjne i wzbudzeniowe zmierzono w celu spradzenia właściwości luminescencyjnych kompleksu.

Wykonane pomiary i wyniki otrzymanych analiz sugerują, iż kompleks europu z kwasem alendronowym jest homologiczny w stosunku do już opisywanego wcześniej kompleksu neodymowego z tym kwasem. Podobnie jak neodym – europ jest koordynowany przez dwie grupy fosfonianowe, hydroksylową i trzy czasteczki wody. W wynikach spektroskopii emisyjnej kompleksu obserwowana jest intensywna emisje z poziomu ⁵D₀ do poziomów ⁷F przy wzbudzeniu w poziom L₆.Przejscie ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂ jest dużo intensywniejsze niż przejście ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₁ co potwierdza kompleksację jonu lantanowca oraz udowadnia, iż powstałe w ten sposób otoczenie europu ma niską symetrię. Na widnach wzbudzeniowych nie obserwuje się ani efektu: przeniesienia energii ani przeniesienia ładunku[4].

Literatura

[4] Mondry A., Starynowicz P., Eur. J. Inorg Chem. 9 (2006) 1859-1867.

^[1] Murphy PD., Organophosphorus reagents: a practical approach in chemistry Oxford 2004.

^[2] Ehrick RS., Capaccio M., Puleo DA., *Bioconjugate Chemistry* **19** (2008) 315-321.

^[3] Cremers, SCLM., Pillai GC., Papapoulos SE., Clinical Pharmacokinetics 44 (2005) 551-570.

STRUKTURA NOWYCH KOMPLEKSÓW KWASU BENZO[b]FURANOKARBOKSYLOWEGO Z JONAMI METALI

Aleksandra Drzewiecka^{1,2}, Anna E. Kozioł², Kinga Ostrowska³

¹Instytut Fizyki Polskiej Akademi Nauk, Warszawa ²Wydział Chemii Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, Lublin ³Wydział Farmaceutyczny Uniwersytetu Medycznego, Warszawa

Postęp w medycynie spowodował wzrost długości życia ludzkiego poprzez wprowadzenie antybiotyków do walki z chorobami zakaźnymi. Niestety wiele gatunków bakterii nabyło odporność na powszechnie stosowane leki oraz zmieniło swoje właściwości antygenowe. Jedną z metod walki z drobnoustrojami jest poszukiwanie nowych, skutecznych, tanich i nietoksycznych leków. Leki te można uzyskać m.in. poprzez pozyskiwanie aktywnych związków chemicznych pochodzenia naturalnego, uzyskiwanych z roślin jak m.in. pochodne benzofuranu. Ważną grupę stanowią pochodne kwasów benzo[b]furanokarboksylowych. Na Uniwersytecie Medvcznym w Warszawie otrzymano na drodze syntezy chemicznej serię takich związków. Część z badanych pochodnych wykazała aktywność mikrobiologiczna [1]. Ponadto otrzymane związki jak również ich estrowe pochodne posiadają właściwości cytotoksyczne, mianowicie silnie działanie hamujące wzrost komórek raka nerek, niedrobnoziarnistego raka płuc oraz białaczki [2,3]. Pomimo dużego zainteresowania pochodnymi benzofuranu i wieloma doniesieniami literaturowymi o ich właściwościach i zastosowaniach, brak jest informacji strukturalnych o kompleksach tych związków z jonami metali.

Zaplanowano uzyskanie produktów o większej aktywności biologicznej niż związek wyjściowy poprzez kompleksownie pochodnej kwasu 2-benzo[b]furanokarboksylowego do jonów metali. Stosując technikę klasycznej syntezy chemicznej oraz metodę elektrochemiczną, udało się uzyskać serię kompleksów z jonami Na⁺, Cu²⁺ i Zn²⁺ [4].

Badania strukturalne, uzyskane na podstawie rentgenowskiej analizy strukturalnej, dla trzech kompleksów kwasu 7-acetylo-6-metoksy-3-metylo-2benzo[b]furanokarboksylowego (**HL**) wykazują zmienną konformację liganda i różne sposoby koordynacji jonów metali. Anion L pełni rolę liganda monodentnego, didentnego mostkującego i tridentnego chelatującego. Zostanie przedstawiony sposób koordynacji ligandów do jonu centralnego, ze szczególnym uwzględnieniem konformacji grup funkcyjnych takich jak $-COO^{-}$ oraz $-C(=O)CH_3$. Ponadto będzie przedstawione upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej i rodzaje oddziaływań niekowalencyjnych stabilizujących fazę stałą.



Stechiometria kompleksów: [Na L HL] HL [Zn L₂ 2H₂O] [Cu₂ L₄ 2EtOH] 2H₂O

HL

- [1] W. E. Courchesne, E. Hejchman, D. Maciejewska, J. Kossakowski, K. Ostrowska (2008) *Patent Application* Nr US2009/0270496.
- [2] K. Ostrowska, Rozprawa doktorska, AM Warszawa (2007).
- [3] J. Kossakowski, K. Ostrowska, E. Hejchman, I. Wolska, Il Farmaco 60 (2005) 519.
- [4] A. Drzewiecka, Rozprawa doktorska, UMCS Lublin (2010).

SORPCYJNE WŁAŚCIWOŚCI POROWATEGO KOMPLEKSU MIEDZI(I) Z LIGANDEM TRIAZOLOWYM

Barbara Filipowicz, Agata Białońska, Krzysztof Drabent

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

Struktury polimeryczne z regularnymi mikroporowatymi kanałami określane są jako *metal-organic frameworks* (MOF) lub porowate polimery koordynacyjne (PCP). Stanowią one obiecujące materiały znajdujące zastosowanie w katalizie, separacji, przechowywaniu gazów i rozpoznaniu molekularnym [1]. Jednak podobne funkcje mogą być realizowane także przez porowate struktury zawierające cząsteczki połączone poprzez dobrze zdefiniowane oddziaływania niekowalencyjne. Wśród tych oddziaływań na szczególną uwagę zasługują wiązania wodorowe, oddziaływania stakingowe π - π oraz słabe kontakty elektrostatyczne [2].

Reakcja pomiędzy Cu(CH₃CN)₄(ClO₄) i ligandem *N*-[(*E*)-4-chlorofenylometylideno]-4-*H*-1,2,4-triazolo-4-aminowym (**L1**) w acetonitrylu prowadzi do otrzymania w postaci monokrystalicznej dimerycznego kompleksu {[Cu₂(**L1**)₄](ClO₄)₂}•2CH₃CN [3]. W wyniku oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy jonami Cu(I) i atomami chloru ligandów związek tworzy trójwymiarową porowatą sieć supramolekularną. W powstałych kanałach ulokowane są aniony nadchloranowe oraz nieuporządkowane cząsteczki nieskoordynowanego rozpuszczalnika. Układ jest nietrwały i na powietrzu łatwo traci cząsteczki acetonitrylu z jednoczesnym rozdrobnieniem kryształu. Jednak umieszczenie świeżo otrzymanych kryształów w parach innego rozpuszczalnika powoduje wymianę solwatującej cząsteczki acetonitrylu na cząsteczki tego rozpuszczalnika.

W komunikacie przedstawiamy wyniki badań zdolności sorpcyjnych supramolekularnego układu zbudowanego na bazie dimerów $\{[Cu_2(L1)_4](ClO_4)_2\}$ • 2CH₃CN w stosunku do węglowodorów aromatycznych toluenu, *orto-*, *meta-* i *para-*ksylenów oraz metanolu i dichlorometanu.



 $\{[Cu_2(L1)_4](ClO_4)_2\}\bullet 2CH_3CN$

 ${[Cu_2(L1)_4](ClO_4)_2} \cdot 2CH_3C_6H_5$

- [1] T. Uemura, N. Yanaia, S. Kitagawa, Chem. Soc. Rev., 38(2009)1228–1236.
- [2] S. Hu, K.-H. He, M.-H. Zeng, H.-H. Zou, Y.-M. Jiang, Inorg. Chem. 47(2008)5218-5224
- [3] K. Drabent, Z. Ciunik, P. J. Chmielewski, Eur. J. Inorg. Chem., 2003 1548.

STRUKTURA KRYSTALICZNA FORM POLIMORFICZNYCH INDOLIN-2-ONU

Barbara Hachuła¹, Anna Jarczyk¹, Maciej Zubko², Joachim Kusz²

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice ² Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Indolin-2-on stanowi szkielet związków, przejawiających szerokie spektrum aktywności biologicznej, które obejmuje działanie m.in. antyoksydacyjne, antynowo-tworowe czy antywirusowe (anty-HIV) [1,2].

Badania wykazały, że istnieją trzy odmiany polimorficzne indolin-2-onu [3,4]:

Forma I

- krystalizuje z roztworu wodnego acetonu (1:1 v/v) w postaci bezbarwnych wielościanów;

- układ jednoskośny, SG= $P2_1/c$, a=12.8234(3)Å, b=8.0674(2)Å, c=13.4505(3)Å, $\beta=111.531(2)^\circ$, V=1294.38(5)Å³, Z=8, $D_x=1.366$ gcm⁻³, T=100(1)K, $R_I=0.0288$ dla 2296 refleksów. Molekuły Formy I są połączone wiązaniami wodorowymi N-H···O, tworzącymi w sieci krystalicznej dimery, $R_2^2(8)$.

Forma II

- krystalizuje z roztworu acetonu w postaci bezbarwnych igieł;

- układ jednoskośny, SG= $P2_1/c$, a=14.2644(9)Å, b=12.9569(8)Å, c=6.9931(4)Å, $\beta=100.393(6)^{\circ}$, V=1271.28(13)Å³, Z=8, $D_x=1.391$ gcm⁻³, T=100(1)K, $R_I=0.0348$ dla 2253 refleksów. Molekuły Formy II są połączone wiązaniami wodorowymi N-H···O, tworzącymi w sieci krystalicznej dimery, $R_2^2(8)$.

Forma III

- krystalizuje z roztworu metanolowego w postaci bezbarwnych płytek;

- układ trójskośny, SG= $P\overline{1}$, a=5.6075(1)Å, b=13.0331(3)Å, c=14.8275(3)Å, $\alpha=114.825(2)^{\circ}$, $\beta=100.483(2)^{\circ}$, $\gamma=91.664(2)^{\circ}$, V=960.32(3)Å³, Z=6, $D_{\rm x}=1.381$ gcm⁻³, T=100(1)K, $R_I=0.029$ dla 3329 refleksów. Molekuły Formy III są połączone wiązaniami wodorowymi N-H···O, generując łańcuchy, ułożone wzdłuż osi krystalicznej a.







- [1] J. G. Rodríguez, A. Urrutia, L. Canoira, Int. J. Mass Spectrom. Ion. Processes, 1997, 161, 113.
- [2] C. V. Galliford, K. A. Scheidt, Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, 8748.
- [3] CCDC reference numbers: 817385 817390.
- [4] Barbara Hachuła, Maciej Zubko, Joachim Kusz, Jerzy Borek, w recenzji.

STRUKTURA CZĄSTECZKI I KRYSZTAŁU GLIKOZYLOWYCH WODORONADTLENKÓW

<u>Przemysław Kalicki</u>, Barbara Szechner, Marek Chmielewski, Zofia Urbańczyk-Lipkowska

Instytut Chemii Organicznej PAN, 01-224 Warszawa e-mail:pkalicki@icho.edu.pl

Wodoronadtlenki pochodnych cukrowych są atrakcyjnymi chiralnymi substratami o własnościach epoksydujących. Ze względu na utleniające właściwości mogą być również uważane za potencjalne związki o działaniu przeciwmalarycznym. Z tego względu opracowano nowe metody syntezy tych związków [1]. Otrzymano różnorodne pochodne w tym, sfunkcjonalizowane lipofilowymi resztami kwasów tłuszczowych.



Struktura krystaliczna pochodnych liposacharydów o długich łańcuchach pochodzących od kwasu tłuszczowego przypomina postulowane dla niektórych naturalnych biosurfaktantów struktury warstw podwójnych. W takiej strukturze części hydrofilowe znajdują się na zewnątrz a lipofilowe wewnątrz warstwy. Postulowane poprzednio wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe pomiędzy grupą nadtlenkową i pierścieniowym atomem tlenu w strukturach wszystkich pochodnych zastąpione jest przez wiązanie międzycząsteczkowe, najczęściej z utworzeniem helikalnych motywów.

Praca finansowana z funduszy Rozwoju Regionalnego Unii Europejskiej, Projekt POIG.01.01.02.-14–102/09 oraz z funduszy MNiSW, grant N204 239436.

Literatura

[1] B. Szechner et al., Carb. Res. 345, 264-268, 2010.

PRZEŁOM W PRZEWIDYWANIACH STRUKTUR KRYSTALICZNYCH - IV i V "BLIND TEST"

Mateusz Kęska, Kamila Taczanowska i Izabella Mossakowska

Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej Politechniki Wrocławskiej, Wyb. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Przewidywanie struktur krystalicznych jest dziedziną dynamicznie rozwijająca się. Intensywny rozwój chemii obliczeniowej owocuje coraz bardziej dokładnymi opisami matematycznymi, a także specjalnymi programami komputerowymi, które służą do obliczenia energii i drgań nie tylko molekuł, ale i dużych układów tworzących strukturę krystaliczną.

Bardzo ważnym aspektem w przewidywaniu struktur krystalicznych, przyczyniającym się do rozwoju metod obliczeniowych są tzw. "ślepe testy" (ang. "blind test"). W naszej pracy chcemy skupić się na czwartym i piątym "ślepym teście", a także postępie jaki dokonał się w tej gałęzi krystalografii.

W roku 1999 odbyły się pierwsze warsztaty przewidywania struktur kryształów CCDC (The Cambridge Crystallographic Data Centre), w których wzięły udział liczące się międzynarodowe centra badawcze. Osiem lat później, w roku 2007, zorganizowano czwarty "ślepy test", do którego przystapiło 14 grup badawczych. Ich celem było, przy użyciu dowolnych metod generowania, przewidzieć najbardziej prawdopodobną strukturę krystaliczną dla czterech związków chemicznych: trzech pojedynczych cząsteczek oraz kokryształu. Grupy badawcze miały za zadanie przewidzieć struktury krystaliczne, biorąc pod uwagę jedynie schematy cząsteczek. Struktury krystaliczne chociaż znane organizatorom, nie zostały podane do publicznej wiadomości do czasu zakończenia testu. Analiza wyników z czwartego "ślepego testu" pokazała, że nastąpił bardzo duży postęp w przewidywaniu struktur w porównaniu z poprzednim trzecim testem. Wielkim sukcesem może poszczycić się grupa, która prawidłowo wyznaczyła wszystkie cztery struktury (Neumann, Leusen & Kendrick), a zastosowała metody kwantowe DFT obok metod Mechaniki Molekularnej [1]. Takie wyniki potwierdzają istotne ulepszenie w metodach modelowania. Sugeruje to, że przynajmniej dla niewielkich i sztywnych cząsteczek można już je wykorzystywać w badaniach. W 2009 roku odbył się piąty "ślepy test" przewidywania struktur kryształów. We wrześniu 2010 roku zostały zebrane i omówione wyniki wszystkich grup. Wyniki pokazały jeszcze większy postęp w przewidywaniu struktur krystalicznych. Dwie grupy doszły różnymi metodami do poprawnych struktur kryształów. Z powodzeniem przewidziano również strukturę krystaliczną opartą na dużej elastycznej cząsteczce [2].

Jak więc widać przewidywanie struktur krystalicznych jest niesamowicie szybko rozwijającą się dziedziną nauki. Postęp jaki dokonał się w ciągu ostatnich lat świadczy o bardzo dużym zainteresowaniu tym tematem, stosowaniem coraz nowszych i lepszych metod przewidywania kryształów. Obecnie największą barierą staje się nie sama metoda obliczeniowa, lecz algorytmy pozwalające na skróceniu czasu obliczeń.

Literatura

[1] G. M. Day et al., Acta Cryst. (2009) B65, 107–125.

[2] A. V. Kazantsev et al., Int. J. of Pharm., (2011).

SOLID-STATE COMPLEXES OF *p*-SULPHONATOCALIX[4]ARENE WITH PHENANTHROLINE

<u>Barbara Leśniewska</u>¹, Oksana Danylyuk¹, Kinga Suwińska¹, Tomasz Wojciechowski², Said Jebors³, Anthony W. Coleman³

¹Instytut Chemii Fizycznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa ²Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa ²Institut de Biologie et Chimie des Proteines, 7 passage du Vercors, Lyon 69367, France

Along with cyclodextrins, crown ethers and cryptands, the calix[n]arenes are one of the most important categories of supramolecular hosts The acid derivatives such as *para*-sulphonato-, O-phosphonato- or O-alkylcarboxylato-calix[n]arenes present the advantage of being hydrosoluble and thus suitable for study with regard to their biological properties [1] and their complexation abilities towards molecules of biological interest. The presence of anionic groups and a hydrophobic cavity coupled with hydrogen bonding capability makes the anionic calix[n]arenes complementary, in the sense of supramolecular chemistry, to most nitrogen containing biorelevant molecules and in particular Active Pharmaceutical Ingredients (APIs) [2]. Among the rich family of anionic water-soluble calix[n]arenes, *para*-sulphonato calix[4]-arene (Fig. 1) is the most widely studied as a supramolecular host and building block in crystal engineering.



Fig. 1: *para*-Sulphonato calix[4]-arene in cone conformation.

- [1] F. Perret, A. N. Lazar, A. W. Coleman, Chem. Comm., 2006, 2425-2438.
- [2] O. Danylyuk, K. Suwinska, Chem. Comm., 2009, 5799-5813.

ANALIZA STRUKTURALNA POCHODNEJ BENZODIAZEPINY – ROZWAŻANIA TEORETYCZNO-EKSPERYMENTALNE

Tomasz Seidler, Marlena Gryl, Bartosz Trzewik, Katarzyna Stadnicka

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

Zadaniem chemii jako nauki o materiałach jest badanie istoty oddziaływań molekularnych oraz ich korelacji z właściwościami fizycznymi. Współcześnie istnieją liczne metody podejmujące to zagadnienie. Określenie struktury metodami dyfrakcji promieniowania X stanowi kluczową rolę i niezbędny etap wstępny. Po nim zwykle korzysta się z kwantowo-chemicznych metod modelowania oraz, bardzo dynamicznie obecnie rozwijającej się, metody *charge density* w oparciu o multipolowy formalizm Hansena & Coppensa [1].

 α -Amido- α -aminonitrony stanowią stosunkowo nowy obiekt zainteresowania chemii organicznej [2] ze względów poznawczych mechanizmów reakcji [3]. Niedawno została opublikowana praca dotyczącą analizy strukturalnej *N*-(5-nitropirydyn-2-ylo)-5*H*-dibenzo[*d*,*f*][1,3]diazepino-6-karboksyamidu [4] (Rys. 1).



Rys. 1. Część asymetryczna komórki elementarnej badanej benzodiazepiny.

Metody funkcjonałów gęstości wraz z rozwiniętymi narzędziami analizy gęstości elektronowej pozwalają uzasadnić niespotykane parametry geometryczne występujące w związkach tej klasy, zwłaszcza długie wiązanie pojedyncze Csp²-Csp².

Chemia obliczeniowa daje możliwość oceny siły oddziaływań, również tych wewnątrzcząsteczkowych. Przeprowadzenie zrelaksowanego skanu hiperpowierzchni energii potencjalnej wokół wiązania C3-C4 pozwala na weryfikację wpływu potencjalnych wiązań wewnątrzcząsteczkowych N5-H5...N3 oraz N2-H2...O4 na płaskość szkieletu amido-amidynowego. Zastosowanie metod DFT oraz MP2 daje możliwość oszacowania energii oddziaływań międzycząsteczkowych w warstwach oraz między warstwami cząsteczek (Rys. 2).



(a)



Rys. 2. (a) Oddziaływania międzycząsteczkowe w warstwie; (b) Oddziaływania między warstwami.

Zrozumienie mechanizmów oddziaływań stanowi niezbędną wiedzę przy projektowaniu materiałów o pożądanych własnościach optycznych. Omawiany związek stanowi cenny komponent potencjalnego materiału nieliniowego, który może zostać zaprojektowany korzystając z metod inżynierii krystalicznej.

- [1] Hansen, N. K. & Coppens, P. (1978). Acta Cryst. A34, 909-921.
- [2] Trzewik, B., Ciez, D., Hodorowicz, M. & Stadnicka, K. (2008). Synthesis, pp. 2977-2985.
- [3] Trzewik, B., Seidler, T., Broclawik, E. & Stadnicka, K. (2010). New J. Chem. 34, 2220-2228.
- [4] Seidler, T., Gryl, M., Trzewik, B. & Stadnicka, K. (2011). Acta Cryst. E67, 01507.

STRUCTURE OF 7-METHOXYFLAVANONE

A. Piaskowska, M. Hodorowicz, W. Nitek and St. Hodorowicz

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

Flavanones and other flavonoids are of interest because of their anticancer effect as the aromatase inhibitors. These compounds by competing with androgens for binding with aromatase prevent the conversion of androgens to aromatic estrogenic steroids [1]. Flavanones have considerable potential as anticancer drugs but are also used by bodybuilders to prevent gynecomastia during the use of anabolic steroids.

The structure of 7-methoxyflavanone, C₁₆H₁₄O₃, was characterized by the single crystal X-ray diffraction. The compound crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ and the perspective view is shown in Fig. 1. The compound contains one independent molecule in asymmetric unit. The the structure is stabilized by CH- π and π - π interactions (Fig. 2).



Fig. 1. A perspective view of 7-methoxyflavanone unit cell with 30% thermal ellipsoid probability.



Structure analysis of 7-methoxyflavanone and other flavonoids is crucial for the process of designing new potent aromatase inhibitors.

Fig. 2. ORTEP view of 7-methoxyflavanone structure showing CH- π and π - π interactions. Thermal ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

Reference

[1] Y. Hong, S. Chen, Ann. N.Y. Acad. Sci., 1089 (2006) 237–251.

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE CHLORKU TRÓJETANOLOAMONIOWEGO

<u>A. M. Nowak¹</u>, J. Janczak² i V. Videnova-Adrabińska¹

 ¹Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Polska
²Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław, Polska

Podczas syntez kwasu 5-sulfoizoftalowego z chlorowodorkiem trójetanoloaminy otrzymano bezbarwny kryształ chlorku trójetanoloamoniowego (NC₆H₁₆O₃Cl). Związek ten charakteryzuje się bardzo wysoką symetrią (układ trygonalny, grupa przestrzenna R3c).

Przy pomocy badania rentgenograficznego znaleziono odpowiedź dlaczego nie otrzymano soli amoniowej kwasu 5-sulfoizoftalowego. Trzy atomy (azotu, chloru i przeniesionego protonu) znajdują się w pozycji szczególnej – na osi trójkrotnej. Przeprowadzone badania pomogły zrozumieć, że wolna para elektronowa na atomie azotu jest schowana pomiędzy grupami etylowymi, przez co jest sferycznie niedostępna do utworzenia wiązania wodorowego z cząsteczkami kwasu.

Tab.1. Dane krystalograficzne		
Wzór sumaryczny	NC ₆ H ₁₆ O ₃ Cl	
Układ krystalograficzny	Trygonalny	
Grupa przestrzenna	R3c	
a, b, c [Å]	8.2740(12)	
	8.2740(12) 22.961(5)	
<i>α</i> , <i>β</i> , γ(°)	90.000	
	90.000	
	120.000	
$V(\text{\AA}^3)$	1361.3(4)	

STRUKTURA KRYSTALICZNA KOMPLEKSU [Mn(C₆O₆H₁₀)(H₂O)]_n

Monika Pędras¹, Barbara Hachuła¹, <u>Maria Nowak²</u>, Joachim Kusz²

¹Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice ²Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Kompleks $[Mn(C_6O_6H_{10})(H_2O)]_n$ uzyskano na drodze syntezy chemicznej [1]. Wyznaczenie struktury krystalicznej powyższego związku pozwoliło ustalić sposób koordynacji liganda przez jony Mn^{2+} oraz określić sferę koordynacyjną ze wskazaniem atomów ligandowych. Analiza rentgenostrukturalna kompleksu wykazała występowanie równoległych, polimerycznych łańcuchów połączonych wiązaniami wodorowymi. Jony metoksyoctanowe wykazują w tym związku podwójną naturę, występując jako ligandy chelatujące bi- oraz tridentatne. Aniony kwasowe łączą się z metalem poprzez atom tlenu grupy –OCH₃ oraz jeden atom tlenu grupy –OCO⁻. Jednocześnie te same jony metalu łączą się z sąsiednimi jonami za pomocą karboksylanowych mostków tlenowych, tworząc związek wielordzeniowy.



Rys. 1. Projekcja sieci krystalicznej $[Mn(C_6O_6H_{10})(H_2O)]_n$ wzdłuż osi krystalograficznej *a*. Dla przejrzystości rysunku pominięto atomy wodoru nie uczestniczące w wiązaniach wodorowych.

<u>DANE KRYSTALOGRAFICZNE:</u> M_r =251.1, układ jednoskośny, $P2_1/c$, a= 7.9444(18) Å, b = 9.0802(18) Å, c = 13.142(3) Å, β = 93.53(3) °, V = 946.2(3) Å³, Z = 4, D_x = 1.763 gcm⁻³, μ = 0.09 mm⁻¹, T = 100.0(1) K, R = 0.0212 dla 3189 refleksów.

Literatura

1. B. Hachuła, M. Pędras, J. Borek, M. Nowak, J. Kusz, D. Pentak, J. Coord. Chem. 63 (2010) 67.

DALEKOZASIĘGOWE PORZĄDKOWANIE SIĘ W ZWIĄZKU KOMPLEKSOWYM [Fe(btzb)₃](PF₆)₂·CH₃OH

Maria Nowak, Maciej Zubko, Joachim Kusz

Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice

Kompleks [Fe(btzb)₃](PF₆)₂·CH₃OH krystalizuje w trygonalnej grupie przestrzennej $P\overline{3}$. W kompleksie tym przejście spinowe ma charakter kompletny, przy czym na krzywej przejścia obserwuje się plateau dla $\gamma_{\rm HS} = 0.5$ ($\gamma_{\rm HS}$ - ułamek molowy molekuł w wysokim stanie spinowym) [1]. Związek ten jest przykładem trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego, w którym oktaedrycznie koordynowane jony Fe(II) są połączone ze sobą ligandami *btzb* (1,4-bis(tetrazol-1-yl)butan). Powstają w ten sposób trzy przenikające się nawzajem podsieci [1,2]. Przestrzenie pomiędzy sieciami są wypełnione niestechiometrycznymi ilościami rozpuszczalnika [3,4].

Według przewidywań teoretycznych dwustopniowemu przejściu spinowemu powinno towarzyszyć powstanie fazy pośredniej [5], co po raz pierwszy potwierdzono w badaniu związku [Fe(2-pic)₃]Cl₂·C₂H₅OH [6, 7].

Związek kompleksowy [Fe(btzb)₃](PF₆)₂·CH₃OH również wykazuje dwustopniowe przejście spinowe, dlatego w prezentowanej pracy autorzy ponownie przeprowadzili badania rentgenowskie tego kompleksu przy pomocy czterokołowego dyfraktometru rentgenowskiego KM4 z detektorem CCD. Dokładna analiza przestrzeni odwrotnej wykazała, że w przedziale temperaturowym w którym na krzywej $\gamma_{\rm HS}$ występuje plateau pomiędzy głównymi refleksami dyfrakcyjnymi pojawiają się bardzo słabe refleksy satelitarne o wektorze modulacji $\mathbf{q} = \binom{1/3}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{6}$). Prowadzi to do 54-krotnego wzrostu objętości komórki nadstruktury, dlatego do opisu struktury wykorzystano (3+*d*)-wymiarowe grupy przestrzenne (SSG) oraz program JANA2006 [8]. Na podstawie analizy długości wiązań Fe-N ustalono mechanizm dalekozasięgowego porządkowania się molekuł o wysokim i niskim stanie spinowym.

Cząsteczki metanolu są statystycznie rozmieszczone pomiędzy dwoma jonami Fe(II) należącymi do dwóch sąsiednich sieci i leżą wzdłuż osi krystalograficznej c. W badaniach ¹H NMR zwrócono uwagę na powolne uwalnianie molekuł rozpuszczalnika ze struktury [3,4]. Autorzy potwierdzili powyższy fakt za pomocą badań rentgenowskich oraz za pomocą magnetometru SQUID wykazując, że prowadzi to do trójstopniowego przejścia spinowego.

- C.M. Grunert, J. Schweifer, P. Weinberger, W. Linert, K. Mereiter, G. Hilscher, M. Müller, G. Wiesinger, P. van Koningsbruggen, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 155.
- [2] P. van Koningsbruggen, Y. Garcia, H. Kooijman, A. Spek, J.G. Haasnoot, O. Kahn, J. Linares, E. Codjovi, F. Varret, J. Chem. Soc., Dalton Trans. (2001) 466.
- [3] M. Bartel, A. Absmeier, G.N.L. Jameson, F. Werner, K. Kato, M. Takata, R. Boca, K. Mereiter, A. Caneschi, W. Linert, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 4220.
- [4] G.N.L. Jameson, F. Werner, M. Bartel, A. Absmeier, M. Reissner, J.A. Kitchen, S. Brooker, A. Caneschi, C. Carbonera, J.-F. Letard, W. Linert, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2009) 3948.
- [5] T. Kohlhaas, H. Spiering, P. Gütlich, J. Phys. Chem. Sol. 59 (1998) 1353.
- [6] D. Chernysov, M. Hostettler, K.W. Törnroos, H.-B. Bürgi, Angew. Chem. Int. Ed. 42 (2003) 3825.
- [7] J. Kusz, D. Schollmeyer, H. Spiering, P. Gütlich, J. Appl. Cryst. 38 (2005) 528.
- [8] V. Petřiček, M. Dušek, L. Palatinus (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
ZINC AND CADMIUM TRI-*TERT*-BUTOXYSILANETHIOLATES WITH PYRAZOLE CO-LIGAND

Mateusz Bulman, Rebeca Magnolia Torrente Rodriguez, Katarzyna Baranowska, <u>Anna Dołega</u>*

Department of Inorganic Chemistry, Gdańsk University of Technology, Chemical Faculty, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, *e-mail: anndoleg@pg.gda.pl

We study complexes of zinc and cadmium with S-ligands and N-ligands as models of active sites of proteins [1]. The complexes of zinc and cadmium often exhibit different coordination of metal ion despite the same or very similar composition of the complex. In this communication we compare zinc and cadmium tri-*tert*-butoxysilanethiolates with pyrazole co-ligand. Zinc complex $\{Zn[(tBuO)_3SiS]_2(C_3H_3N_2)(H_2O)\}\cdot CH_3CN$ was crystallized from acetonitrile and cadmium analog $\{Cd[(tBuO)_3SiS]_2(C_3H_3N_2)\}$ from methanol. The complexes turn out to have different composition since tetrahedral coordination sphere of zinc complex is completed with the molecule of water. This molecule of water forms two hydrogen bonds, one intramolecular to the oxygen atom of tert-butoxy group and one intermolecular to the molecule of solvating acetonitrile (Figure 1). Cadmium complex consists of the pentacoordinate cadmium ion, two O,S-chelating tri-*tert*-butoxysilanethiolate ligands and pyrazole moiety. The coordination geometry of cadmium is distorted square pyramid. Our ultimate aim was to synthesize aqua complex of cadmium in order to determine its spectroscopic features but we were unsuccessful.



Fig. 1 The molecular structure of $\{Zn[(tBuO)_3SiS]_2(C_3H_3N_2)(H_2O)\} \cdot CH_3CN$.

Literatura

[1] A. Dołęga, Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 916.

DWURDZENIOWY KOMPLEKS KADMU(II) Z NOWYM BICHELATUJĄCYM ŁĄCZNIKIEM S,S',N,N'-DONOROWYM

Anna Mietlarek – Kropidłowska, Jarosław Chojnacki, Barbara Becker

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

Związki kompleksowe z ligandami S-donorowymi są niezmiernie ciekawe i wciąż znajdują nowe obszary zastosowań. W ostatnim czasie coraz więcej uwagi poświęca się ligandom siarkowym w aspekcie wykorzystania ich, a także tworzonych przez nie związków kompleksowych, w obszarze tzw. inżynierii krystalicznej. Wśród badanych układów znajdują się również związki, które posiadają przynajmniej jeden ligand wywodzacy się od N,N-dipodstawionego kwasu ditiokarbaminowego [1]. Wśród dotychczas opisanych układów znajdziemy również bisditiokarbaminiany (por. (1) na Rysunku 1), mogace służyć jako dogodne łaczniki do konstrukcji ciał stałych o budowie kryształu definiowanej przez taki dobór odpowiednich elementów składowych, "cegiełek", by powstawały struktury przestrzenne o zaplanowanych przez konstruktora właściwościach Zastosowanie jednego takich spacer'ów [2]. Ζ bis(ditiokarbaminianowych) zaprezentowaliśmy podczas jednego z poprzednich Konwersatoriów [3]. Znacznie mniej uwagi poświęca się zaś łącznikom, posiadającym dwa różne zestawy atomów donorowych (por. (2) i (3) na Rysunku 1).



Rysunek 1. Schematycznie przedstawione typy łączników.

Zwazki te sa interesujace z dwóch zasadniczych powodów. Po pierwsze obecność dwóch odmiennych układów atomów donorowych może pozwolić nie tylko na uzyskanie nowych struktur krystalicznych, ale również na związanie dwóch różnych centrów metalicznych. Po drugie może umożliwić jednoczesne wykorzystanie zarówno wiązań wodorowych jak i fragmentu 1,1-ditio- do konstrukcji sieci krystalicznych. Jednym z ciekawszych ligandów tego typu jest-S₂CN(CH₂CH₂OH) ₂ czyli N,N-bis(2hydroksyetylo)ditiokarbaminian wywodzący się od bis(2-hydroksyetylo)aminy HN(CH₂CH₂OH)₂. W bazie CSD można znaleźć dane dotyczące struktur krystalicznych i cząsteczkowych zawierających ligand tego typu. Oczywiście, we wszystkich przypadkach występują bardzo liczne i różnorodnie realizowane wiązania wodorowe typu O-H…O. Jak wygląda sytuacja w przypadku układów w którym obecne będzie ugrupowanie aminowe (por. (3) na Rysunku 1) wiadomo już o wiele mniej. Chociaż

otrzymano dotychczas łączniki bisditiokarbaminianowe, zawierające w swojej strukturze wiązanie N-H, nie jest to układ występujący w typowej aminie [2]. Z tego też względu postanowiliśmy pójść o krok dalej i spróbować odpowiedzieć na pytanie, jak zachowywać się będzie łącznik, zwierający z jednej strony ugrupowanie ditiokabaminianowe, a z drugiej fragment diaminy (por. (4) na Rysunku 1).

Do syntezy nowego typu łącznika wykorzystano 1-(2-aminoetylo)piperazyne, zaś jej reakcję z disiarczkiem węgla w obecności KOH prowadzono w stosunku molowym1:2:2 otrzymano wydajnościa 31% N(2-aminoetylo),N-3i W azapentametylenoditiokarbaminian potasu, który następnie poddano reakcji z kompleksem kadmu $[Cd{SSi(OBu^{t})_{3}}_{2}]_{2}$ i bromkiem tetra-*n*-butyloamoniowym uzyskując kryształy nowego związku. Krystalizuje on w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej P21/c. Powstały związek okazał się układem jonowym o kompleksowym anionie, solwatowanym cząsteczka toluenu. Budowe anionu przedstawiono na Rysunku 2. Związek jest układem dwurdzeniowym, co potwierdza, że obydwa chelatujące ugrupowania nowego łącznika sa w stanie związać dwa różne centra metalicze. Z jednym centrum metalicznym (Cd1) skoordynowane są 4 atomy siarki pochodzące (po dwa) z ligandów silanotiolanowych oraz ditiokarbaminianowego. Z drugim centrum metalicznym (Cd2) związane są również dwa terminalne ligandy silanotiolanowe oraz dwa atomy azotu z nowootrzymanego łącznika. Warto zwrócić także uwagę na możliwe oddziaływania pomiędzy ugrupowaniami metylenowymi z kationu amoniowego a atomami siarki: d(C8-H...S3 3,757Å) d(C13-H...S5 3,599Å).



Rysunek 2. Budowa dwurdzeniowego kompleksowego anionu. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości.

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektów badawczych N N204 543339 i N N204 150237

- [1] F.H. Allen, *Acta Cryst.* **B58** (2002) 380; Cambridge Structural Database, ver. 1.13 built RC 5 (2011) with updates.
- [2] J. Cookson, P.D. Beer, Dalton Trans., 2007, 1459.
- [3] A. Mietlarek Kropidłowska, J. Chojnacki, B. Becker, 51 Konwersatorium Krystalograficzne, *Materialy* (2009) 84.

N,N'-DIBENZYLOIMIDAZOLIDYNO-2-TION NOWY POTENCJALNY LIGAND S-DONOROWY

Anna Mietlarek – Kropidłowska, Jarosław Chojnacki, Barbara Becker

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

Obecnie poszukuje się nowych prekursorów molekularnych (SMP, ang. singlesource molecular precursor), które mogłyby posłużyć do osadzania warstw – zarówno monometalicznych, jak również warstw prostych związków nieorganicznych, takich jak CdSe, czy ZnS. Ważny etap tychże badań stanowi dobór odpowiednich ligandów, które będą znajdować się w stosowanym później prekursorze SMP. Budowa, charakterystyka rozkładu termicznego oraz fragmentacja takiego liganda odgrywa bowiem bardzo istotną rolę w projektowaniu odpowiednich kompleksów [1]. Modelowanie, dobór i optymalizacja warunków syntezy prekursorów niewątpliwie decydują później o ich wartościach aplikacyjnych. Prekursorom wykorzystywanym w tej metodzie stawia się jednakże wysokie wymagania. Muszą to być substancje nietoksyczne, stabilne, łatwe do przechowywania, odznaczające się wysoką czystością i lotnością. Powinny się wydajnie rozkładać i możliwie selektywnie prowadzić do otrzymania pożądanego produktu. Związki stosowane do osadzania z fazy gazowej powinny wreszcie sublimować w taki sposób, aby tworzące się w fazie gazowej fragmenty mogły ulec dalszemu rozkładowi termicznemu z wytworzeniem warstwy o odpowiednich właściwościach. Najbardziej oczywistymi prekursorami półprzewodnikowych warstw siarczków wydają się być związki posiadające wiązania metal-siarka. Z tego też względu w literaturze znaleźć można przykłady różnorodnych S-donorowych ligandów stosowanych do otrzymania kompleksów, wykorzystywanych później jako prekursory warstw siarczkowych. Są wśród nich ditiokarbaminiany, ksantogeniany czy proste tiolany. Wciąż jednak poszukuje się ligandów, których stosowanie uzasadniałyby zarówno czynniki ekonomiczne, jak i stricte naukowe.



Rys. 1. Schemat wykorzystania ligandów i związków kompleksowych w otrzymywaniu cienkich warstw.

zwiazków siarkowych mogących występować W Do połączeniach koordynacyjnych jako ligand należy tiomocznik (diamid kwasu tiowęglowego) i jego pochodne, tiuram czy disiarczek tetrametylotiuramu [2]. Tiomocznik (H₂N)₂C=S i jego N,N'-dipodstawione pochodne typu (RR'N)₂C=S koordynuja jako ligandy jednodonorowe zwykle do metali o charakterze typowym dla klasy "b" w ujęciu teorii twardych i miękkich kwasów i zasad [3]. Do tej grupy możemy też zaliczyć wszystkie heterocykliczne tioamidy, które ze względu na obecność w strukturze atomów azotu i siarki mogą pełnić w chemii koordynacyjnej rolę ligandów. Jak wykazały szczegółowe analizy [4] większość z nich - zarówno w stanie stałym, jak i w roztworze - występuje głównie w postaci tionowej, C=S (a nie tiolowej C-SH).

W ramach prowadzonych przez nas prac opracowaliśmy metodę syntezy nowego cyklicznego tioamidu – jakim jest N,N-dibenzyloimidazolidyno-2-tion. Może być on z powodzeniem otrzymany w wyniku bezpośredniej reakcji N,N'bibenzyloetylenodiaminy z disiarczkiem węgla, prowadzonej w obecności KOH (stosunek molowy 1:1:1) w metanolu jako rozpuszczalniku. Rekrystalizacja surowego produktu z metanolu umożliwiła wyodrębnienie monokryształów jakości odpowiedniej do przeprowadzenia rentgenowskiej analizy strukturalnej (Rysunek 2).

N,N-dibenzyloimidazolidyno-2-tion **1** krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie P2₁/c (a=14,8492(8) Å, b=10,2284(5) Å, c=10,1314(6) Å, β =107,131(6)°). Objętość 1470,53(14) Å³ oraz liczba cząsteczek w części niezależnej (Z=4) są zbliżone do wartości zarejestrowanych w przypadku 1,3-dibenzylo-*1H*-imidazol-2(*3H*)-tionu [5]. Fakt ten nie dziwi, gdy weźmie się pod uwagę, że związki różnią się zaledwie dwoma atomami wodoru (obecnymi dodatkowo w przypadku tytułowego związku).



Rys. 2. Struktura związku 1. Atomy wodoru pominięto dla przejrzystości. Elipsoidy drgań termicznych 50%.



Rys. 3. Komórka elementarna związku 1. Widok wzdłuż osi b.

Warto zwrócić także uwagę na możliwe oddziaływania typu π - π stacking pomiędzy pierścieniami fenylowymi (zawierającymi atomy C5-C10) z dwóch sąsiadujących molekuł. Odległość pomiędzy centroidami wynosi 3,903 Å. Ponadto pomiędzy atomem siarki jednej czasteczki związku z fragmentami C-H z sąsiadującej z nią w sieci krystalicznej cząsteczki: d(C2'-H···S1 3,504Å) d(C13'-H···S1 3,819Å).

Badania finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczych N N204 150237

- [1] A.Kropidłowska, Rozprawa doktorska, Politchnika Gdańska, 2008.
- [2] F.H. Allen, Acta Cryst. B58 (2002) 380; Cambridge Structural Database, ver. 1.13 built RC 5 (2011).
- [3] R. G. Pearson, JACS, 85 (1963) 3533.
- [4] S. Stoyanov, T. Stoyanova, P.D. Akrivos, Res. Trends, 2 (1998) 89.
- [5] P.N. Jayaram, G. Roy and G. Mugesh J. Chem. Sci., 120 (2008) 143.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE CHOSEN BORINIC COMPLEXES

<u>Grzegorz Wesela-Bauman</u>, Krzysztof Durka, Sergiusz Luliński, Paulina Ciećwierz, Janusz Serwatowski, Krzysztof Woźniak

Chemistry Department, Warsaw University, ul. Pasteura 1, 02-093 Warsaw Chemistry Department, Warsaw University of Technology, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw

Borinic complexes attract great attention due to their possible application in the field of chemical sensors and, recently, in the field of emitting devices [1].

Within this group there is a strong connection between structure and optical properties. B-N and B-O bonds are believed to have primary impact on light absorption and light emission [2].





In this contribution we want to present our investigation on synthesis and structural properties of a series of five borinic complexes. Both molecular and supramolecular structure will be presented and discussed. Description of boron sphere of coordination along with weak intermolecular interaction will be revealed and compared.

References

[2] C. H. Chen, S. Jianmin, Coordination Chemistry Reviews, 1997, 171, 161-174.

^[1] A. Nagai, Y. Chujo, Chem. Lett., 2010, 39, 430-43 (with references within)

CRYSTAL STRUCTURE OF CYCLOHEXANONE OXIME

Wojciech Nitek, Zbigniew Urbanek, Barbara Oleksyn, Jan Śliwiński

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

We would like to show our study on the crystal structure of cyclohexanone oxime. This presentation is a small fragment of our wide range works concerning oximes, their salts and complexes.

An interesting feature of the presented structure is that the asymmetric unit contains three molecules of cyclohexanone oxime. They form some kind of a cluster, in which the molecules are connected by hydrogen bonds. They seem to be related by the threefold symmetry axis (see Fig.1). In fact the strong conformational disorder breaks this symmetry. The figure shows only the most occupied conformers.

Diffraction data were collected at temperature 110 K, so it seems that this disorder has static character.





Fig.1 Asymmetric unit of the cyclo-hexanone oxime crystal structure.

Fig. 2 Crystal packing of the cyclo-hexanone oxime.

Cell Parameters	
a = 20.9900(3) Å	$\alpha = 90^{\circ}$
b = 20.9900(3) Å	$\beta = 90^{\circ}$
c = 7.63300(10) Å	$\gamma = 120^{\circ}$
Space Group	P-3
Z = 18	
Formula: C ₆ H ₁₀ NOH	

ANALIZA STRUKTURALNA β-OKTAMOLIBDENIANU 4-JODOANILINY ZE SZCZYPTĄ DFT

Marcin Oszajca¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

 ¹Wydział Chemii, Uniwesytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
²Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchnii, PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Polioksometalany zawierające molibden stanowią klasę materiałów o różnorodnych właściwościach i zastosowaniach (inhibitory korozji, materiały ognioodporne, pigmenty, katalizatory i fotokatalizatory), w ramach której odnaleźć można bardzo różnorodne struktury. Nieorganiczne aniony w tej klasie mogą tworzyć zarówno formy włókniste, warstwowe jak i klastrowe. Wpływ na to, jaki materiał zostanie uzyskany w wyniku syntezy, mają różnorodne czynniki. Zaliczyć do nich można rodzaj kationu, stężenia substratów, czas reakcji, pH, itp. Kontynuując poprzednie badania w naszej grupie nad strukturami polimolibdenianów halogenoamin podjęliśmy próby syntezy fazy zawierającej kationy 4-jodoaniliny. W wyniku tych działań udało nam się uzyskać krystaliczną fazę, dla której zostały zarestrowane dane dyfrakcyjne metodą rengenowskiej dyfrakcji proszkowej.

Uzyskana faza krystaliczna została poddana badaniom składu oraz analizie elementarnej i przeprowadzono udane rozwiązanie struktury (FOX[1], Jana2006[2]) w oparciu o zarejestrowane dane. Scharakteryzowana nowa faza krystalizuje w układzie trójskośnym (a = 9.7099(4)Å, b = 9.8169(3)Å, c = 14.9842(6)Å, α = 97.349(3)° β = 102.989(3)° γ = 113.335(3)° V = 1239.79Å³) w grupie przestrzennej P-1. Udokładnienie struktury przeprowadzono z wykorzystaniem programu VASP[3] w oparciu o metody DFT. W uzyskanej strukturze materiału występuje klastrowy anion w postaci β -oktamolibdenianu, na który przypadają 4 cząsteczki 4-jodoaniliny oraz dwie cząsteczki wody. Faza krystaliczna została ponadto poddana badaniom TG-DTA oraz zarejestrowano widmo IR celem dodatkowego potwierdzenia występowania strukturalnej wody.



Rys. 1. Zawartość komórki elementarnej w rzucie wzdłuż kierunku [100].

Literatura

- [1] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, J. Appl. Cryst. 35 (2002), 734-743, http://vincefn.net/Fox/FoxWiki
- [2] V. Petricek M. Dusek, L. Palatinus, (2006). Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.

[3] a) G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 47:558, 1993. b) G. Kresse and J. Hafner. *Phys. Rev. B*, 49:14251, 1994. c) G. Kresse and J. Furthmüller. *Comput. Mat. Sci.*, 6:15, 1996. d) G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, 54:11169, 1996.

BADANIA STRUKTUR KRYSTALICZNYCH GRUPY NOWYCH MOLIBDENIANÓW

Wiesław Łasocha^{a,b}, Alicja Rafalska-Łasocha^a, Marcin Kozieł^a, Wojciech Nitek^a

^aWydział Chemii UJ, Ingardena 3, 30-060 Kraków, ^b Instytut Katalizy im. Jerzego Habera PAN, Niezapominajek 8, 30-239, Kraków. e-mail: lasocha@chemia.uj.edu.pl

Oktamolibdeniany są ważną i interesującą grupą związków. Jest to najbardziej, wśród molibdenianów, liczna grupa połaczeń, i występuje kilka typu oktamolibdenianów. Dlaczego warto je badać, pomimo iż ich zastosowania, jak dotąd, nie są specjalnie liczne czy spektakularne?. Powodem jest chęć zrozumienia reguł rządzacych tworzeniem się określonych anionów polimetalanowych. A są one dość złożone, na typ tworzonego anionu wpływa czas, stężenia i rodzaj reagentów. Dodatkowym elementem jest bogactwo form anionowych i potencjalne zastosowania w inżynierii krystalicznej. Celem głębszego zrozumienia zasad tworzenia polizwiązków, poddaliśmy badaniom strukturalnym grupę nowo otrzymanych w naszej grupie połączeń. Były to głównie oktamolibdeniany grupy amin, pochonych aniliny o wzorze NH₂-Ph-R_(1 or 2), o symetrii kationów mm2.

Warunki syntezy: wodne roztwory kwasu molibdenowego gotowano pod chłodnicą zwrotną z aminami, zakwaszajac roztwory kwasem solnym lub octowym.

Wśród najbardziej zaskakujących wyników znajduje się fakt iż, krótkotrwała synteza z użyciem 4-metyloaniliny daje w rezultacie oktamolibdenian, podczas gdy wynikiem długotrwałych (24hr) syntez jest pentamolibdenian. Podobne wyniki zaobserwowano dla 4-iodoaniliny. Co ciekawe dla 3,5-dimetyloaniliny uzyskiwany jest wyłącznie trimolibdenian, bez względu na czas reakcji. W przypadku 4-fluoroaniliny i 4-chloroaniliny prowadzone w tych samych warunkach, 24 godzinne reakcje dają w rezultacie złóżone preparaty polikrystaliczne, dotychczas nie zidentyfikowane.

Uzyskane wyniki podkreślają iż tworzenie okreslonego typu polimolibdenianu zależy od wielu czynników, i obecne w układzie syntony mogą pomóc opisać otrzymaną strukturę, jednakże znacznie trudniej na ich podstawie ją przewidzieć.

Badania strukturalne wykonano głównie metodą dyfrakcji monokryształów (Bruker-Nonius), skład fazowy i część badań strukturalnych (związek **5**) metodami dyfraktometrii proszkowej. Podstawowe dane krystalochemiczne badanych połączeń:

1. $Mo_8O_{26}.4{NH_2-C_6H4-CH_3}$ – tetrakis(p-toluidynium) β -octamolybdate, Sg. P 2₁/c (14), 8.388(2), 26.669(4), 9.346(3) Å, 103.65(3)°, V=2031.8 Å, Z=2

2. $Mo_8O_{26}.4{NH_2-C_6H_4-F}$ – tetrakis(p-fluoroanilinium) β -octamolybdate, Sg. P-1(2) 10.567(4), 14.605(3), 15.724(5)Å, 117.16(2), 96.67(4), 97.80(4)°, V=2095.8(8) Å³, Z=2

3. $Mo_8O_{26}.4\{ NH_2-C_6H_4-Cl\} - tetrakis(p-chloroanilinium) \beta$ -octamolybdate, Sg. P-1(2) 10.586(3), 14.705(5), 16.407(4) Å, 116.26(2), 93.43(2), 98.38(3)°, V=2243 Å^3, Z=2

4. Mo_8O_{26} .4{ NH_2 - C_6H_4 -(CH_3)₂} – tetrakis(2,6-dimethylanilinium) β -octamolybdate, Sg P-1(2), 10.508(5), 11.578(5), 11.686(5)Å, 118.59(5), 93.74(5), 101.146°, V=1204Å, Z=1

5. Mo_3O_{10} . 2{ NH_2 - C_6H_4 -(CH_3)₂} – bis(3,5-dimethylanilinium) trimolybdate, Sg. P-1(2) 8.936(3), 16.729(4), 7.580(2) Å, 92.20(2), 93.138(3), 98.18(3)°, V=1118.4(4)Å, Z=2



Jednostka asymetryczna związku nr. 2.

Wszystkie badane połączenia zostały po raz pierwszy otrzymane w naszej grupie badawczej, oprócz badań strukturalnych zostały scharakteryzowane również poprzez badania spektroskopowe (IR), mikroskopię elektronową SEM, Badania rentgenowskie w funkcji temperatury oraz badania termo-grawimetryczne DSC/DTA.

Acknowledgment. Badania naukowe wspierane przez 'European Regional Development Fund, Polish Innovation Economy Operational Program (POIG.02.01.00-12-023/08'.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE COORDINATION NETWORK IN CADMIUM (II) COMPLEX WITH 4-SULFOBENZOIC ACID

T. Kurc¹, J. Janczak² and V. Videnova-Adrabińska¹

¹Departament of Chemistry, Wrocławsk University of Technology, 27 Wybrzeze Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland ²Instiute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Scince, 5 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland

A new complex cadmium(II) has been synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic methods. The compound [K₂Cd(HL)₄(H₂O)₆], where H₂L is 4-sulfobenzoic acid, crystallizes in triclinic crystal system with a space group $P\overline{1}$. The unit cell parameters are a = 8.0990(16)Å, b = 10.192(2)Å, c = 12.642(3)Å, $\alpha = 99.45(3)^{\circ}$, $\beta = 95.04(3)^{\circ}$, $\gamma = 105.71(3)^{\circ}$, and Z = 1.

The asymmetric unit is consisting of one cadmium(II) and one potassium ions, two crystallographically independent anions (HL1 and HL2), and three *aqua* ligands. The coordination environment of Cd(II) ion is octahedral and consists of four sulfonate O atoms coming from four different ligands and two different *aqua* ligands, the coordination environment of K ion is consisting of seven different O atoms from five ligans: four sulfonate and one carboxylic O atoms, and two different *aqua* ligands. HL1 displays $\eta^{3}\mu_{4}$ whereas HL2 $\eta^{3}\mu_{3}$ coordinatione mode.

The solid state organization can be considered as follows: K and Cd ions are interlinked via ligans 1 to form a monolayer (100) (Figure 1). The other unique ligand is used to join adjacent monolayers along [100] direction in to complete the three dimensional framework. (Figure 2).

The IR spectrum reflects well the structural peculiarities of the compound. Additionally thermogravimetric analyses were performed and the framework was proven to by stable up to 350°C.



Figure 1. The coordination monolayer (100), formed from HL1 (HL2 is removed from the picture.



Figure 2. The 3D Framework. The ligand participating in the monolayer formation (HL1) is shown in dark gray and the lligand conjoining the adjacent layers (HL2) in light gray color.

SYNTHESIS, STRUCKTURAL ANALYSIS, SPECTRAL AND THERMOGRAWIMETRAL ANALYSES OF TWO COORDINATION CADMIUM(II) COMPLEXES WITH SULFOIZOFTALIC ACID

T. Kurc¹, J. Janczak² and V. Videnova-Adrabińska¹

¹Departament of Chemistry, Wrocław University of Technology, 27 Wybrzeże Wyspiańskiego St., 50-370 Wrocław, Poland ²Instiute of Low Temperature and Structural Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., 50-950 Wrocław, Poland

Two different cadmium(II) complexes, $[Na_2Cd_2(L)_2(DMF)_2(H_2O)_2]$ •Hteta•2H₂O (1) and NaCd(L)(DMF)₂(H₂O)₂ (2) (H₃L is 1,3-dicarboxy-5-benzenesulfonic acid) have been synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction and spectroscopic methods. Crystal 1 crystallizes in triclinic crystal system with space group $P \bar{1}$, a = 8.936(2) Å, b = 12.821(2) Å, c = 17.109(3) Å, $\alpha = 102.64(1)^{\circ}$, $\beta = 93.32(1)^{\circ}$, $\gamma = 100.24(1)^{\circ}$, and Z = 2. Crystal 2 is also triclinic, space group $P \bar{1}$, a = 8.9107(14)Å, b = 10.3801(17) Å, c = 12.910(2) Å, $\alpha = 106.42(1)^{\circ}$, $\beta = 109.590(11)^{\circ}$, $\gamma = 98.640(12)^{\circ}$, and Z = 2.

Crystal 1 is formed from two unique acid moieties and four crystallographically independent metal ions: two cadmium(II) ions and two sodium ions. Both Cd(II) ions are seven coordinate. The coordination environments of Cd(II)1 is consisting of two sulfonate and four carboxylic O atoms, originating from four different acid ligands, and one *water* ligand. As far as Cd(II)2 is concerned, it contains two chelating carboxylic groups from different acid moieties, one *aqua* and two DMF ligands in its coordination sphere. The coordination environments of the sodium ions are distorted octahedral and comprise: two sulfonate and two carboxylic O atoms from four different acid ligands and two different *aqua* ligands for Na1; four carboxylic O atoms coming from two different ligands and two different *aqua* ligands for Na2. Ligand 1 is binding the metals in $\eta^5 \mu_5$ coordination fashion, whereas ligand 2 in $\eta^5 \mu_6$ fashion.

The solid state organization of the complex can be considered as follows: the cadmium(II) form one-dimensional extensions (ribbons) along the [100] crystallography direction. The Cd1-Cd2 ribbons are linked by Na1 ions to establish a monolayer (0 1 $\overline{1}$) [Figure 1]. The DMF ligands are arranged from both sides of the monolayer and protrude into the interlayer region, forming big chambers where the solvent (triethylamine) molecules are fitting [Figure 2].

In crystal **2** there are two crystallographically independent metal ions: one cadmium(II) and one sodium ions. The coordination environments of Cd(II) is consisting two chelating carboxylic groups from different acid moieties, two *aqua* and one DMF ligand, whereas the coordination environment of sodium ion consists of two sulfonate and two carboxylic O atoms coming from four different ligands and one DMF ligand. The ligand in crystal 2 displays $\eta^5 \mu_6$ coordination mode.

The solid state organization of the complex demonstrates a layered structure. The sodium ions are arranged inside and cadmium(II) and the acid ligand on the surfaces of the layer [Figure 3]. Unlike compound 1, where DMF is coordinated

exclusively by Cd(II) ions, in crystal two DMF molecules serves as ligands to both Cd(II) and Na, which disallows the cavity formations.[Figure 4].

The IR spectrum reflects well the structural peculiarities of the compound. Additionally thermogravimetric analyses were performed and the framework was proven to by stable up to 370° C for crystal **1** and 410° C for crystal **2**



Figure 1. The cadmium one-dimensional ribbons along the [100] crystallography direction.

Figure 2. A presentation of two monolayers viewed along a-axis demonstrating the channels where the amine molecules are arranged.



Figure 3. The coordination monolayer (100), formed from L, sodium and cadmium ions.

Figure 4. A presentation of two monolayers viewed along b-axis.

4+1 AND 4+2 COORDINATED COMPLEXES OF MAGNESIUM PHTHALOCYANINE WITH DIOXANE

Jan Janczak

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

Two complexes of magnesium phthalocyanine with dioxane were obtained. They co-crystallise in the centrosymmetric space group of the triclinic system. One of them is biaxially ligated (4+2) complex MgPc(dioxane)₂ and the other is bridged μ -dioxane(MgPc)₂ (Fig. 1). The interaction of the bridged dioxane molecule with two MgPc molecules is stronger than the interaction of two dioxane molecules axially ligated the metal center of MgPc on the both sides of the Pc-plane. The strength of the Mg—O bond in these complexes correlates with their thermal stability.



Figure 1. View of the molecular structure of bridged (a) and biaxailly (b) ligated MgPc-complexes with the atoms labelling. Displacement ellipsoids are shown at the 50% probability level, H atoms as arbitrary sphere.

Owing to the Mg⁻O interaction of the bridged dioxane molecule with two MgPc units and formation of the μ -dioxane(MgPc)₂ complex, the Mg atom is significantly displaced (0.357(3) Å) from the plane defined by four isoindole N atoms of Pc. This interaction causes a distortion of planar Pc(2-) macrocycle to the saucer-shape form. In biaxially ligated MgPc(dioxane)₂ molecule the Pc(2-) macroring behave the planar form. Due to the steric hindrance of the axial ligand, the crystals exhibit better solubility than the parent MgPc, since the structure is less stabilised by π - π interactions between the aromatic Pc(2-) macrorings than in the structure of MgPc. Ligation of MgPc by dioxane does not change the colourists properties compared with the MgPc pigment.

Acknowledgement

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education (grant No. N N204 397540).

FROM IODOINDIUM(III) PHTHALOCYANINE TO π-RADICAL INDIUM(III) DIPHTHALOCYANINE AND TO MAGNETICALLY FRUSTRATED INDIUM DIACETATE HYDROXIDE COORDINATION POLYMER

Jan Janczak, Ryszard Kubiak

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

Two different compounds, the π -radical double decker indium diphthalocyanine benzonitrile solvate (InPc₂ 2BN) and indium diacetate monohydroxide (In(OH)(CH₃COO)₂), have been obtained in a crystalline form from iodoindium phthalocyanine (InPcI). The first compound is monoclinic with centrosymmetric space group P2₁/m, while the second compound is orthorhombic with space group Cmcm. The indium cation in InPc₂ 2BN is eight coordinated by N atoms of two phthalocyaninate rings, one of which is Pc(2-) and the other one is the π -radical one-electron oxidized Pc(1-). The unpaired electron has been identified by the EPR spectroscopy (g=2.0025). The InPc₂ 2BN compound was also characterized by UV-Vis spectroscopy.



The second compound forms 1D coordination polymer of $\{In(OH)(CH_3COO)_2\}_n$ bridged through the hydroxyl group and the acetate anions. In the 1D-polymeric chain the indium cation with slightly distorted octahedral geometry is coordinated in plane by four acetate ions having longer In—O bonds and two axial O atoms of hydroxyl groups with shorter In—O bonds.

Figure 1. View of the arrangement of InPc₂⁻²BN molecules in the unit cell.

Additionally, the $In(OH)(CH_3COO)_2$ compound was characterized by IR spectroscopy. The magnetic measurements of $In(OH)(CH_3COO)_2$ point to the orientational frustration and below 2.4 K the compound exhibits transition to the superconducting phase.



Figure 2. View of the pseudo one dimensional polymer of [(CH₃COO)₂In(OH)]_n.

CRYSTAL STRUCTURES OF TWO SALTS: 2-AMINO-4-METHYL-5-NITROPYRIDINIUM TRIFLUOROACETATE MONOHYDRATE AND 2-AMINO-4-METHYL-5-NITROPYRIDINIUM 4-HYDROXYBENZENESULFONATE

Iwona Bryndal, Mariusz Marchewka, Maria Wandas, Tadeusz Lis*, Jerzy Hanuza

Department of Bioorganic Chemistry, Faculty of Engineering and Economics, Wrocław University of Economics, 118/120 Komandorska, 53-345 Wrocław *Faculty of Chemistry, University of Wrocław, 14 Joliot-Curie, 50-383 Wrocław

Recently, the crystal structure and vibrational studies of hybrid salt formed by 2amino-4-methyl-3-nitropyridine and trifluoroacetic acid has been described [1]. In connection with these studies, we have prepared two new salts, namely 2-amino-4methyl-5-nitropyridinium trifluoroacetate monohydrate, **I**, and 2-amino-4-methyl-5nitropyridinium 4-hydroxybenzenesulfonate, **II**, and present their structures here.



Figure 1. The structure and atom-numbering schemes for 2-amino-4-methyl-5-nitropyridinium cation, trifluoroacetate anion and water molecule joined by hydrogen bonds (dashed lines) in the asymmetric unit of (**I**). Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii. (Symmetry code: (*) x, -y + 1/2, z).

The determination of the crystal structure of (**I**) shows that it crystallizes in the monoclinic P2₁/m space group. The asymmetric unit of (**I**) contains 2-amino-4-methyl-5-nitropyridinium cation, trifluoroacetate anion and water molecule (Figure 1). All atoms (with expect two one F-atom of the CF₃ and one H-atom of the CH₃ groups) lie on a crystallographic mirror plane. As a consequence, the cation skeleton and anion are strictly planar. The C-N-C angles of pyridine are sensitive to protonation, which is indicated by the enlarged C2-N1-C6 angle [121.6(2)°] and the reduced N1-C2-C3 angle [118.4(2)°] in comparison with its parent pyridine. The angles and distances in the 2-amino-4-methyl-5-nitropyridinium cation are normal with N1-C2 [1.358(2) Å] longer and N2-C2 [1.319(2) Å] shorter than those observed in unprotonated 2-amino-4-methyl-3-nitropyridine [2]. The bond distances and angles in (**I**) are in the normal ranges and

are comparable to the corresponding values observed in 2-amino-5-nitropyridinium salts [3-4].



Figure 2. The structure and atom-numbering schemes for 2-amino-4-methyl-5-nitropyridinium cation and 4-hydroxybenzenesulfonate anion joined by hydrogen bonds (dashed lines) in the asymmetric unit of (**II**). Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level and H atoms are shown as small spheres of arbitrary radii.

The determination of the crystal structure of (**II**) shows that it crystallizes in the monoclinic P2₁/n space group. The asymmetric unit of (**II**) contains 2-amino-4-methyl-5-nitropyridinium cation and 4-hydroxybenzenesulfonate anion (Figure 2). Bond lengths and angles may be regarded as normal and are comparable with values of (**I**). The pyridinium ring is essentially planar (the average deviation from least-square plane is 0.009 Å and also the methyl C7 atom and the amino group are lying approximately in this plane, with a displacement of -0.003(4) and -0.066(5) Å for C7 and N2, respectively. In contrast to (**I**), the nitro group is twisted with respect to the pyridine ring, the dihedral angle between these planes is 12°. The sulfonic acid group is deprotonated and the structural feature of the 4-hydroxybenzenosulfonate anion is similar to other compounds [5-6]. The sulfonate group has a slightly distorted tetrahedral geometry with the S-O bond lengths of 1.455(1)-1.463(1) Å

Acknowledgement

This work was financially supported by Ministry of Science and Higher Education (Grant No. PBZ/MEiN/01/2006/21).

References

- J. Lorenc, I. Bryndal, W. Syska, M. Wandas, M. Marchewka, A. Pietraszko, T. Lis, M. Mączka, J. Hanuza, *Chem. Phys.* 374 (2010) 1.
- [2] M. A. Khan, M. N. Tahir, A. Q. Ather, M. Shaheen, R. A. Khan, Acta Cryst. E65 (2009) 01615.
- [3] H. Koshima, M. Hamada, I. Yagi, K. Uosaki, Cryst. Growth Des. 1(6) (2001) 467.
- [4] H. Koshima, H. Miyamoto, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 420 (2004) 79.
- [5] J. Lorenc, I. Bryndal, M. Marchewka, W. Sąsiadek, T. Lis, J. Hanuza, J. Raman Spectrosc. 39 (2008) 569.
- [6] J. Janczak, G.J. Perpetuo, Acta Cryst. C57 (2001) 873.

N,N'-DI-*n*-BUTYLTHIOUREA AND ITS COPPER(I) COMPLEXES

<u>Andrzej Okuniewski</u>, Agnieszka Dąbrowska, Jarosław Chojnacki, Barbara Becker

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

Crystal structure of N,N'-di-n-butylthiourea SC(NHⁿBu)₂ (dbtu) has been published in the current year [1]. The n-butyl groups are in syn and anti positions in relation to the C=S bond. Two N-H···S=C hydrogen bonds connect two molecules into a centrosymmetric $\mathbf{R}_2^2(8)$ dimer (for graph set notation, see [2]). Dimers are connected by another N-H···S=C hydrogen bonds to form layers with a hydrophilic interior and a hydrophobic exterior (Fig. 1). Interlacing of the external n-butyl groups combines these layers into a three-dimensional structure.



Fig. 1. Layers found in structure of *N*,*N*'-di-*n*-butylthiourea.

Earlier, in 2007, a crystal structure of a complex containing dbtu ligands, namely iodidotris(N,N'-di-n-butylthiourea- κS)copper(I) 0.6-hydrate [CuI(dbtu)₃] \cdot 0.6H₂O was determined [3]. Each molecule forms six hydrogen bonds to three other molecules forming layers with 3 symmetry. Once again layers are held together by van der Waals interactions.

When trying to obtain similar complex with chlorine atoms, a different compound was formed: tetrakis(N,N'-di-n-butylthiourea- κS)copper(I) chloride [Cu(dbtu)₄]Cl. In its structure three chlorine ions are connected to three different dbtu ligands *via* N–H…Cl hydrogen bonds. Fourth ligand is not N–H…Cl hydrogen-bonded and disordered over two positions. Furthermore all n-butyl groups are also distorted making it difficult to create a coherent crystallographic model.

References

- [1] A. Okuniewski, A. Dąbrowska, J. Chojnacki, Acta Cryst. E67 (2011) 0925.
- [2] M. C. Etter, Acc. Chem. Res. 23 (1990) 120.
- [3] I. U. Khan, M. Mufakkar, S. Ahmad et al., Acta Cryst. E63 (2007) m2550.

SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURE AND PHASE TRANSITIONS IN MIXED CRYSTALS OF GUANIDINIUM SULFONATES

Teresa Kubacka, Marek Szafrański*

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

Guanidinium sulfonates with the general formula $[C(NH_2)_3]^+RSO_3^-$ are of exceptional significance in crystal engineering [1-4]. A common feature of these crystals is selforganisation of the guanidinium cations and sulfonate anions into 2D hydrogen-bonded quasi-hexagonal layers. A slightly different supramolecular motif was observed recently in guanidinium ethoxysulfonate, $[C(NH_2)_3]^+[C_2H_5O-SO_3]^-$ [5], where the H-atom acceptors outnumber the H-atom donors.

In this work we report the crystal structures and phase behaviour in selected mixed crystals composed of guanidinium methoxy- and ethoxysulfonate. The crystals were grown from water solutions of pure salts mixed in various molar ratios. The crystallization at room temperature yielded triclinic crystals exhibiting new supramolecular architecture, not observed in other guanidinium sulfonates (Fig. 1, Fig. 2). This new structure is based on a three-dimensional hydrogen-bonded framework, built of the guanidinium cations and SO_3 groups, which forms channel-like voids. The non-polar alkane groups are located inside the voids. The channels are organised in layers parallel to $\{002\}$ planes. Within a given layer, the channels are parallel and oriented either in [100] or in [1-10] direction, alternately in subsequent layers. To our knowledge, this is the first mixed crystal of the two homologous guanidinium sulfonates, in which the supramolecular architecture is so different from the architecture of pure compounds.

The structure is built mainly on the basis of guanidinium ethoxysulfonate with a substitutional admixture of guanidinium methoxysulfonate and is stable for various concentrations of the methoxysulfonate anions.

The physical properties of the mixed crystals were investigated using X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and dielectric measurements. Most of the crystals exhibit a phase transition with a non-classical shaped specific heat anomaly. The temperature of the phase transition depends on the concentration of the methoxysulfonate anions (Fig. 3). The transition is of the order-disorder type and is connected with the process of ordering of the alcoxy groups.



Fig. 1 Asymmetric unit of the low temperature phase (T = 150 K) of a mixed crystal grown from the water solution of guanidinium ethoxysulfonate and guanidinium methoxysulfonate in molar ratio 3:1 (1).



Fig. 2 Supramolecular architecure in the low temperature phase (T = 150 K) of (1), along [-100] (a) and [-110] (b) directions. For clarity, the guanidinium-SO₃ framework is drawn in spacefill mode (spheres with the radii of 85% of the van der Waals radii), while alcoxy groups are depicted schematically using ball-and-stick style.



Fig. 3 Specific heat in the vicinity of phase transition for samples powdered from the crystals grown at various molar ratio of guanidinium ethoxysulfonate and guanidinium methoxysulfonate (*net/mmet*). The curves were recorded during the heating runs. Sharp peak at 242 K comes from the ammonium chloride contamination.

References

- [1] V. A. Russell, M. C. Etter, M. D. Ward, J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 1941-1952
- [2] V. A. Russell, C. C. Evans, W. Li, M. D. Ward, Science, 276 (1997) 575-579
- [3] K. T. Holman, A. M. Pivovar, M. D.Ward, Science, 294 (2001) 1907–1911
- [4] F. Mathevet, P. Masson, J.-F. Nicoud, A. Skoulios, Chem. Eur. J., 8 (2002) 2248-2254
- [5] M. Szafrański, M. Jarek, J. Phys. Chem. B, 112 (2008) 3101-3109

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE MoO₃[C₆H₄(NH₂)₂]

Anna Dobija¹, Wiesław Łasocha^{1,2}, Wojciech Nitek²

¹Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków ²Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach nauki. Polioxomeatlany, a wśród nich polimolibdeniany są znanymi katalizatorami wielu reakcji chemicznych i interesującymi blokami budulcowymi układów supramolekularnych. W ostatnim okresie czasu opisano nowe molibdeniany fenylenodiamin uzyskiwane z roztworów wodnych zakwaszanych HCl i ogrzewanych przy użyciu mikrofal [1].

W wyniku naszych badań uzyskaliśmy nowe połączenia molibdenianowe z 1,2fenylenodiaminą. W zależności od rodzaju syntezy (temp., pH, czas, etc..) oraz proporcji substratów można otrzymać inny typ organiczno-nieorganicznego połączenia, w tym dwa typy oktamolibdenianów (γ i β) oraz materiał o budowie polimerycznej. Poniżej przedstawiono podstawowe dane krystalograficzne (Tabela 1) i jednostkę asymetryczną (Rys. 1) związku o wzorze MoO₃[C₆H₄(NH₂)₂], który formalnie jest tlenkiem molibdenu z dwoma dokoordynowanymi atomami azotu pochodzącymi od aminy. Otrzymany tlenek molibdenu tworzy polimeryczne łańcuchy zbudowane z oktaedrów MoL₆, połączonych ze sobą poprzez atomy tlenu w pozycjach trans względem siebie. W płaszczyznach prostopadłych do osi łańcucha znajdują się dwa atomy tlenu i dwa atomy azotu w pozycjach cis względem siebie. Prostopadle do osi łańcucha układają się również molekuły 1,2-fenylenodiaminy.

Wzór chemiczny	$MoO_3[C_6H_4(NH_2)_2]$	8
Masa [g/mol]	252.02	
Grupa przestrzenna	<i>Pnma</i> (62)	
Parametry [Å]	a = 19.429(5)	
	b = 10.109(5)	
	c = 3.833(5)	\sim
Objętość [Å ³], Z	752.8(1), 4	
R1, wR2	0.0202, 0.0409	6
R1, wR2 [I>2sigma(I)]	0.0160, 0.0397	Rysunek 1 Jednostka asymetryczna
Rozmiary krystalitu [mm]	0.32 x 0.10 x 0.03	$MoO_3[C_6H_4(NH_2)_2].$

Tabela 1. Podstawowe dane krystalograficzne $MoO_3[C_6H_4(NH_2)_2]$.

Dla otrzymanego nowego, polimerycznego tlenku molibdenu został zbadany proces rozpadu termicznego w powietrzu. Związek ten w temp. ~250°C ulega rozkładowi z utworzeniem fazy amorficznej, a w temp. ~400°C następuje ponowna krystalizacja MoO₃.

Acknowledgment: Badania finansowane ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, program Operacyjny Kapitał Ludzki (POKL.04.0101-00-434/08-0 oraz "European Regional Development Fund" w ramach "Polish Innovation Economy Operational Program (POIG.02.01.00-12-023/08)"

Literatura

[1] S. Upreti, A. Ramanan. Crystal Growth & Design, 5 (2005) 1837-1843.

SYNTHESIS, CRYSTAL, MOLECULAR AND ELECTRONIC STRUCTURES OF AZIDE RUTHENIUM COMPLEXES WITH PYRIDINE AND β-PICOLINE LIGANDS

Anna Maroń, J. G. Małecki

Zakład Krystalografii, Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, Szkolna 9, 40-006 Katowice

In the chemistry of ruthenium, the coordination chemistry of complexes containing pyridine and its derivatives is one of the most studied aspects. The wide interest is this field originates form very rich redox chemistry and photophysics of these compounds. Even small changes in coordination environment around ruthenium plays a key role in altering the redox properties of its complexes and thus complexation of ruthenium by different ligands is very interesting and widely studied [1,2]. These attributes of containing substitued pyridine ruthenium compounds leads to application of them in conversion of solar energy to electrical energy, [3] in long-range electron transfer and energy translocation, [4] molecular electronic devices, [5] supramolecular self-assembly processes [6]. The molecular and electronic structure of pyridine and picoline ruthenium(II) chloride as well as isothiocyanate complexes were studied earlier [7,8,9]. The pseudohalide ligands tune the spectral and redox properties of ruthenium(II) complexes by destabilizing the metal t_{2g} orbital.

Two new azide ruthenium(II) complexes with formulas: $[Ru(N_3)_2(PPh_3)(py)_3]$ (1) and $[Ru(N_3)_2(PPh_3)_2(\beta-pic)_2]$ (2) were synthesized. The molecular structures of the compounds are determined by X-ray and the spectroscopic properties as infrared, ¹H, ³¹P NMR spectra were studied. Based on the crystal structures, the computational researches were made in order to determine the electronic structures of the studied compounds. On the basis of a pseudooctahedral configuration of the studied complexes and their electronic spectra, the values of the ligand field parameter 10Dq and Racah's parameters were estimated. Emission properties of the complexes have been examined. The emissions originating from the lowest energy metal to ligand charge transfer (MLCT) state, derived from the excitation involving a $d_{\pi} \rightarrow \pi^*_{ligand}$ transition are observed. The assignment is supported by the analysis of the frontier orbitals of the corresponding complexes showing a partial contribution of ligands nature.

References

- [1] X-Y. Lu, H-J. Xu, X-T. Chen, Inorg. Chem. Commun., 12 (2009) 887
- [2] V. Dragutan, I. Dragutan, L. Delaude, A. Demonceau, Coord. Chem. Rev., 251 (2007) 765
- [3] E. A. Medlycott, G. S. Hanan, Coord. Chem. Rev., 250 (2006) 1763
- [4] J. Otsuki, T. Akasaka, K. Araki, Coord. Chem. Rev., 252 (2008) 32
- [5] F. Puntoriero, S. Campagna, A-M. Stadler, J-M. Lehn, Coord. Chem. Rev., 252 (2008) 2480
- [6] Yu. E. Alexeev, B. I. Kharisov, T. C. H. Garcia, A. D. Garnovskii, Coord. Chem. Rev., 254 (2010) 794
- [7] J. G. Małecki, M. Jaworska, R. Kruszynski, R. Gil-Bortnowska, Polyhedron, 24 (2005) 1445
- [8] R. Kruszynski, J. G. Małecki, Acta. Cryst. E63 (2007) m3052
- [9] J. G. Małecki Polyhedron, 29 (2010) 1973

SOLVATION OF MESO-TETRAPHENYLPORPHYRIN-DI-IUM DICHLORIDE. A NEW CHLOROFORM SOLVATE

Jarosław Chojnacki, <u>Luis Aparici Plaza</u>

Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, Gdańsk PL-80233, Polska

Porphyrin molecules upon protonation become non-planar largely due to the strain caused by the 4 H interaction at the ring core (Stone & Fleisher, 1968). This behaviour is observed in many structures of protonated porphyrins. The structure of 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin-21,23-di-ium dichloride chloroform (1 / 8) in the solid state is described and compared to other solvates. The porphyrin ring is nonplanar showing approximate S_4 symmetry with two chloride anions above and below the ring. Seven CHCl₃ molecules are bonded by CH...Cl⁻ hydrogen bonds, the eighth molecule is less strongly bound.

References

- Adler, A. D., Longo, F. R., Finarelli, J. D., Goldmacher, J., Assour, J. & Korsakoff, L. (1967). J. Org. Chem. 32 476—476.
- [2] Stone, A. & Fleischer, E. B. (1968). J. Am. Chem. Soc. 90, 2735-2748.
- [3] Harada, R. & Kojima, T. (2005). Chem. Commun. 716-718.
- [4] Grubisha, D. S., Mirafzal, G. A. & Woo, L. K. (2008). Inorg. Chim. Acta 361, 3079-3083.

CRYSTAL STRUCTURES OF COPPER COMPLEXES WITH 2-ETHYLIMIDAZOLE AND 2-ISOPROPYLIMIDAZOLE LIGANDS

Sylwia Godlewska*, Anna Dołęga, Katarzyna Baranowska

Department of Inorganic Chemistry, Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, *e-mail: s-godlewska@wp.pl

Much research has been lately aimed at mimicking the structures of the active sites of metalloproteins [eg. 1-3]. The reactions catalyzed by the enzymes (also metalloenzymes) achieve very high rates and scientists hope to find new catalysts by studying biomimetic complexes. Copper complexes with various N-ligands are commonly synthesized as models of copper-containing proteins [2,3] We synthesized new copper complexes with two imidazole derivatives: 2-ethylimidazole and 2-isopropylimidazole.

Copper in $Cu[(2-isopropylimidazole)_4Cl]Cl$ (1) is pentacoordinated by four imidazole moieties and one chlorido anion. The other chloride forms hydrogen bonds with four imidazoles building a 2-D network of hydrogen bonds in the crystal (Fig.1).



Fig. 1 Crystal packing of 1.

and catechol oxidase are still under debate.

Both complexes crystallized from the solutions of copper chloride and imidazole derivative in methanol. Blue-green crystals of 1 and dark blue crystals of 2 were formed by evaporation of solvent at room temperature.

Literatura

- [1] A. Dołęga, A. Coord. Chem. Rev. 254 (2010) 916.
- [2] J. I. van der Vlugt, F. Meyer, Top Organomet. Chem. 22 (2007) 191.
- [3] C. Belle, W. Rammal, J.-L. Pierre, J. Inorg. Biochem., 99 (2005) 1929.

binuclear In $Cu_2[(2$ ethylimidazole)₆Cl₂]·2H₂O (2)each of copper atoms is coordinated 2by three ethylimidazolium ligands. The coppers are linked by two chlorido bridges. The structure of 2 resembles the structure of the active site of copper protein type III, which naturally occurs in hemocyanin, tyrosinase, catechol oxidase [2]. Hemocyanin transports dioxygen in mollusks arthropods whereas tyrosinase and catechol oxidase catalyse oxidation of phenolic substrates to catechols (tyrosinase) and oquinones (both enzymes) [3]. The details of the mechanism of catalytic reactions of tyrosinase

TRIS(2,6-DIISOPROPYLPHENOXY)SILANETHIOLATE OF NAPHTHO-15-CROWN-5 COMPLEXED SODIUM

Wojciech Marynowski, Katarzyna Baranowska, Anna Dołęga

Department of Inorganic Chemistry, Gdansk University of Technology, Chemical Faculty, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, *e-mail: anndoleg@pg.gda.pl

The crystal structure of the title compound consists of silanethiolate anions and $[Na(naphtho-15-crown-5)_2]^+$ cations (Fig. 1). There are two solvating molecules of toluene in the independent unit. The sulfur and sodium atoms are separated by above 7 Å. Na1 is ten-coordinated by oxygen atoms from two crown ether molecules complexed in a sandwich manner. The coordination geometry of sodium is a pentagonal antiprism. Na1-O distances are between 2.597(3) and 3.012(3) Å. The geometry of sandwich-type cation $[Na(naphtho-15-crown-5)_2]^+$ strongly resembles the geometry of analogous complex $[K(naphtho-15-crown-5)_2]^+$ [1,2]. The average Na-O distance is equal to 2.784 Å, whereas potassium in analogous complexes exhibits an average distances K-O 2.903 Å [1,2]. Benzo-15-crown-5 ether forms a similar 2:1 sandwich with Na⁺, if the anion is tetraphenyl borate [3]. Such anion does not provide donor atoms for the Na⁺ which coordinates a second crown to complete the coordination sphere [4]. Here, with the tri(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiolate anion the situation is similar.



Fig. 1 The structure of tris(2,6-diisopropylphenoxy)silanethiolate of naphtho-15crown-5 complexed sodium toluene disolvate.

Acknowledgement: Financial support of Polish Ministry of Science and Higher Education Grant No N N204 511639.

- Yu. A. Simonov, A. A. Dvorkin, T. J. Malinovski, A. Cygan, A., E. Luboch, J. F. Biernat, *Polish J. Chem.* 68 (1994) 1783.
- [2] J. F. Biernat, A. Cygan, E. Luboch, Yu. A. Simonov, T. I. Malinovski, V. K. Bel'skii N. F. Bolotina, J. Inclusion. Phenom. 15 (1993) 369.
- [3] D. G. Parsons, M. R. Truter, J. N. Wingfield, Inorg. Chim. Acta 14 (1975) 45.
- [4] R. Hilgenfeld, W. Saenger Top. Curr. Chem. 101 (1982) 1.

WPŁYW RODZAJU UŻYTEJ AMINY NA PRAWDOPODOBIEŃSTWO POWSTANIA HYBRYDOWYCH ORGANICZNO- NIEORGANICZNYCH ZWIĄZKÓW WARSTWOWYCH TYPU MeX(AMINA)_{1/2}

K. Luberda-Durnaś¹, M. Łoś², <u>W. Łasocha^{1,2,*}</u>

¹Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, Niezapominajek 8, Kraków, Polska ²Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Polska * tel. +48126395115, fax: +48124251923, e-mail: lasocha@chemia.uj.edu.pl

Nową klasą związków warstwowych są hybrydowe organiczno- nieorganiczne materiały typu MeX(amina)_{1/2} gdzie Me oznacza Zn, Cd, Mn natomiast X- S, Se, Te. W związkach tych nieorganiczne monowarstwy półprzewodnikowe oddzielone są od siebie warstwą amin.



Rys. 1 Poglądowy schemat budowy hybrydowych związków warstwowych.

Synteza tego typu związków odbywa się najczęściej w warunkach solvotermalnych [1]. Nie mniej jednak w naszej pracy wykorzystano metodę syntezy z użyciem chłodnicy zwrotnej. Ze względu na interesujące własności fizyko - chemiczne oraz szeroki wachlarz potencjalnych zastosowań skoncentrowaliśmy się na ZnS - półprzewodniku grupy II-VI. W syntezach materiałów warstwowych użyto trzech różnych amin alifatycznych 1-aminopropanu, 1,2-aminopropanu i 1,3-aminopropanu. Pozwoliło to określić zależność pomiędzy położeniem grupy aminowej w łańcuchu węglowym a prawdopodobieństwem powstania związku hybrydowego. Tylko w jednym przypadku 1,3- diaminopropanu udało się otrzymać związek hybrydowy. W przypadku tej aminy, grupy –NH₂ znajdują się na końcach łańcucha węglowego, przez co są łatwo dostępne. Obrazy dyfrakcyjne polikrystalicznych materiałów uzyskanych przy zastosowaniu 1-aminopronau, bądź 1,2-diaminopropanu nie pozwalały na przeprowadzenia analizy strukturalnej a nawet wyznaczenie parametrów sieciowych połączeń.

Otrzymane związki zostały zbadane przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej, analizy chemicznej i mikroskopii skaningowej. Obrazy SEM wskazują na powstanie struktur warstwowych. Dodatkowo, dzięki analizie termicznej uzyskaliśmy informacje o zmianach strukturalnych związków warstwowych wraz ze wzrostem temperatury. Korzystając z programu X'Pert High Score została ustalona wielkość krystalitów.



Rys. 2 Obrazy dyfrakcyjne ZnS (1,3 DAP) $_{1/2}$ otrzymane w atmosferze He dla rożnych temperatur wygrzewania.

Acknowledgement

Supported by "Krakow Interdisciplinary PhD-Project in Nanoscience and Advanced Nanostructures" project operated within the Foundation for Polish Science MPD Programme co-financed by the EU European Regional Development Fund.

Literatura

[1] L S. Sperinck, T. Becker, K. Wright, W.R. Richmond: J. Incl. Phenom., 65 (2009) 89

FOTOINDUKOWANE TRANSFORMACJE STRUKTURALNE W KRYSZTAŁACH W WARUNKACH WYSOKIEGO CIŚNIENIA

Julia Bakowicz, Ilona Turowska-Tyrk

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

Transformacje strukturalne, będące wynikiem wewnątrz- i międzycząsteczkowych reakcji fotochemicznych zachodzących w kryształach, stanowią główny przedmiot naszego zainteresowania. Badania monitorujące zmiany strukturalne w kryształach wzbogaciłyśmy ostatnio o eksperymenty prowadzone w warunkach wysokiego ciśnienia.

Plakat zawierał będzie wyniki wstępnych badań wysokociśnieniowych dla soli kwasu 6,6-dietylo-5-okso-5,6,7,8-tetrahydronaftaleno-2-karboksylowego z (1*S*)-1-(4-metylofenylo)etyloaminą oraz porównanie z danymi otrzymanymi dla ciśnienia normalnego [1]. Badany związek pod wpływem promieniowania UV/Vis ulega reakcji Norrisha-Yanga:



W eksperymentach wysokociśnieniowych została zastosowana komora typu Boehler-Almax DAC [2]. Wartości ciśnienia panującego w komorze wyznaczono na podstawie wartości parametrów komórki elementarnej kryształu kwarcu jako wzorca wewnętrznego [3]. Wykorzystanie fluorescencji kryształu rubinu, indukowanej za pomocą lasera, było niewskazane ze względu na fotoczułość badanego związku. Monitorowano:

a) zmiany parametrów komórki elementarnej wraz z postępem reakcji fotochemicznej zachodzącej w ok. 0.55 GPa.

Kierunek zmian był taki sam w przypadku wysokiego oraz normalnego ciśnienia, aczkolwiek w pierwszym przypadku zmiany były mniejsze.

b) zmiany parametrów komórki elementarnej kryształu substratu wraz ze wzrostem ciśnienia (bez fotoindukcji).

Zmiany objętości komórki elementarnej były nieliniowe, tym mniejsze im wyższe ciśnienie.

c) zmiany zdolności dyfrakcyjnych kryształu wraz ze wzrostem ciśnienia. Powyżej 2 GPa kryształ całkowicie utracił zdolności dyfrakcyjne.

- [1] I. Turowska-Tyrk, J. Bąkowicz, J. R. Scheffer, Acta Cryst., B63 (2007) 933.
- [2] R. Boehler, Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 115103-1.
- [3] R. J. Angel, D. R. Allan, R. Miletich, W. Finger, J. Appl. Cryst. 30 (1997) 461.

STRUKTURA KRYSTALICZNA I MOLEKULARNA 3,4-DIMETOKSY-1-NAFTALDEHYDU

Joanna Olejarz i Ilona Turowska-Tyrk

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

Struktura 3,4-dimetoksy-1-naftaldehydu (rys. 1) została wyznaczona podczas badań do projektu inżynierskiego.



Rys. 1. a) Cząsteczka z naniesionymi wartościami kątów walencyjnych. b) Fragment sieci krystalicznej badanej pochodnej naftalenu. Niepewności standardowe dla podanych kątów wynoszą 0.09° - 0.11°. Elipsoidy przemieszczenia zostały narysowane na 50% poziomie prawdopodobieństwa.

Otrzymane dane pokazują, że w wyniku podstawienia pierścienia naftalenowego znacząco zmienia się jego geometria (rys. 2).



Rys. 2. Różnice pomiędzy wartościami kątów walencyjnych w cząsteczce naftalenu oraz analogicznymi wartościami dla badanego związku.

Dane strukturalne dla 3,4- dimetoksy-1-naftaldehydu: układ jednoskośny, grupa przestrzenna C2/c, Z=8, a=18.6437(4) Å, b=8.52648(13) Å, c=14.5695(3) Å, β =115.655(2)°, R₁=0.028 (dla 1651 obserwowanych refleksów).

Plakat będzie zawierał również porównanie struktur 3,4- dimetoksy-1-naftaldehydu i 2,3- dimetoksy-1-naftaldehydu.

BADANIA SURFAKTANTÓW TYPU GEMINI JAKO NANONOŚNIKÓW DLA siRNA

Zuzanna Pietralik, Maciej Kozak

Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

SiRNA to dwuniciowa cząsteczka RNA o długości ok 20-25 par zasad, która bierze udział w procesie interferencji RNA polegającym na wyciszeniu lub wyłączeniu ekspresji konkretnego genu. Zastosowanie cząsteczek siRNA ma szczególne znaczenie w terapii genowej mającej na celu leczenie chorób nowotworowych. Dostarczenie kwasu nukleinowego wymaga użycia nośnika (tzw. wektora), który zwiąże i wprowadzi odpowiednio przygotowany materiał genetyczny do komórki. Obiecującą alternatywą dla obecnie stosowanych wektorów opartych na wirusach wydają się być surfaktanty gemini [1,2]. Cząsteczki takie stanowiły już obiekty badań jako nośniki w terapii genowej ze względu na bezpieczeństwo ich użycia oraz niewielką ilość potrzebną do transportu DNA [3].

Przeprowadzono serię badań SAXS na grupie surfaktantów gemini będących czwartorzędowymi solami alkoksyamoniowymi di(1-imidazolilo)butanu i di(1-imidazolilo) heksanu zmieszanych z jednonicowym siRNA o długości 21 par zasad, by uzyskać cztery różne wartości N/P - stosunku ładunku ujemnego (siRNA) do dodatniego (surfaktant).

Pomiary małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego SAXS przeprowadzono w DESY, EMBL, na lini pomiarowej X33 (Hamburg, Niemcy) [4], przy użyciu promieniowania synchrotronowego o długości fali 0.15 nm oraz detektora Pilatus. Pomiary wykonano w temperaturze 20°C dla wektora rozpraszania 0,05 <s <5,0 nm⁻¹. Wszystkie zestawy danych zostały znormalizowane do natężenia wiązki padającej, skorygowane o odpowiedzi detektora, a rozpraszanie od buforu odjęto za pomocą programu PRIMUS [5]. Otrzymane wyniki wskazują, że badana grupa surfaktantów tworzy stabilne kompleksy z cząsteczkami siRNA. Zebrane dane SAXS wskazują na to, że uzyskane lipoleksy mają charakter micelarny.

Prezentowane badania wykonane zostały przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant nr N N204 135738).

- M.Foldvari, I. Badea, S.Wettig, R. Verrall, M.Bagonluri, J. Experimental Nanoscience, 1(2), (2006) 165-176
- [2] P.Luciani, C.Bombelli, M. Colone, L. Giansanti, S.J. Ryhanen, M.J. Saily, G. Mancini, P.K.J. Kinnunen, *Biomacromolecules*, 8, (2007) 1999-2003
- [3] L.Karlsson, M.C.P. van Eijk, O.Soderman, J. Coll. Int. Sci. 252, (2002) 290-296
- [4] M.W. Roessle, R. Klaering, U. Ristau, B. Robrahn, D. Jahn, T. Gehrmann, P. Konarev, A. Round, S. Fiedler, C. Hermes, D.I. Svergun, J. Appl. Crystallogr. 40, (2007) 190-194.
- [5] P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun, J. Appl. Crystallogr. 36 (2003) 1277-1282.

ODDZIAŁYWANIE SURFAKTANTÓW ZWITTERJONOWYCH – SULFOBETAIN Z DMPC

Zuzanna Pietralik, Maciej Kozak

Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

Betainy są związkami organicznymi o charakterze jonów obojnaczych, co oznacza że w ich budowie możemy wyróżnić grupę funkcyjną o ładunku dodatnim oraz o ładunku ujemnym. Sulfobetainy są analogami betain, w których anionem jest grupa sulfonowa. Surfaktanty zwitterjonowe są amfoterycznymi substancjami powierzchniowo czynnymi złożonymi z fragmentu hydrofilowego (o charakterze jonu obojnaczego) i hydrofobowego dzięki czemu wykazują tendencję do tworzenia asocjatów w środowisku wodnym. Zrozumienie oddziaływań pomiędzy sulfobetainami, a fosfolipidami będącymi jednym z głównych składników błon biologicznych jest istotnym zagadnieniem dla biofizyki, terapii genowej czy nanotechnologii. Układy takie mogą być wykorzystywane jako systemy dostarczania leków, kwasów nukleinowych czy jako składnik powłoki kropek kwantowych [1-3].

Celem niniejszych badań było określenie wpływu dwóch zwitterjonowych surfaktantów o strukturze sulfobetainy na stabilność modelowych układów błon biologicznych opartych na fosfatydylocholinach. Badania przeprowadzono na 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-fosfatydylocholinie (DMPC) i dwóch pochodnych 4-(N-alkylomorpholino)-1-butanosulfonianu.

Pomiary małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przeprowadzono na lini pomiarowej BLi711 w MaxLab (Lund, Szwecja) [4] w zakresie temperatur 6-30 °C przy użyciu promieniowania synchrotronowego o długości fali λ = 0,107 nm oraz detektora Mar 165 CCD. Zakres wektora rozpraszania wynosił 0,05<s<3,42 nm⁻¹. Wszystkie uzyskane dane zostały znormalizowane do natężenia wiązki padającej, skorygowane o odpowiedź detektora oraz odjęto rozpraszanie pochodzące od buforu przy użyciu programów komputerowych BLI7-11 [4] oraz PRIMUS [5].

Uzyskane wyniki wykazały, że dodatek sulfobetainy powoduje destabilizację struktur lamelarnych charakterystycznych dla pochodnych fosfatydylocholiny oraz indukuje tworzenie fazy regularnej *Pn3a* oraz bicelarnej. Powoduje także obnieżenie temperatury głównego przejścia fazowego czyli przemiany z fazy żelowej do fazy ciekłokrystalicznej.

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

- [1] Muro, E., et al., Journal of the American Chemical Society. 132(13): p. 4556-4557.
- [2] Zhang, Z., S. Chen, and S. Jiang, *Biomacromolecules*, 2006. 7(12): p. 3311-3315.
- [3] Dai, F. and W. Liu, *Biomaterials*. **32**(2): p. 628-638.
- [4] Knaapila, M., et al., Journal of Synchrotron Radiation, 2009. 16(4): p. 498-504.
- [5] Konarev, P.V., et al., Journal of Applied Crystallography, 2003. 36(5): p. 1277-1282.

BADANIA LIPOPLEKSÓW NA BAZIE POCHODNYCH FOSFATYDYLOCHOLINY I SURFAKTANTÓW GEMINI METODĄ SAXS

Z. Pietralik, M. Kozak

Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

Lipopleksy są to liposomy zmodyfikowane poprzez wprowadzenie dodatkowych cząsteczek o ładunku dodatnim, które mają na celu ułatwienie wiązania kwasów nukleinowych. Szczególnie obiecującymi komponentami nośników do transferu genów są kationowe surfaktanty dimeryczne (zwane też surfaktantami typu gemini). Są dimerami klasycznych surfaktantów połączonych za pomocą tzw. spacera (grupy łącznikowej). Posiadają one szereg właściwości odróżniających je od ich monomerycznych odpowiedników. Do najważniejszych można zaliczyć większą aktywność powierzchniowo czynną czy nawet 1000 krotnie mniejszą wartość CMC (krytycznego stężenia micelizacji) [1-3]. Cząsteczki takie badano jako nośniki w terapii genowej pod kątem wydajności transfekcji kwasów nukleinowych [4].

Celem badań była analiza wpływu surfaktantu gemini chlorku 1,1'-(1,4heksan)bis3-dodecyloksymetyloimidazoliowego w różnych stężeniach na strukturę i stabilność faz fosfolipidów w roztworach wodnych. Badania przeprowadzono na dwóch pochodnych fosfatydylocholiny: 1,2-dimirystoilofosfatydylocholina-snglicero-3-fosfocholinie (DMPC) oraz 1,2-dipalmitoilo-sn-glicero-3-fosfocholinie (DPPC)

Prezentowane badania zostały wykonane na lini pomiarowej BLi711 w MaxLab (Lund, Szwecja) [5]. Dane były rejestrowane w zakresie temperatur 6-30 °C dla DMPC i 10-45 °C dla DPPC przy użyciu promieniowania synchrotronowego o długości fali λ = 0,107 nm oraz detektora Mar 165 CCD. Zakres wektora rozpraszania wynosił 0,05 <s <3,42 nm⁻¹. Wszystkie zestawy danych zostały przetworzone (znormalizowane do natężenia wiązki padającej, skorygowane o odpowiedź detektora oraz odjęto rozpraszanie pochodzące od buforu) przy użyciu programów komputerowych BLI7-11 [5] oraz PRIMUS [6].

Otrzymane wyniki wykazały stopniowe zanikanie fazy lamelarnej typowej dla DMPC oraz DPPC i prawdopodobnie tworzeanie mieszanych liposomów. Obecność surfaktantu powoduje także obniżenie temperatury głównej przemiany fazowej badanych układów.

Prezentowane badania wykonane zostały przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant nr N N204 135738).

- [1] R. Zana, Advances in Colloid and Interface Science 97 (2002) 205-253.
- [2] P. Tyagi, R. Tyagi, Tenside Surfactants Detergents 46 (2009) 373-382.
- [3] S.K. Hait, S.P. Moulik, Current Science 82 (2002) 1101-1111.
- [4] B.G.Tenchov, Biochimica et Biophysica Acta Biomembranes, 1778(10), (2008) 2405-2412.
- [5] M. Knaapila, C. Svensson, J. Barauskas, M. Zackrisson, S.S. Nielsen, K.N. Toft, B. Vestergaard, L. Arleth, U. Olsson, J.S. Pedersen, Y. Cerenius, *J. Synchr. Radiat.* **16** (2009) 498-504
- [6] P.V. Konarev, V.V. Volkov, A.V. Sokolova, M.H.J. Koch, D.I. Svergun, J. Appl. Crystallogr. 36 (2003) 1277-1282.

GĘSTOŚCI ELEKTRONOWE W METYLOFOSFONIANACH WAPNIA I LITU

Adrian Mermer, Przemysław Starynowicz

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław e-mail: adrian.mermer@gmail.com

Otrzymano dwa nowe związki, wodorometylofosfoniany wapnia oraz litu, których strukturę krystaliczną zbadano rentgenograficznie. W obydwu kryształach występują warstwy składające się z anionów wodorometylofosfonianowych i kationów odpowiedniego metalu. W obydwu strukturach nie występują cząsteczki wody.

Dla obu kryształów przeprowadzono analizę doświadczalnie wyznaczonej gęstości elektronowej przy pomocy programu XD2006. Do udokładniania multipolowego użyto refleksów do $\sin(\theta)/\lambda = 1.15 \text{ Å}^{-1}$. Otrzymane wielkości porównano z obliczonymi teoretycznie metoda funkcjonału gestości (program ADF). Stwierdzono dobra zgodność zarówno ładunków Hirshfelda, Badera, jak i parametrów topologicznych. Wielkości te wskazuja na wieksza koncentracje ładunku ujemnego na niesprotonowanych atomach tlenu. Zestawienie parametrów topologicznych z obliczonymi gęstościami energii wskazuje na częściowo jonowy charakter wiązań P-O, kowalencyjny P-C i jonowy O-Metal. Ponadto zaobserwowano polaryzacyjne oddziaływanie atomów litu na niewiażace pary elektronowe sasiadujących atomów tlenu, czego praktycznie nie obserwuje się w przypadku kationów wapnia. Siłę tego oddziaływania oceniono ilościowo poprzez wyznaczenie wartości gestości deformacyjnych w punktach krytycznych odpowiednich wiązań. Wartości te wynoszą średnio -0.002 e·Å⁻³ dla wiązań Ca-O i 0.035 e·Å⁻³ dla wiązań Li-O.



Polaryzacja wiązania Li-O. Warstwice co 0.02 e·Å⁻³.

CRYSTAL STRUCTURE AND PHASE TRANSITIONS IN TWO MULTIAXIAL FERROELECTRICS: PYRIDINIUM PERCHLORATE AND PYRIDINIUM TETRAFLUOROBORATE

Hanna Małuszyńska

Faculty of Physics, A. Mickiewicz University, Umultowska 85, 61-614 Poznań

Pyridinium perchlorate (hereafter $PyClO_4$) and pyridinium tetrafluoroborate ($PyBF_4$) are simple ionic-molecular crystals in which ferroelectric properties have been found [1,2]. These two compounds together with pyridinium fluorosulfonate ($PyFSO_3$) [3] and pyridinium chlorochromate ($PyClCrO_3$) [4] belong to a subgroup of a large family of pyridinium salts with trigonal symmetry of their prototype phase. They undergo at least two polymorphic solid-solid phase transitions and at least one or more of their intermediate phases disclose ferroelectric properties [1-4].

PyClO₄ and PyBF₄ have been subjects of extensive studies by calorimetric, NMR, dielectric and also by single crystal and powder neutron diffraction methods. Both compounds undergo two phase transitions: PyClO₄ at T₁ = 247 K and T₂ = 233 K [1] while PyBF₄ at 238.7 K and 204 K, respectively and the higher temperatures (T₁`s) are the Curie points [2]. These transitions were found to be evidently related to the molecular dynamics of pyridinium cation and of ClO₄, BF₄ anions.

X-ray diffraction measurements carried out on single crystals of $PyClO_4$ and $PyBF_4$ allowed to describe the structure of theses compounds at room temperatures only [1,2]. Up to now several attempts to obtained X-ray data which allow characterizing structures of low-temperature phases failed, due to domains structure observed below room temperatures. From the powder high-resolution data of $PyBF_4$ only cell parameters and possible space groups of the low-temperature crystal phases were determined [2].

In this study crystal structures of four phases of ferroelectric crystal of PyClO₄ and three phases of PyBF₄ have been fully characterized by a single crystal X-ray diffraction method in a wide temperature range. The PyClO₄ revealed a following sequence of phases: R-3m (320 K) \rightarrow R3m (297 K) \rightarrow Cm (240 K) \rightarrow P1 (150 K), while PyBF₄: R3m (293 K) \rightarrow Cm/C2/R3(?) (220 K) \rightarrow Pc (150 K). In both compounds the lower crystal phases display multidomain structure what makes the interpretation of X-ray results very difficult and in some cases ambiguous. All crystal phases, except the ones below T₂ in both compounds, are highly dynamically disordered. The mechanism of the order-disorder ferroelectric phase transitions in PyClO₄ on PyBF₄ will be discussed.

References

- [1] P.Czarnecki, J.Wąsicki, Z.Pająk, R.Goc, H.Małuszyńska, S.Habryło, J. Mol. Str., 404 (1997) 175 and the references cited threrin.
- [2] P.Czarnecki, A.Katrusiak, I.Szafraniak and J.Wąsicki *Phys. Rev.*, **B69** (1998) 3326 and the references cited threrin.
- [3] Z. Pająk, P. Czarnecki, H. Małuszyńska, B. Szafrańska, M.Szafran, J. Chem. Phys., 113 (2000) 848
- [4] H.Małuszyńska, P.Czarnecki, A.Czarnecka, Z. Pająk, in preparation (2011)

CHARAKTERYSTYKA KLASTERÓW CENTRÓW BARWNYCH W NIEBIESKIM HALICIE Z KŁODAWY

Sylwia Zelek, Aleksandra Weselucha-Birczynska, Katarzyna Stadnicka

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

Poprzednio, dla szeregu preparatów niebieskich soli z Kłodawy zarejestrowano widma elektronowe UV-VIS, zarówno refleksyjne jak i absorpcyjne, w zakresie 200 – 900 nm przy pomocy spektrofotometru Shimadzu 2101PC wyposażonego w przystawkę ISR 240 [1]. Widma UV-VIS zarejestrowane dla granatowych próbek wskazywały na dwa wyraźne pasma absorpcyjne przy 630 oraz 385 nm. Widma otrzymane dla próbek halitu jasno-niebieskiego posiadały charakterystyczne pasmo absorpcyjne przy długości fali 610 nm, natomiast pasmo absorpcyjne obserwowane przy 580 nm było typowe dla próbek fioletowych. We wszystkich badanych próbkach nie stwierdzono pasma przy 465 nm charakterystycznego dla pojedynczych centrów barwnych typu F [2].

Metodami dyfrakcji promieni X na monokryształach dokonano badania geometrii sieci i struktury niebieskich soli z Kłodawy oraz, dla porównania, soli cechsztyńkiej z Niemiec sztucznie naświetlanej izotopem ⁶⁰Co. Stwierdzono istnienie korelacji barwy i mechanicznej deformacji struktury halitu kłodawskiego. Jako miarę stopnia deformacji struktury wzięto pod uwagę obniżenie symetrii badanych monokryształów względem regularnej grupy przestrzennej Fm-3m typowej dla NaCl. Dla monokryształów pochodzących z próbki granatowej stwierdzono symetrię jednoskośną, C2/m, monokryształy z próbki jasno-niebieskiej należały do rombowej grupy przestrzennej *Fmmm*, analizowane fragmenty próbki fioletowej miały przeważnie symetrię regularną (Fm-3m), podobnie jak monokryształy pochodzące z naturalnej próbki bezbarwnej i rekrystalizowanego fragmentu próbki granatowej [3]. Obniżenie symetrii soli z Kłodawy zostało potwierdzone przez obserwacje liniowej dwójłomności przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego. Niemal we wszystkich badanych przypadkach udawało się wymusić transformację do regularnej symetrii Fm-3m, pozostawały jednakże odrzucone piki dyfrakcyjne niezgodne z tą charakterystyczną dla NaCl grupą przestrzenna. Silna deformacja struktury została także zaobserwowana dla monokryształów soli cechsztyńskiej z Niemiec, pochodzących zarówno z bezbarwnych jak i granatowych fragmentów.

Wysunięto hipotezę, że źródłem promieniowania koniecznego do powstania centrów barwnych jest izotop ⁴⁰K obecny w żyłach sylwinu towarzyszących solom niebieskim, a pierwotna mechaniczna deformacja soli cechsztyńskich może ułatwiać powstawanie klasterów centrów barwnych, które w sensie energetycznym mogą być stabilizowane na defektach mechanicznych. Różnorodne rozmiary klasterów centrów barwnych rzutują na poszerzenie i przesunięcia pasm w zakresie UV-VIS.

Do próby określenia typowych rozmiarów klasterów centrów barwnych wykorzystano rentgenowskie rozpraszanie dyfuzyjne oraz spektroskopię mikro Ramana. W widmach Ramana stwierdzono obecność intensywnych pasm przy 192, 219 oraz 254 cm⁻¹, tj. w położeniach odmiennych od opisanych wcześniej dla soli kłodawskich [4].

Przychylamy się do wniosków sformułownych w serii publikacji grupy z Groningen [5-8], że klastery centrów barwnych są typu wytrąceń koloidalnego metalicznego Na i/lub cząsteczkowego Cl_2 w matrycy NaCl. Ostatnio rozmiary takich nano-klasterów
odpowiedzialnych za charakterystyczne zabarwienie halitu zostały ocenione na 200-700 Å w przypadku Na oraz 200-1000 Å w przypadku Cl_2 [9].

- Zelek, S., Stadnicka, K., Szklarzewicz, J., Natkaniec-Nowak, L., Toboła, T., Mineral Resources Management (IGSMiE PAN), 24 (2008) 159-172.
- [2] Howard, C.L.H., Kerr, P.F., Science, 132 (1960) 1886-1887.
- [3] Stadnicka, K., Zelek, S., In: Toboła, T., Natkaniec Nowak, L., (Eds.), Blue Halite of the Kłodawa Salt Dome (in Polish with English summary). AGH University of Science and Technology Press, Kraków (2008) 100-123.
- [4] Wesełucha-Birczynska, A., Toboła, T., Natkaniec-Nowak, L., 2008. Vibrational Spectroscopy 48 (2) 302-307.
- [5] Weerkamp, J.R.W., Groote, J.C., Seinen, J., den Hartog, H.W., Physical Review B 50 (1994) 9781– 9786.
- [6] Seinen, J., Groote, J.C., Weerkamp, J.R.W., den Hartog, H.W., Physical Review B 50 (1994) 9787– 9792.
- [7] Seinen, J., Weerkamp, J.R.W., Groote, J.C., den Hartog, H.W., Physical Review B 50 (1994) 9793– 9797.
- [8] Groote, J.C., Weerkamp, J.R.W., Seinen, J., den Hartog, H.W., Physical Review B 50 (1994) 9798– 9802.
- [9] Sulyanov, S.N., Kheiker, D.M., Dorovatovskii, P., Sugonyako, A.V., Vainshtein, D.I., den Hartog, H.W., Journal of Physics: Condens Matter 19 (2007) 246210-246221.

MODELOWANIE RENTGENOWSKIEGO ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO W MONOKRYSZTALE Rb₂Li₄(SeO₄)₃·2H₂O

Dorota Komornicka, Marek Wołcyrz, Adam Pietraszko

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

Selenian rubidowo-litowy Rb₂Li₄(SeO₄)₃·2H₂O krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Parametry sieci w temperaturze pokojowej wynoszą a = 5,256 Å, b = 5,178 Å, c = 26,736 Å, $\beta = 93,11^{\circ}$ i V = 726,6 Å³ [1]. Komórka elementarna zawiera cztery warstwy atomowe ułożone prostopadle do osi c(Rys. 1). Tetraedry selenowe znajdują się w każdej z warstw, a na dwóch z nich (na rys. pokazanych bez tetraedrów) atomy Se występują w obsadzeniu połówkowym (SOF = 0.5).



Rys. 1. Ułożenie warstw atomowych w strukturze Rb₂Li₄(SeO₄)₃·2H₂O.

Na obrazach dyfrakcyjnych, oprócz refleksów braggowskich pochodzących od struktury średniej (Rys. 2*a*), znajdują się dodatkowe efekty dyfrakcyjne. Są one widoczne w formie długich, silnie ustrukturyzowanych smug równoległych do osi c^* i przecinających płaszczyznę a^*b^* w punktach $h\pm\frac{1}{2}$, $k\pm\frac{1}{2}$ (Rys. 2*b*).



Rys. 2. Porównanie obrazów dyfrakcyjnych eksperymentalnych i modelowanych.

Pochodzenie obserwowanych smug dyfuzyjnych ma swoje źródło w ułożeniu tetraedrów selenowych w częściowo obsadzonych pakietach. Ułożenie to lokalnie spełnia warunek na centrowanie C w powiększonej komórce $2a \times 2b \times c$. Charakterystyczna strukturalizacja smug jest spowodowana zmianą położenia tetraedrów tlenowych wokół atomów Se, przyjmujących jedno z dwóch alternatywnych położeń – wokół Se1' lub Se1". Wraz ze zmianą położeń grup SeO₄ następuje także przełączenie ułożenia atomów z grup LiO₄ w jedną z dwóch możliwych pozycji (Rys. 3a i 3b). Każda ze statystycznie obsadzonych warstw zawiera obszary, na których atomy ułożone są w jeden z możliwych sposobów, zachowujących centrowanie C. Przykładowy rozkład domen znajduje się na Rys. 4.



Rys. 3. Położenia tetraedrów Se oraz Li z zachowaniem centrowania *C* na jednej warstwie (dwie możliwości ułożenia).



Rys. 4. Przykładowa warstwa zawierająca domeny (zaznaczone na czarno i szaro) oraz obszary nieuporządkowane.

Poszukiwanie modelu pozwoliło na znalezienie ułożenia atomów dającego najlepszą zgodność pomiędzy eksperymentalnymi i obliczonymi obrazami rozproszenia dyfuzyjnego dla wygenerowanych sekwencji płaszczyzn zawierającym domeny spełniające centrowanie C. Symulacje zostały przeprowadzone za pomocą narzędzi znajdujących się w pakiecie programu DISCUS [2].

- [1] A. Pietraszko, W. Bronowska, Solid State Communications 111 (1999) 205-209.
- [2] Th. Proffen, R. B. Neder, J. Appl. Cryst. 30 (1997), 171.

STRUCTURAL AND MAGNETIC CHARACTERISTICS OF SELENOSPINELS ZnCr₂Se₄ DOPED WITH Ga, In AND Ce

E. Malicka¹, A. Gągor², T. Groń³, A. W. Pacyna⁴, J. Heimann³, R. Sitko¹

 ¹University of Silesia, Institute of Chemistry, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland
²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland
³University of Silesia, Institute of Physics, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland
⁴The Henryk Niewodniczański Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Poland

Single crystals with the general formula $Zn_xMe_xCr_zSe_4$ (where Me - Ga, In, Ce) based on $ZnCr_2Se_4$ spinel, which is known to exhibit interesting structural, magnetic and electronic transport properties, have been prepared by chemical vapour transport method with anhydrous chromium chloride as a transporting agent.

The parent $(Zn)[Cr_2]Se_4$ crystallizes in the normal spinel structure (Fd-3m). Zinc and chromium cations are placed in the cubic close packing of selenium arrays with tetrahedral (A-sites) and octahedral [B-sites] coordination, respectively. Below $T_N = 20$ K, the compound reveals a complex helimagnetic spin order, which results from competing ferromagnetic (F) and antiferromagnetic (AF) interactions [1]. Sharp specific heat anomaly, negative thermal expansion, and colossal magnetostriction, altogether pointed out to distinct spin-lattice correlations and spin-driven origin of the tetragonal structure distortion observed below T_N [2]. The compound exhibits semiconducting properties with *p*-type conductivity [3].

The single crystals of ZnCr₂Se₄ diluted with nonmagnetic ions of Ga, In and magnetic Ce ion were studied by X-ray diffraction, X-ray photoelectron scattering technique and ac magnetic susceptibility measurements with the aim to determine (i) stability of the cubic symmetry and (ii) influence of admixtures on magnetic properties. Chemical compositions of the single crystals were determined non-destructively by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF). The results show that the admixtures of Ga, In, and Ce in ZnCr₂Se₄ crystals do not break the cubic symmetry at room temperature. Ce³⁺ ions share the tetrahedral sites in the spinel structure, while Ga³⁺ and In³⁺ ions are located in both (A) and [B] sites, all single crystals exhibit cationic deficiency. The anomalies in the ac magnetic susceptibility observed close to $T_{\rm N}$, show that spin configuration of the $3d^3 t_{2g}$ orbital of Cr³⁺ becomes strongly dependent on the stoichiometry and interatomic distances in the octahedral sites. For all the studied spinels, the XPS spectra exhibit Cr $2p_{3/2}$ splitting of 1 eV characteristic for $3d^3$ configuration of elements with localized magnetic moment of 3 $\mu_{\rm B}$.

Acknowledgments

This work is partly founded from science Grant No. N N204 145938

References

[1]. P.K. Baltzer, H.W. Lehman, M. Robbins, Phys. Rev. Let. 15 (1965) 493.

- [2]. J. Hemberger, H.A. Krug von Nidda, V. Tsurkan, A. Loidl, Phys. Rev. Lett. 98 (2007) 147203. 4
- [3]. T. Watanabe, Phys.Soc.Jpn. 37 (1974) 140-144.

BADANIA STRUKTURALNE SOLI BARU Z WYBRANYMI KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI

M. Grzesiak^a, W. Nitek^b, W. Łasocha^{a,b}, A. Rafalska-Łasocha^b

^aInstytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków ^bWydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków

Synteza i badania nowych połączeń metaloorganicznych jest istotnym zadaniem z punktu widzenia inżynierii krystalicznej a także potencjalnych zastosowań praktycznych tego typu związków. Związki zbudowane z klastrów metali połączonych ligandami organicznymi tworzą często struktury warstwowe, bądź trójwymiarowe, które dzięki swojej unikalnej budowie mogą być wykorzystywane w procesach separacji, oczyszczania czy magazynowania gazów. Ponadto porowate materiały tego typu wykorzystywane są jako katalizatory [1], a także znane są również próby stosowania ich w celach biomedycznych.

W trakcie prowadzonych badań podjęto próbę uzyskania nowych soli baru z prostymi kwasami dikarboksylowymi o ogólnym wzorze $C_nH_{2n}(COOH)_2$ (n=3-10). Dotychczas zaprezentowane zostały wyniki badań obejmujące wyznaczenie parametrów krystalograficznych badanej grupy związków, oraz struktury dwóch soli baru otrzymane na bazie pomiarów dyfrakcji na monokryształach [2]. W ramach prezentowanych badań przeprowadzone zostały pomiary dyfrakcyjne w trakcie rozpadu temperaturowego, a także podjęto próbę rozwiązania struktury soli baru i kwasu dodekanodiowego w oparciu o dane proszkowe. Badania proszkowe prowadzono przy uzyciu programu FOX, dane krystalochemiczne: Ba $(C_{12}H_{21}O_4)_2$, SG: P-4b2, a,b: 8.6089(2)Å c: 18.1756(2)Å



Rys.1 a) Rozkład temperaturowy – XRPD oraz b). jednostka asymetryczna (widok wzdłuż kierunku 100) związku Ba(C₆H₁₃O₄)₂, grupa P-4b2, a,b:12.0906(4) Å, c:13.0713(5)Å.

Podziękowania

Badania finansowane ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki (POKL.04.0101-00-434/08-0 oraz "European Regional Development Fund" w ramach "Polish Innovation Economy Operational Program (POIG.02.01.00-12-023/08)"

- U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, J. Mater. Chem., 16 (2006), , 626–636
- [2] M. Grzesiak, A. Rafalska-Łasocha, and W. Łasocha, PowderDiffraction 1, (2011), p.53

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE CuCr_(2-x)Nb_xSe₄ SINGLE CRYSTALS

<u>Ewa Maciążek</u>¹, Paweł Zajdel², Dariusz Kajewski², Izabela Jendrzejewska¹, Kamila Kacperczyk¹

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice ² Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4 9, 40-007 Katowice

The single crystals of $CuCr_{(2-x)}Nb_xSe_4$ were obtained using chemical vapor transport method according to the reaction:

(4-2.25) CuSe + 0.75x Nb₂Se₃ + (2-x) CrCl₃ \leftrightarrow (Cu)[Cr_{2-x}Nb_x]Se₄ + (3-2.25x)CuCl₂ + (0.5-x) NbCl₃

The specimens suitable for a diffraction study were measured at the room temperature on Oxford Diffraction Xcalibur Diffractometer with Sapphire3 CCD camera. The best refinement was achieved in spinel cubic structure with the symmetry Fd3m (space group No.227) and the lattice parameters, for example, for the assumed x=0.3 were found to be a=10.3385(2)Å, u=0.25764(2). Structural refinement showed that the niobium ions share octahedral sites with chromium ions.

Microanalysis was performed with EDS analyzer (ISIS-300, Oxford Instruments) coupled to the scanning electron microscope (JSM-5410, JEOL). The accelerating voltage was 20kV. The take-off angle was 45°. The X-ray spectra were collected by liquid nitrogen cooled Si(Li) detector with energy resolution of 130eV. The quantitative analysis was carried out using SEMQuant software (Oxford Instruments) and pure element standards from Agar Scientific.

Acknowledgement:

This paper is funded from science resources for yerars 2011-2014 as a research project (project N N204 151 940).

VOLUME-PRESSURE RELATIONS IN CRYSTALLIZATION OF TARTARIC ACID SODIUM MONOHYDRATE ENANTIOMER AND RACEMATE

Kinga Ostrowska and Andrzej Katrusiak*

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

The chirality of tartaric acid was discovered in 1832 by Jean B. Biot [1,2] who observed its ability to rotate polarized light. Louis Pasteur continued this research and related the habits of $Na^+NH_4^+Ta^{2-}$ 4H₂O crystals (Pasteur's salt) with the optical activity of their solution.

It was soon established that the course of crystallization, either the spontaneous enantiomorph separation (SEnS) or the racemate crystallization (RaC) is temperature dependent [3]. In most cases high temperature favors the SEnS crystallization. This temperature dependence of SEnS and RaC is consistent with the usual crystal-volume dependence on temperature the volumes of and enantiomorph and racemate forms: (i) increased temperature usually increases the crystal volume; and (ii) according to the Wallach's rule [4,5], the volume of enantiomers is higher than that of racemates. However, it was shown that the Wallach's rule does not apply to numerous compounds [3], and it is also known that there are examples of the reverse temperature dependence for SEnS and RaC. We have noted that crystal volumes of enantiomorph and racemate of $Na^+ Ta^- H_2O$ is reverse than predicted by the Wallach's rule. Therefore we have chosen this compound for investigating the role o pressure for the SEnS and RaC crystallization. Pressure naturally decreases volume, and we intended to check if this would enforce the SEnS crystallization of (DL) NaTa·H₂O, which at normal conditions favors RaC (DL) NaTa·H₂O with the crystal volume larger than that of enantiomer. A series of high-pressure x-ray diffraction determinations has been carried out for (DL) $Na^+ Ta^- H_2O$ and (D) $Na^+ Ta^- H_2O$. These crystals were in situ grown between 0.1 MPa and 1.6 GPa.



- [1] J. B. Biot, Mem. Cl. Sci. Math. Phys. Inst. Imp. Fr., 13 (1812) 1
- [2] J. B. Biot, Bull. Soc. Philomath. Paris, 190 (1815)
- [3] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, Stereochemistry of Organic Compounds
- [4] P. Vieles, Ann Chim Paris 3 (1935) 143
- [5] C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, J. Am. Chem. Soc. 13 (1991) 9811-9820

WPŁYW PODSTAWIENIA PIERWIASTKÓW f-ELEKTRONOWYCH NA WŁAŚCIWOŚCI STRUKTURALNE CuCr₂Se₄

Izabela Jendrzejewska¹, Paweł Zajdel², Ewa Maciążek¹, Tomasz Goryczka³

¹Uniwersytet Śląski, Instytut Chemii, Katowice ²Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki, Katowice ³Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach i Informatyki, Katowice

Związek chemiczny o wzorze $CuCr_2Se_4$ jest spinelem normalnym, w temperaturze pokojowej parametr sieciowy ma wartość 10,3352Å, a parametr anionowy u = 0,2575. Związek ten jest ferromagnetykiem ($T_C = 460$ K) i wykazuje przewodnictwo metaliczne.

Właściwości fizykochemiczne spineli mogą ulegać zmianom pod wpływem wprowadzonego do ich sieci krystalicznej trzeciego kationu.

Wbudowanie do sieci krystalicznej spinelu jonu pierwiastka ziemi rzadkiej może prowadzić do zmiany struktury krystalicznej powstających związków oraz otrzymanie nowych związków o ciekawych właściwościach magnetycznych i elektrycznych. Otrzymane właściwości zależą nie tylko od rodzaju wbudowanego jonu, ale też od jego rozmieszczenia w sieci krystalicznej.

Czteroskładnikowe związki na bazie $CuCr_2Se_4$ domieszkowane Nd i Dy otrzymano metodą ceramiczną poprzez spiekanie stechiometrycznych ilości selenków CuSe, Cr_2Se_3 i Nd₂Se₃ w temperaturze 800°C. Badania rentgenowskie wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego HZG4, a składy chemiczne wyznaczono za pomocą mikroskopu skaningowego JEOL.

Parametry strukturalne otrzymanych związków wyznaczone zostaną w oparciu o metodę Rietvelda i będą prezentowane podczas Konwersatorium.

Praca finansowana w ramach projektu badawczego nr N N204 151940.

CRYSTAL STRUCTURE OF RCuTe₂ (R = Tb, Dy)

Lubomir D. Gulay¹, <u>Marek Daszkiewicz</u>², V.Ya. Shemet³

¹Department of Ecology and Protection of Environment, Volyn National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland ³Department of Chemistry, Lutsk National Technical University, L'vivska str. 75, 43018 Lutsk, Ukraine

The samples of the RCuTe₂ (R = Tb, Dy) compositions were prepared using high temperature synthesis. The crystal structure of these compounds was determined from single crystals data (KUMA diffraction KM-4 four-circle single crystal diffractometer equipped with a CCD camera). The compositions of single crystals were confirmed by EDX analysis (EDAX PV9800 microanalyzer). Both compounds crystallize in similar structure and belong to new structure type (space group *P*-3*m*1, Pearson symbol *hP*32, *a* = 8.629(1) Å, *c* = 13.856(3) Å, *R*1 = 0.0573 for TbCuTe₂ and *a* = 8.619(1) Å, *c* = 13.857(3) Å, *R*1 = 0.0589 for DyCuTe₂). The layers of the Te atoms are stacked in a close-packed arrangement with the sequence *AB*. The Tb (Dy) atoms occupy half of octahedral interstices. The Cu atoms are distributed over tetrahedral interstices and occupy quarter of them.



CRYSTAL STRUCTURE OF Gd₄Si₂O₉Te

Lubomir D. Gulay¹, <u>Marek Daszkiewicz</u>²

¹Department of Ecology and Protection of Environment, Volyn National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

New Gd₄Si₂O₉Te compound was obtained as unexpected product during the preparation of GdCuTe₂ single crystals. Recently published Gd₂SiO₄Te compound was prepared in a similar way [1]. White single crystals of Gd₄Si₂O₉Te were selected from prepared sample. The composition of the single crystal was confirmed by EDX analysis (EDAX PV9800 microanalyzer). Single crystal data were collected using KUMA diffraction KM-4 four-circle single crystal diffractometer equipped with a CCD camera. The Gd₄Si₂O₉Te compound belongs to new structure type (space group *Pnma*, Pearson symbol *oP*64, *a* = 12.495(1) Å, *b* = 10.8683(8) Å, *c* = 6.8075(5) Å, *R*1 = 0.0199). The positions of all atoms are fully occupied. Each Gd1 and Gd2 atom is surrounded by bicapped trigonal prism (7O +1Te), Gd3 atom by 5O and 2Te atoms. The Si atoms are located in tetrahedra formed by 4O atoms.



[1] I. Ijjaali, J. A. Ibers, Z. Kristallographie - New Crystal Structures, 216 (2001) 487.

WPŁYW OBSADZENIA POZYCJI ATOMOWYCH NA SZEROKOŚĆ I POŁOŻENIE RENTGENOWSKICH PIKÓW DYFRAKCYJNYCH NA PRZYKŁADZIE Ti₃SiC₂

<u>Krystyna Ławniczak-Jabłońska</u>¹, Elżbieta Dynowska¹, Marcin T. Klepka¹, Anna Wolska¹, Michał Borysiewicz²

¹Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02 668 Warszawa ²Instutut Technologii Elektronowe, j Al. Lotników 32/46, 02 668 Warszawa

W ostatnich latach poszukuje się nowych materiałów spełniających wymagania technologów pracujących nad wytwarzaniem przyrządów elektronicznych dużej częstotliwości i dużej mocy. Materiały te są potrzebne do metalizacji np. dla tranzystorów wytwarzanych na bazie azotków grupy III. Dzięki szerokiej przerwie energetycznej azotków tranzystory takie mogą pracować pod wysokim napięciem. Przepływ dużych prądów przez kontakty metaliczne wprowadza dodatkowe ciepło do urządzenia prowadząc do szybkiej degradacji konwencjonalnych dla n-GaN kontaktów omowych Ti/Al i kontaktów Schottky'ego Ni/Au. Ze względu na swoje wyjątkowe właściwości fizyczne, takie jak odporność na działanie wysokiej temperatury, stabilność chemiczną oraz wysokie przewodnictwo elektryczne i cieplne, potrójne związki należące do grupy tzw. faz MAX, a w szczególności faza Ti₃SiC₂, są obiecujące do tego rodzaju zastosowań [1-3]. Podjęto więc próby syntezy cienkich, monokrystalicznych warstw fazy Ti₃SiC₂ za pomocą wysoko-temperaturowego magnetronowego rozpylania katodowego (PVD).

Podstawową techniką kontrolną w opracowywaniu technologii nanoszenia monokrystalicznych warstw jest dyfrakcja promieni rentgenowskich (XRD). Identyfikacja powstającej fazy polega na porównaniu położeń obserwowanych pików dyfrakcyjnych z położeniami właściwymi dla spodziewanej struktury krystalicznej. Często obserwowane refleksy spełniają założenia symetrii, ale parametry sieci znacznie różnią się od wzorców. Ponadto bywa, że piki są szerokie i asymetryczne. Techniką pomocną w identyfikacji występujących faz może być technika absorpcji rentgenowskiej (XAS). Wymaga ona również założenia modelu struktury krystalicznej, co pozwala wyznaczyć wynikający z tego założenia rozkład i stopień obsadzenia położeń atomowych. W prezentowanej pracy zostanie pokazana relacja pomiędzy położeniami rentgenowskich linii dyfrakcyjnych, a obsadzeniem pozycji atomowych wyznaczonym z XAS na przykładzie cienkich warstw Ti₃SiC₂. Uzyskanie takich warstw wymaga dobrania wielu parametrów technologicznych. W celu znalezienia korelacji pomiędzy tymi parametrami o jakością tworzonej fazy wykorzystano laboratoryjne metody XRD oraz synchrotronową absorpcję na krawędzi Ti. Badania te pozwoliły sformułowac wskazówki dla procesów technologicznych.

Badania częściowo finansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskich Programów Operacyjnych Innowacyjna Gospodarka projekt POIG – InTechFun oraz Europejski projekt ELISA (FP7/2007-2013) numer kontraktu n° 226716.

^[1] J.-P. Palmquist, et al., Phys. Rev. B 70, 165401, 2004.

^[2] P. Eklund et al., J. Vac. Sci. Technol. A 25, 1381, 2007.

^[3] H. Högberg et al., Surface & Coatings Technology 193, 6, 2005.

CORRELATION BETWEEN SEM IMAGES OF MICROSTRUCTURES AND IMAGES OBTAINED BY X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUE IN SINGLE-CRYSTAL Ni-BASE SUPERALLOYS

Włodzimierz Bogdanowicz¹, <u>Robert Albrecht</u>^{*1}, Jan Sieniawski², Krzysztof Kubiak², Arkadiusz Onyszko²

*e-mail: ralbrecht@us.edu.pl

¹Institute of Materials Science, University of Silesia, Bankowa 12, 40-007 Katowice ²Department of Material Science, Rzeszów University of Technology, W. Pola 2, 35-959 Rzeszów, Poland

Parts composed of single-crystal nickel-base superalloy have to posses hightemperature strength properties and resistance to creep, and corrosion. Because of that, the prevention of casting defects are of particular interest. X-Ray diffraction methods are widely used to determine the quality of cast elements of obtained parts [1, 2]. The main aim of the work is an attempt to find correlation-ships between images of X-Ray topography, Laue diffractions methods and scanning electron microscopy (SEM). Topography images were obtained by Auleytner method. Two diffractometers were used for mapping and images. Material for research was produced in Research and Development Laboratory for Aerospace Materials of Rzeszów University of Technology. Casts were obtained in ALD Vacuum Technologies by the Bridgman technique. It has been found that X-ray topographs are correlated with SEM images of microstructures. X-Ray topographs shows high contrast bands along the growth direction which correspond to dendrite arms. Decrease in contrasts intensity on topographs are adequate to the defects in crystalline structure. SEM images appeared some of those defects as deviation from direction of crystallization or rotating dendrites structure about this directions.

References

- [1] N.S. Husseini, D.P. Kumah, J.Z. Yi, C.J. Torbet, D.A. Arms, E.M. Dufresne, T.M. Pollock, J.W. Jones and Roy Clarke, *Acta Matter.*, **56** (2008) 4715.
- [2] CH. Lang, W. Schneider and H. Mughrabi, Acta Metal. Mater., 43 (1995) 1751.

FORMATION OF FeB₄₉ NANOCRYSTALS AS RESULT OF DEVITRIFICATION OF Fe₇₈Si₉B₁₃ METALLIC GLASS

<u>E. Jakubczyk</u>¹, L. Krajczyk²

¹Institute of Physics, Jan Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa, Poland ²W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2, 50-950 Wrocław, Poland

Rapid solidification of liquid alloy leads to the formation of metastable amorphous solid state – metallic glasses. From the point of view of application of these materials there are investigations which aim at receiving materials with desirable properties and big stability. Currently, one of the important aspects of the crystallization process of metallic glasses is the possibility of obtaining crystalline phases, which cannot be obtained in another way.

The presented results of the crystallization of $Fe_{78}Si_9B_{13}$ metallic glass identified the created crystalline phases: α -Fe, Fe₂B, Fe₃B, Fe₃Si, FeSi, FeB₄₉.

The FeB₄₉ phase identified by means of HRTEM method is discovered for the first time (in presented investigations) in the $Fe_{78}Si_9B_{13}$ alloy which is well-known and frequently presented in the references. The FeB₄₉ phase is created after annealing of the Fe₇₈Si₉B₁₃ alloy at the temperature 823 K during 4 h. These are nanocrystalline single crystals with regular cuboid morphology (Fig).



OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF Al_{65.0}Cu_{32.9}Co_{2.1} ALLOY CONTAINING NANOFIBRES

Jacek Krawczyk^{*}, Włodzimierz Bogdanowicz, Grzegorz Dercz, Wojciech Gurdziel

Institute of Materials Science, University of Silesia, Bankowa Str. 12, 40-007 Katowice*e-mail: jkrawczy@us.edu.pl

Progress in a field of aerospace, automotive and other industries causes a necessity of searching of new construction materials having specific mechanical and thermal properties. An interesting group of materials are multiphase alloys with quasicrystalline phase fraction. Quasicrystalline phases possess good stability at high temperatures, a low coefficient of sliding friction and high hardness, but they can be brittle [1-3]. The thermal conductivity of decagonal quasicrystals of Al-Cu-Co alloys is lower in comparison to metals [4]. The alloys obtained by multiphase directional solidification are often spatially ordered structure, which can increase their exploitation properties.

The microstructure of upper part of ingots, produced by directional solidification of Al_{65.0}Cu_{32.9}Co_{2.1} alloy (numbers indicate at.%) using the vertical Bridgman method was studied. The low pulling out rate from high temperature zone was used. Selected areas of the ingots were studied using Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscope and X-ray diffraction. The chemical microanalysis by Scanning Electron Microscope was used for examined of chemical compositions of each phase.

The comparison of the X-ray phase analysis and chemical microanalysis show that the tetragonal θ -phase of Al₂Cu stoichiometric formula was the dominate phase. This phase consist nanofibres of Al₇Cu₂Co T-phase. The areas of rounded shapes and dimensions of the cross section about 20-150 µm of the hexagonal Al₃(Cu,Co)₂ H-phase, surrounded by orthorhombic AlCu η_1 -phase rim, were also present in the alloy. Some H-phase areas possess cores of decagonal quasicrystalline D-phase. The nanofibres of T-phase with the average diameter of 100-500 nm, were arranged in orthogonal directions.

References

- [1] X. Li, L. Zhang, H. Gao, J. Phys. D Appl. Phys., 37 (2004) 753.
- [2] J.-B. Suck, M. Schreiber, P. Haüssler, *Quasicrystals, An Introduction to Structure, Physical Properties and Applications* (Springer, Berlin 2002).
- [3] X. B. Liu, G. C. Yang, P. Fan, J. Mater. Sci. Lett., 22 (2003) 611.
- [4] Yu. Kh. Vekilov, É. I. Isaev, Crystallogr. Rep., 52, 6 (2007) 932.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF WO₃-ZrO₂ GEL COMPOSITES AS POTENCIAL CATALYST FOR HYDROCARBONS ISOMERISATION PROCESS

Edward. Iller¹, Danuta. Wawszczak², <u>Ludwik Górski¹</u>

¹Institute of Atomic Energy, POLATOM, Świerk-Otwock ²Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw

Tungsten oxide dispersed on zirconia in WO_3 -Zr O_2 system found application as strong acidic catalyst in hydrocarbons isomerization process. In scope of project 3 T09B04229 "Specific method for synthesis of those gel, based on Gel Sol Complex Process" (GSCP) were elaborated in Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Warsaw [1]. Structural investigations of WO_3 -Zr O_2 gel composites thermally treated at 500°C, 650°C and 800°C using X-ray diffraction and neutron scattering methods were carried out [2] . The gel composites annealed at 500°C appears as amorphous material, in the composites thermally treated at 650°C beginning of crystalline forms were observed. The gel annealed at 800°C are fully crystalline. Both oxides exists as separate crystalline phases, Zr O_2 in a high symmetry forms cubic and tetragonal, WO₃ in monoclinic form [3].

For estimation of crystals dimensions in particular crystalline phases forming above composites the Scherrer equation was applied:

$$D_{hkl}=360k\lambda / (2\pi\beta \cos\Theta)$$

where: D_{hkl} – average crystal dimensions perpendicular to the reflecting plane, λ – wavelength, k – Scherrer constant, θ - diffraction angle, β – diffraction peak half-width. Calculations were done for λ =1.542A (Cu anode) and k=0.89. The obtained data has been presented in Table 1.

Components and amount			20	cosθ	β	D _{hkl}
WO ₃ -ZrO ₂	3:2	WO ₃	23,36°	0,9793	0,20 °	D ₀₀₂ =401Å
		ZrO ₂	30,44 °	0,9649	0,55 °	D ₁₀₁ =148Å
	1:1	WO ₃	23,34 °	0,9786	0,28 °	D ₀₀₂ =287Å
		ZrO ₂	30,46 °	0,9649	0,58 °	D ₁₀₁ =140Å
	1:2	WO ₃	23,38°	0,9793	0,20 °	D ₀₀₂ =401Å
		ZrO ₂	30,42 °	0,9650	0,50 °	D ₁₀₁ =163Å

Table 1. Dimensions of crystallites for particular phases in WO_3 -Zr O_2 gel composites annealed at $800^{\circ}C$.

Important parameter of catalytic materials characterization is specific surface of powder. Its values for WO_3 -Zr O_2 in the dependence on temperature have been presented elsewhere [1].

The adhesion degree of catalytic materials to different surfaces and porosity degree of obtained layers allows us to determination of active surface of catalyst. The several trials of adhesive spread of WO_3 -ZrO₂ gels on nickel, titanium and glass plates were performed. The results for gels on Ni are shown on SEM micrograph (Fig. 1).



Fig. 1 The surface layer of WO₃-ZrO₂ gel composites on Ni.

The carried out investigations proved that tested selective properties of WO_3 -ZrO₂ gel composites, synthesized by means of GSCP, indicate proper features as potential catalysts for hydrocarbons isomerization process.

References

- [1] E. Iller, M. Konior, A. Deptuła et al. IAE POLATOM Radioisotope Centre, Report No. 9/OR/2009.
- [2] E. Iller, J.J. Milczarek, L. Górski, et al. IAE POLATOM Report No. B 38/2008.
- [3] E, Iller, A. Deptuła, J.J. Milczarek, L. Górski, F. Zaza., Proceedings of the 11th European Powder Diffraction Conference, 19-22.09.2008, Warsaw, p 129.

THERMAL EXPANSION OF GOLD: AN X-RAY DIFFRACTION STUDY

W. Paszkowicz¹, R. Minikayev¹, P. Piszora², C. Bähtz³, and M. Knapp⁴

 ¹ Institute of Physics, P.A.S., Al. Lotników 32/46, PL-02668 Warsaw, Poland
²A. Mickiewicz University, Faculty of Chemistry, ul. Grunwaldzka 6, PL-60780 Poznań, Poland
³ Forschungszentrum Dresden-Rossendorf, Postfach 51 01 19, D-01314 Dresden
⁴ CELLS-ALBA, Apartado de correos 68, E-08193 Bellaterra, Spain

Due to unique physicochemical properties, gold, a "king of elements", has a number of important applications in technology. It is not possible to enumerate all applications of gold. This precious metal is widely used in catalysis, bionanotechnology, biophotonics. Gold nanoparticles are of particular interest, especially in molecular recognition. Gold can be considered as a quantum-dot material applicable to light emitting sources in nanoscale optoelectronics and biological labels. A gold buffer layer has been found to promote, at stress conditions, a HP structure of deposited CdSe quantum dots. Au is known to form single rows of atoms (quantum wires) on Si(557) surface. Au dots on a Si substrate have been proposed as efficient working structure of solar cells. Moreover, gold is a valuable, because of its inertness, standard used in X-ray diffraction for pressure and temperature calibration. The most severe limitation of applications comes from the high price of this metal, resulting from the very low abundance of gold in the Earth crust.

The accuracy of gold-based temperature calibration depends on the knowledge of temperature variation of lattice parameter. An accurate knowledge of latticeparameter temperature dependence leads to determination of thermal expansion behaviour. Up to now there was no detailed study of the gold lattice parameter covering both, the low and high temperature range. In the present study, the lattice parameter and the thermal expansion coefficient for the microcrystalline gold polycrystals were studied in detail in the broad temperature range, 10 - 1050 K, using a powder diffractometer at the B2 beamline (DORIS III Synchrotron Ring, Hasylab, DESY). The apparatus configuration allowed for collection of data with high resolution and low background. The wavelength calibration applied in this study is based on the Sato et al. [1] scale determined for a pure-diamond single crystal, with absolute values rescaled using NIST SRM640c silicon standard. Lattice parameters were calculated using the Fullprof program [2]. The experimental value of the measured lattice parameter at 300 K is 4.07818 Å. The study provides reliable data on lattice-parameter temperature dependence, as supported by the close agreement of the derived thermal-expansion data, and of the resulting value of Debye temperature, with those reported in literature.

References

[2] J. Rodriguez-Carvajal, Newslett. IUCr Commission Powd. Diffr. 26 (2001) 12-19

^[1] T. Sato, K. Ohashi, T. Sudoh, K. Haruna, H. Maeta, Phys. Rev. B 65 (2002) 092102

KRYSTALIZACJA I MIKROSTRUKTURA ROZTWORU STAŁEGO Co_{1-x}Ni_xSi₂ GDZIE x=0.25

Wojciech Gurdziel, Zygmunt Wokulski, Grzegorz Dercz, Jacek Krawczyk

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

Dwukrzemki kobaltu należą do bardzo poszukiwanych materiałów aplikacyjnych szczególnie stosowanych w przemyśle elektronicznym i mikroelektronicznym. Są stosowane w układach VLSI i ULSI oraz innych układach o wysokim stopniu zintegrowania [1,2]. Dwukrzemki kobaltu (CoSi₂) i dwukrzemki niklu (NiSi₂) należą do wyżej wymienionej grupy krzemków [3,4]. CoSi₂ i NiSi₂ krystalizuje w strukturze krystalicznej CaF₂ [5]. Dzięki temu roztwory stałe typu Co_{1-x}Ni_xSi₂ można otrzymać poprzez domieszkowanie dwukrzemku kobaltu za pomocą niklu. Tego typu roztwory stałe posiadają wiele bardzo interesujących własności fizycznych i charakterryzują się dużym potencjałem zastosowań technologicznych. Najważniejszym parametrem, mającym decydujący wpływ na wykorzystanie takich roztworów stałych w zastosowaniach półprzewodnikowych jest współczynnik niedopasowania sieciowego "mismatch" względem czystych podłoży krzemowych. Wartość tego współczynnika dla CoSi₂ wynosi 1.2% natomiast dla β -NiSi₂ wynosi 0.4% [6,7].

Proces otrzymywania roztworów stałych prowadzono z wykorzystaniem techniki Bridgmana i Czochralskiego. We wszystkich prowadzonych hodowlach używano substratów o następujących częstościach: Co-99.8%, Ni-99.98% oraz Si-99,999%. Procesy były prowadzone w piecu indukcyjnym z wykorzystaniem tygli korundowych w osłonie gazowej (He–5N). Temperatura roztopu mierzona na powierzchni roztworu wynosiła 1725K i w tej temperaturze odbywał się proces homogenizacji przez 1h. Następnie prowadzono proces otrzymywania roztworu stałego poprzez krystalizację kierunkową zgodnie z charakterystycznymi dla wykorzystywanych technik zasadami.

W wyniku przeprowadzonych wytopów otrzymano wlewki Co_{0.75}Ni_{0.25}Si₂. Wlewki do badań nie były poddawane żadnym procesom obróbki termiczno chemicznej. Materiał badawczy pocięto na plastry wzdłużnie i poprzecznie w stosunku do osi wlewka a następnie poddano badaniom metalograficznym, rentgenowskim, mikroanalizie chemicznej i badaniom z wykorzystaniem technik mikroskopii elektronowej. Po przeprowadzeniu wspomnianych analiz stwierdzono, że badane próbki otrzymane metodą Bridgmana jak i Czochralskiego mają charakter monokrystaliczny. Stwierdzono także, że badane materiały różnią się jakością, dużo lepsze parametry posiadają próbki pochodzące z wlewków otrzymanych techniką Czochralskiego

- [1] G.B. Kim, J.S. Kwak and H.K. Baik, J. Appl. Phys. 82 (1997), p. 2323.
- [2] Q.T. Zhao, U. Breuer, St. Lenk and S. Mant, J. Appl. Phys. 102 (2007), p. 023522.
- [3] C. Schwarz and H. von Känel, J. Appl. Phys. 79 (1996), p. 8798.
- [4] J.P. Gambino and E.G. Colgan, Mater. Chem. Phys. 52 (1998), p. 99.
- [5] K.P.Gupta, J.Phase Equilibria and Diffusion **30** (2009), p. 641.
- [6] U. Falke, A. Bleloch, M. Falke and S. Teichert, Phys. Rev. Lett. 92 (2004), p. 116103.
- [7] C.M. Osburn, J.Y. Tsai and J. Sun, J. Electron. Mater. **25** (1996), p. 1725.

EXTREMELY SENSITIVE STRUCTURAL RESPONSE TO DEVIATORIC STRESS IN LiMn₂O₄ SPINEL

<u>Paweł Piszora</u>¹, Jolanta Darul¹, Waldemar Nowicki¹, Christian Lathe², Stefan Carlson³, Yngve Cerenius³

 ¹ Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznan, Poland
² GeoForschungsZentrum Potsdam, Telegrafenberg A17, D-14473 Potsdam, Germany ³ MAX-lab, Lund University, SE-22110 Lund, Sweden

Rechargeable lithium batteries with lithium-manganese spinel as a cathode material are state-of-the-art power sources for consumer electronics and automotive applications [1].

LiMn₂O₄ sample was obtained by the solid state reaction of Mn_2O_3 with Li₂CO₃ at 1073 K. We studied the effect of pressure on LiMn₂O₄ powder using two experimental setups. The first one, MAX80 (Multi Anvil Type X-Ray System), is a multi-anvil high pressure apparatus with six tungsten carbide anvils compressing a cubic sample-volume. The second setup is based on angle-dispersive synchrotron X-ray diffraction (XRD) in diamond anvil cell.

Our experiments reveal that spinel LiMn₂O₄ is extremely sensitive to deviatoric stress induced by external applied pressure. Under nonhydrostatic conditions, LiMn₂O₄ underwent an irreversible phase transformation at pressures as low as 0.2 GPa from a cubic (*Fd3m*) to tetragonal (*I*4₁/*amd*) structure driven by the Jahn–Teller effect. In contrast, LiMn₂O₄ under pseudo-hydrostatic conditions, in methanol-ethanol mixture as a pressure transmitting medium, experienced a reversible structural transformation at approximately 7.5 GPa. LiMn₂O₄ displays an extremely sensitive structural response to deviatoric stress. We also confirmed the dependence of the transition pressures on the hydrostaticity of applied pressure-transmitting medium. Furthermore, Rietveld refinement for the sample under 7.5 GPa indicating coexistence of the cubic (*Fd3m*) phase and two tetragonal phases (*F*4₁/*ddm*) with *c/a* < 1 and with *c/a* > 1 [2]. *F*4₁/*ddm*, is an alternative description of the *I*4₁/*amd* space group (141).

In hexagonal boron nitride as a pressure transmitting medium, the cubic (Fd3m) lithium-manganese spinel transforms to the tetragonal phase $(F4_1/dm)$ at 3 GPa and 300 K. The tetragonal phase transforms back to a cubic structure one under the pressure of about 4 GPa and at 648 K, what could be attributed to a temperature-induced relaxation of strain [3].

The high-pressure study of $LiMn_2O_4$ improves our understanding of their fundamental structural and mechanical properties, which can give direct improvements in battery technology. $LiMn_2O_4$ is a material with the strongly correlated structural, electronic, and magnetic properties, thus our high-pressure experiments are of broad interest for fundamental chemistry and condensed matter physics.

- [1] J. M. Tarascon, and M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359.
- [2] P. Piszora, W. Nowicki, J. Darul, J. Mater. Chem., 18 (2008) 2447.
- [3] J. Darul, W. Nowicki, C. Lathe, P. Piszora, *Radiat. Phys. Chem.*, (2011) doi:10.1016/j.radphyschem.2011.02.011.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF TI, NI, W AND AI SILICIDE CONTACTS ON SILICON CARBIDE

W. Maniukiewicz^a, J. Rogowski^a and A. Kubiak^b

^aInstitute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łodź, Poland ^bDepartment of Semiconductor and Optoelectronic Devices, Technical University of Łódź, Wólczanska 211/215, 90-924 Łódź, Poland

The scientific interest in large-bandgap semiconductors has increased in the last years because of their potential applications in optoelectronics and high-power electronic devices. Among them, silicon carbide (SiC) exhibits a set of unique physical parameters, which makes it a promising candidate for the fabrication of high-power and high-temperature electronic devices [1–3].

Silicon carbide is a semiconductor with useful properties for high temperature, high frequency, and high power applications [4] due to its large bandgap (3.0 eV for 6H and 3.2 eV for 4H) and thermal conductivity (4.9 W/cmK for 6H and 4H) [5]. In power applications, SiC large bandgap translates into a high electrical field allowing device designs with lower series resistance and lower power dissipation [6,7].

X-ray powder diffraction (XRD) have been used to study chemical composition of the interface layer obtained after Ti, Ni, W and Al deposition on silicon carbide surface and subsequent annealing at selected temperatures.

This work is supported by Polish Ministry of Science and Higher Education grant no. N N209 340337.

References

[1] Y.S. Park: *SiC Materials and Devices, Semiconductors and Semimetals*, Vol. 52, ed. by R.K. Willardson,

E.R. Weber (Academic Press, San Diego, CA 1998).

- [2] C.E. Weitzel, J.W. Palmour, C.H. Carter, K. Moore, K.N. Nordquist, S. Ilen, C. Thero, M. Bhatnagar: IEEE
 - Trans. Elect. Dev. (1996) 43, 1732.
- [3] J.A. Cooper, M.R. Melloch, J.M. Woodall, J. Spitz, K.J. Schoen, J.P. Henning: Mat. Sci. Forum (1998)
 - 895, 264.
- [4] Trew RJ. Phys Stat Sol (a) (1997);162, 409.
- [5] P.G. Neudeck, J. Electron. Mater. (1995) 24, 283.
- [6] M. Bhatnager, B.J. Baliga, IEEE Trans. Electron Dev. (1993). 40, 645.
- [7] B.J. Baliga, IEEE Trans. Electron Dev. (1996). 43, 1717.

ANALIZA WPŁYWU ODKSZTAŁCENIA W ZAKRESIE (α+γ) NA ZMIANY MIKROSTRUKTURALNE STALI 15MnV6-1

Agata Wrońska, Cezary Kolan, Monika Gwoździk

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

Zapewnienie stalom niskowęglowym podwyższonych własności plastycznych oraz udarności jest realizowane m.in. poprzez wytworzenie drobnoziarnistej struktury ferrytycznej. Zastosowanie obróbki cieplno-plastycznej z zakresu (α + γ) pozwala uzyskać struktury ultradrobnoziarniste o wielkości ziarna ferrytu ok. 1µm. W obszarze dwufazowym odkształcany jest zarówno ferryt jak i austenit. Tworzące się w obu fazach pasma odkształcenia stanowią obok granic ziaren miejsca uprzywilejowanego zarodkowania [1]. Ponadto w ferrycie może wytworzyć się podstruktura dyslokacyjna, będąca efektem magazynowania energii odkształcenia. W efekcie mikrostruktura końcowa stali będzie złożona głównie z bardzo drobnych ziaren ferrytu [2].

Wykonane badania dotyczyły stali niskowęglowej 15MnV6-1. Próbki poddano obróbce cieplnej (OC) z przystankiem izotermicznym w temperaturze 730°C oraz obróbce cieplno plastycznej (OCP) z odkształceniem w 730°C. Chłodzenie w obu przypadkach szybkość chłodzenia wynosiła 50°C/s. Efekty tych zabiegów oceniono za pomocą badań mikrostrukturalnych, stereologicznych i rentgenograficznych.



Rys.1. Mikrostruktura stali 15MnV6-1: a) po OCP z odkształceniem w 730°C b) po OC z przystankiem izotermicznym w 730°C, pow. 1000x.

Na podstawie badań mikrostrukturalnych stwierdzono, że OCP z zakresu (α + γ) prowadzi do powstania drobnoziarnistej struktury ferrytycznej z dość równomiernie rozmieszczonymi obszarami bainitu i martenzytu (rys.1a). Szczególną uwagę zwraca duża liczba drobnych ziaren ferrytu obecnych na granicach. Średnia średnica ziarna ferrytu wynosiła 2,2 µm. W przypadku obróbki bez odkształcenia w mikrostrukturze stali obok ferrytu o średniej średnicy ziarna 4µm występuje także martenzyt (rys.1b). Rozkład średnic ziaren w mikrostrukturze stali dla obu rozpatrywanych przypadków sporządzono w programie Statistica 9 (rys.2).

Przeprowadzona rentgenowska analiza strukturalna pozwoliła wstępnie ocenić wpływ odkształcenia na strukturę krystaliczną stali 15MnV6-1 (rys.3). Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono minimalne przesunięcie refleksów, pochodzących od żelaza α. Zarejestrowane szerokości połówkowe refleksów dla obu próbek są dość rozbieżne, co sugeruje, iż przeprowadzone odkształcanie mogło przyczynić się do powstania tzw. zniekształceń sieciowych [3]. Można więc przypuszczać, że zaburzenia te odpowiadają w pewnym stopniu za powstanie drobnoziarnistej struktury w odkształconej stali 15MnV6-1.



Rys.2. Rozkład średnicy ziarna ferrytu w mikrostrukturze stali 15MnV6-1: a) po OCP z odkształceniem w 730°C b) po OC z przystankiem izotermicznym w 730°C.



Rys.3. Dyfraktogram stali 15MnV6-1.

- [1] Bakkaloglu A.: Effect of processing parameters on the microstructure and properties of an Nb microalloyed steel, Materials Letters (2002), pp. 263-272
- [2] Muszka K.: Wpływ rozdrobnienia struktury na mechanizmy umocnienia stali niskowęglowych odkształcanych plastycznie, Rozprawa Doktorska, AGH, Kraków 2008, s. 31
- [3] Dryzek E.: Badania warstwy wierzchniej w aluminium i stopach aluminium za pomocą anihilacji pozytonów i metod komplementarnych, Rozprawa Habilitacyjna, Kraków 2008, s. 39

WZROST i STRUKTURA MONOKRYSZTAŁÓW ROZTWORÓW STAŁYCH (Lu_xGd_{1-x})₂SiO₅ DOMIESZKOWANYCH Sm i Dy OTRZYMANYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Viktor Domukhovski, Michal Głowacki, Rusudan Kikaleishvili, Riszard Diduszko and Marek Berkowski

Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-688 Warszawa

Ortokrzemiany ziem rzadkich o wzorze ogólnym Re₂SiO₅ krystalizują w dwóch różnych jednoskośnych strukturach krystalicznych w zależności od promienia jonowego jonu ziemi rzadkiej. Przedstawicielami tych dwóch różnych struktur są ortokrzemian gadolinowy Gd₂SiO₅ (GSO) krystalizujący w strukturze $P2_1/c$ oraz ortokrzemian lutetowy Lu₂SiO₅ (LSO) przyjmujący strukturę C2/c [1,2].

Metodą Czochralskiego w indukcyjnie grzanym tyglu irydowym, w atmosferze azotowej otrzymano monokryształy roztworów stałych $(Lu_xGd_{1-x})_2SiO_5:Sm oraz Dy (LGSO:Sm i LGSO:Dy)$ z x = 0.095, 0.11, 0.15, 0.17, 0.19, 0.2, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6 i 0.8.

Analiza strukturalna przeprowadzona została za pomocą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru Siemens D5000 z lampą CuK α i filtrem Ni. Otrzymane dyfraktogramy zostały poddane analizie metodą Rietvelda przy użyciu programu DBWS-9807 [3].

Badania rentgenowskie pokazały, że kryształy (Lu_xGd_{1-x})₂SiO₅ z x = 0.095, 0.11 i 0.15 należą do grupy przestrzennej $P2_1/c$ (tak jak GSO), a kryształy z x = 0.17, 0.19, 0.2, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6 i 0.8 należą do grupy C2/c (jak LSO) (Tabela 1 i Rys.1.).

Skład roztopu	struktura	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β	$V(\text{\AA}^3)$
9.5(Lu)91(Gd+Sm)	$P2_1/c$ (14)	9.13212	7.04255	6.72623	107.554	412.443
11(Lu) 85(Gd+Sm)	$P2_1/c$ (14)	9.12620	7.03420	6.72322	107.523	411.572
15(Lu) 85(Gd+Sm)	$P2_1/c$ (14)	9.11755	7.00604	6.72474	107.448	409.798
17(Lu) 83(Gd+Sm)	C2/c (15)	14.49473	6.76698	10.52845	122.179	874.049
19(Lu) 81(Gd+Sm)	C2/c (15)	14.45408	6.75269	10.55933	122.144	872.649
20(Lu) 80(Gd+Dy)	C2/c (15)	14.4402	6.7475	10.5626	122.12	871.63
35(Lu) 65(Gd+Sm)	C2/c (15)	14.41696	6.73257	10.46170	122.182	859.433
40(Lu) 60(Gd+Dy)	C2/c (15)	14.4116	6.7268	10.4496	122.17	857.50
50(Lu) 50(Gd+Sm)	C2/c (15)	14.37949	6.71484	10.43126	122.145	852.804
60(Lu) 40(Gd+Dy)	C2/c (15)	14.3494	6.6943	10.3789	122.17	843.87
80(Lu) 20(Gd+Dy)	C2/c (15)	14.3047	6.6655	10.3171	122.19	832.52

Tabela 1. Wyniki analizy Rietvelda dla kryształów (Lu_xGd_{1-x})₂SiO₅

Wynika stąd, że strukturalne przejście fazowe ze struktury P21/c do C2/c zachodzi gdy koncentracja Lu w roztopie jest między 15 a 17 at%.



Rys.1. Widma dyfrakcyjne kryształów (Lu_xGd_{1-x})₂SiO₅ z x=0.15 i 0.17

- [1] J.Felsche, Struct. Bonding (Berlin) 1973, 13, 99–197.
- [2] G. Ananieva, A. Korovkin, T. Markulyaeva, A. Morozov, M. Petrov, I. Savinova, V. Startsev, P.Feofilov, Izvestiya AN SSSR, Neorg. Mater. 17 (6) (1981) 1037
- [3] R.A.Young, J.Appl.Cryst.28, (1995), 366

STRUKTURA KRYSTALICZNA CZYSTYCH ORAZ DOMIESZKOWANYCH NADPRZEWODZĄCYCH MONOKRYSZTAŁÓW FeTe_{1-x}Se_x

<u>Viktor Domukhovski</u>, Dariusz Jakub Gawryluk, Jan Fink-Finowicki, Rusudan Kikaleishvili, Mirosław Kozłowski, Ryszard Diduszko, Marek Berkowski

Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Nadprzewodzące monokryształy FeTe_{1-x}Se_x (x = 0.3 - 0.55) zostały otrzymane metodą Bridgmana. Zbadano możliwość substytucji dla FeTe_{0.65}Se_{0.35} w miejsce żelaza przez Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Mo, Cd, In, Hg, Pb oraz Nd.

Skład chemiczny monokrystalicznej matrycy oraz ewentualnych wydzieleń określono na podstawie analizy skaningowym mikroskopem elektronowym z emisją polową (FESEM) – JEOL JSM-7600F sprzężonym ze spektrometrem dyspersji energii promieniowania X (EDX) – Oxford INCA. Badania składu prowadzone były na naturalnej płaszczyźnie łupliwości *c*. Na podstawie analizy SEM/EDX, stwierdzono, że spośród badanych jonów tylko Co, Ni i Cu wbudowują się w sieć krystaliczną FeTe_{0.65}Se_{0.35} podstawiając żelazo. Reszta z badanych jonów nie wbudowuje się w monokrystaliczną matrycę, tworząc wydzielenia z jednym lub dwoma składnikami monokryształu tym samym powodując zmiany składu matrycy co może mieć wpływ na temperaturę krytyczną (T_c) nadprzewodnika [1].

Analiza fazowa oraz strukturalna została wykonana przy użyciu dyfraktometru proszkowego Siemens D5000 ze źródłem promieniowania Cu K_{α} z filtrem Ni. Dokładne wartości stałych sieci c oraz wartości $\Delta \omega \equiv FWHM - \omega$ skan dla lini dyfrakcyjnej 004 – otrzymano z badania na dobrze określonej płaszczyźnie łupliwości (001) monokryształów. Tak otrzymane wartości stałej sieci c zostały użyte jako więzy w proszkowej analizie Rietvelda przy użyciu programu DBWS-9807 [2] w celu wyznaczenia pozostałych parametrów strukturalnych jak: stała sieci a, objętośc komórki elementarnej V czy też współczynnik obsadzenia. 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 pozycje 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. Wyznaczone stałe sieci oraz wartości objętości komórki elementarnej dla kryształów wytworzonych w różnych warunkach zawierają się w waskim zakresie. Dla kryształów z x = 0.35, średnie wartości stałych wynoszą odpowiednio: a = 3.8014 Å, c = 6.0913 Å, V = 88.021 Å³, gdzie stosunek c/a jest bliski 1.6024. Stała sieci c jest silnie skorelowana z wartością x oraz koncentracją jonu podstawiającego żelazo.

- [1] Gawryluk D J, Fink-Finowicki J, Wiśniewski A, Puźniak R, Domukhovski V, Diduszko R, Kozłowski M, Berkowski M, Superconductor Sci. and Techn. 24 (2011) 065011.
- [2] Young R A, Larson A C and Paiva-Santos C O 1998 *DBWS-9807 Program for Rietveld Analysis*, School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia.

KRYSZTAŁ MOLEKULARNY 3-HYDROKSY-8-NITRO-1-FENYLOIMIDAZO[5,1-*b*]-1,4,5,6-TETRAHYDROPIRYMIDYNY

<u>Elżbieta Bartoszak-Adamska</u>^a, Waldemar Nowicki, Joanna Żwawiak^b, Lucjusz Zaprutko^b

^aWydział Chemii UAM, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań ^b Wydział Farmacji Uniwersytetu Medycznego, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Pochodne nitroimidazolu wykazują szeroki zakres właściwości farmakologicznych [1]. Najczęściej znajdują zastosowanie jako leki przeciwko bakteriom beztlenowym, a także jako środki działające przeciwpierwotniakowo i przeciw-grzybiczo. Ponadto w latach dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku odkryto, że niektóre pochodne nitroazolu o bicyklicznej strukturze mogą wykazywać aktywność przeciwgruźliczą [2]. Gruźlica, wywołana przez *Mycobacterium tuberculosis*, jest nadal poważną chorobą zakaźną [3]. Obecnie problemem w leczeniu gruźlicy jest pojawianie się szczepów prątków lekoopornych.

W trakcie rentgenowskiej analizy strukturalnej tytułowego związku, kiedy spodziewany model struktury wydawał się być kompletny, na mapie róznicowej w położeniu specjalnym pojawił się pik o wysokości 1.26 eÅ-³. Wyliczona nieobsadzona przestrzeń w komórce elementarnej wynosi 145.5Å³, co odpowiada objętości nieco mniejszej niż szacunkowa objętość 4 cząsteczek wody uczestniczących w wiązaniu wodorowym. Związek krystalizuje w grupie przestrzennej *Pbcn*, więc teoretycznie możliwe jest położenie specjalne cząsteczek wody na osi dwukrotnej z połówkowym obsadzeniem atomu tlenu. Odległość O(1W)···O(4) między atomem tlenu cząsteczki wody a atomem najbliższego akceptora, czyli atomu tlenu grupy nitrowej, wynosi 2.849Å. Udokładnianie prowadzono dla struktury z cząsteczką wody o ułamkowym obsadzeniu.

Równolegle udokładniano model struktury bez rozpuszczalnika, używając nowego zbioru danych *hkl* po "obróbce" programem SQUEEZE [4].

Porównanie uzyskanych wyników pozwoliło nam odpowiedzieć na pytanie: "Czy w sieci krystalicznej badanego związku oprócz cząsteczek 3-hydroksy-8-nitro-1-fenyloimidazo[5,1-*b*]-1,4,5,6-tetrahydropirymidyny mogą występować cząsteczki wody?"

- 1. Mital A., Sci. Pharm., 2009, 77, 497-520
- 2. Ashtekar D. R., Costa-Pereira R., Nagarajan K., Vishvanathan N., Bhatt A. D., Rittel W., Antimicrob. Agents Chemother., **1993**, 37(2), 183-186]
- 3. WHO International Fact Sheet No. 104, **2007**. http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs104/ en/index.html.
- 4. P. van der Sluis & A.L. Spek (1990). Acta Cryst. A46, 194-201

BADANIA STRUKTURY I MORFOLOGII NANOCZĄSTEK ZŁOTA W ROZTWORZE ZA POMOCĄ TEM I SAXS

Magdalena Murawska, Maciej Kozak

Zakład Fizyki Makromolekularnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, ul. Umultowska 85, 61-614 Poznań

Nanocząstki złota znajdują liczne zastosowania m.in. w medycynie: w specyficznym dostarczaniu leków (np. do komórek rakowych), produkcji dokładniejszych i tańszych testów genetycznych czy diagnostycznych.

Celem prezentowanych badań była charakterystyka strukturalna uzyskiwanych w roztworze nanocząstek złota. Syntezę nanocząstek przeprowadzono metodą Turkevicha poprzez redukcję kwasu chlorozłotowego w obecności cytrynianu sodowego, a także syntezę nanocząstek za pomocą powyższej metody z dodatkiem surfaktantów dimerycznych (chlorków, propionianów i azotanów 1,1'- (1,4-butan)bis3-alkilooksymetyloimidazoliowych).

Morfologia i rozmiary otrzymanych nanocząstek złota zostały zbadane z elektronowej użyciem mikroskopii TEM oraz małokatowego rozpraszania promieniowania synchrotronowego (linia pomiarowa BLi9-11-4, laboratorium synchrotronowe MAX-lab, Lund, Szwecja, λ =0,091 nm). Dla otrzymanych roztworów zaobserwowano rezonans plazmonowy w zakresie długości fali odpowiadającym obecności nanocząstek złota o rozmiarach od 5-100 nm. Obrazy TEM potwierdzają kulisty kształt nanocząsteczek uzyskiwanych w roztworach HAuCl₄ z cytrynianem sodowego oraz ukazują obecność m.in. nanocząsteczek złota o morfologii tetraedrów w roztworach z dodatkiem surfaktantów (rys. 1).



Rysunek 1. Przykłądowy obraz TEM nanocząstek złota uzyskanych bez dodatku surfaktantu (po lewej) oraz w obecności surfaktantu GC12P (po prawej).

Prezentowane badania wykonane zostały przy wsparciu finansowym Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (grant nr N N202 127237).

PLAKATY – SESJA B POSTERS – SESSION B

CRYSTAL STRUCTURE OF *MEDICAGO TRUNCATULA* NODULIN 13 (*Mt*N13) IN COMPLEX WITH TRANS-ZEATIN

<u>M. Ruszkowski</u>¹, K. Tusnio¹, A. Ciesielska¹, K. Brzezinski², M. Dauter², Z. Dauter², M. Jaskólski^{1,3}, M. M. Sikorski¹

¹Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland, <u>E-mail: mrusz@ibch.poznan.pl</u> ²Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA ³Department of Crystallography, Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland

MtN13 is a small acidic protein (163 amino acid residues, with calculated molecular mass of 18.1 kDa) expressed in the outer cortex of *Medicago truncatula* nodules. Transcripts of MtN13 appear after the infection by a natural symbiont of *Medicago, Sinorhizobium meliloti*. Gene expression lasts for complete period of nodule functioning.

MtN13 shows homology with PR-10 proteins – a large, abundant family of plant proteins commonly associated with defence responses. The pattern of expression of MtN13 appears to be quite novel for this family since MtN13 transcripts were not detected in plant tissues other then nodules. This protein is probably the only example of PR-10 protein to be induced during symbiotic interactions. MtN13 has been considered a nodulin gene since its expression is strictly related with nodule growth and development notwithstanding the exact biological function of this protein remains unrevealed.

Here we report the crystallographic structure of the MtN13 protein in complex with *trans*-zeatin, a hormone belonging to cytokinins. The protein crystallizes in $P6_222$ space group with cell dimensions *a*, *b*, *c*, (Å) 96.1, 96.1, 113.2. There is one protein molecule in an asymmetric unit.

The overall fold of MtN13 protein consists of a seven-stranded antiparralel betastrands and two alpha-helices forming a hormone binding cavity.

One malonate ion and sodium cation were found in the asymmetric unit together with the hormone. The structure at 1.85 Å resolution was solved using molecular replacement method. The ligand – *trans*-zeatin is bound by three hydrogen bonds with Gln68, Tyr82 and Tyr133 in a hydrophobic cavity composed by Phe38, 59, 100, 141, 144 and Leu57. It also takes part in creating crystal contacts between two adjacent, symmetrically equivalent molecules. Asp62 belonging to the next entity forms two additional hydrogen bonds with the hormone.

The closer look lets us determine the tautomeric form of the ligand since there is only one way to form the maximum number of five hydrogen bonds.

EFFECT OF POINT MUTATION IN POSITION 68 ON A STRUCTURE OF HUMAN CYSTATIN C

<u>Marta Orlikowska</u>¹, Dominika Borek², Zbyszek Otwinowski², Piotr Skowron³, Aneta Szymańska¹

¹ Department of Medicinal Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk ²Department of Biochemistry, UT Southwestern Medical Center, Dallas, USA ³Division of Environmental Molecular Biotechnology, Faculty of Chemistry, University of Gdańsk

Human cystatin C (wt cystatin C) is a one-chain protein (13,343 Da, 120 amino acids) that reversibly inhibits cysteine proteases of the papain and legumain families [1]. Besides its inhibitory function, hCC plays a causal role in development of one of neuropathological diseases – an amyloid angiopathy. In brain arteries of elderly individuals suffering from this disease cystatin C forms massive amyloid deposits leading to cerebral hemorrhages and finally death of patients [2]. The naturally occurring single point mutant of human cystatin C - Leu68Gln hCC - is implicated in hereditary cystatin C amyloid angiopathy, also known as hereditary cerebral hemorrhage with amyloidosis, Icelandic type. L68Q variant oligomerizes much more easily than its wild-type analog, even at physiological temperature. Deposition of L68Q aggregates in cerebral and spinal arteries and arterioles leads to recurrent hemorrhagic strokes causing serious brain damage and death of young, less than 40 years old, adults [3].

The increased propensity of the L68Q hCC variant for oligomerization can be connected with its decreased conformational stability caused by the introduction of a bulky and polar residue into the hydrophobic interior of the protein [4]. To get deeper insight into the possible mechanism of hCC oligomerization and asses the impact of modifications introduced into position 68 on this process we designed and constructed hCC variants with Leu68 residue replaced isosteric but polar Asn residue and hydrophobic but smaller in the van der Waals radius valine. The first mutation resulted in strong destabilization of the protein comparable with the one caused by glutamine residue. Valine mutant turned out to be more stable and could be expressed in good yield as a monomeric protein, but it shows increased propensity for dimerization in *in vitro* tests. Since we were able to obtain well diffracting crystals of the hCC L68V variant at two crystallization conditions (pH=4.6 and pH=8.0), the properties of this mutant will be discussed in connection to the obtained structural data.



Figure 1. Assumed biological molecule of hCCL68V (pdb code: 3PS8).

Acknowledgments: This work was supported by a grant of Polish Ministry of Science and Higher Education No 2739/B/H03/2010/38 and DS/8440-4-0172-1.

References

- [1] Grubb A., (2000), Adv. Clin. Chem., 35, 63 99
- [2] Olafsson I., Grubb A., (2000), Amyloid Int. J. Exp. Clin. Invest. 7, 70-79
- [3] Gudmundsson G., Hallgrimsson J., Jonasson T.A., Bjarnason O., (1972), Brain 95: 387-404
- [4] Janowski R., Kozak M., Jankowska E., Grzonka Z., Grubb A., Abrahamson M., Jaskólski M., (2001), Nat. Struct. Biol., 8, 316-320

STRUKTURY KRYSTALICZNE WOŁOWEJ (BSA) I KOŃSKIEJ (ESA) ALBUMINY SUROWICZEJ KRWI

Anna Bujacz, Bartosz Sekuła, Kamil Zieliński

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

Główną albuminą w krwioobiegu ssaków jest surowicza albumina, która stanowi około 60% wszystkich obecnych w osoczu białek. Albuminy surowicy pełnią kluczową rolę w regulacji ciśnienia onkotycznego, niezbędnego do zachowania prawidłowych proporcji między ilością wody zawartą we krwi a ilością wody w płynach tkankowych.

Głównym zadaniem albumin osocza jest transport różnych związków, między innymi: kwasów tłuszczowych, hormonów, bilirubiny, jak również leków: przeciwzapalnych, przeciwbólowych, moczopędnych, antybiotyków, uspokajających itp. Transport powyższych substancji pozwala na poprawną regulację ścieżek metabolicznych w komórce i umożliwia leczenie procesów chorobowych. W toku ewolucji albuminy zmieniały się uzyskując zdolność do wiązania nowych grup ligandów a tracac powinowactwo do innych.

Od 10 lat znana jest jedynie struktura krystaliczna ludzkiej surowiczej albuminy HSA (*Human serum albumin*) [1,2]. Prowadzimy krystalizację kompleksów wielu surowiczych albumin z ligandami mającymi znaczenie metaboliczne i fizjologiczne oraz z różnymi lekami w celu porównania oddziaływań w miejscach wiążących ligandy oraz śledzenia kierunku ewolucji.

Prezentujemy dwie nowe struktury krystaliczne surowiczych albumin; wołowej BSA (2.46Å) (*Bovine serum albumin*) i końskiej ESA (2.30Å) (*Equine serum albumin*). W strukturze przestrzennej badanych albumin widoczna jest budowa domenowa odzwierciedlająca multiplikację genu, która doprowadziła do powstania genu kodującego to białko. Odchylenie standardowe nałożonych struktur HSA i BSA wynosi aż 3.3 Å (Rys.). Ze względu na łatwą dostępność i podobieństwo do albuminy ludzkiej (75%), BSA jest używana zamiennie z HSA jako wzorzec w testach określających



powinowactwo i kinetykę wiązania leków oraz w wielu procedurach biochemicznych. Określenie struktury krystalicznej BSA w kompleksach z ważnymi fizjologicznie i metabolicznie ligandami pozwoli na potwierdzenie zasadności dotychczasowego stosowania tego białka jako odpowiednika HSA w badaniach biologicznych i farmakologicznych, bądź też może ukazać nowe kierunki wykorzystania tej oraz innych surowiczych albumin.

Znajomość procedur oczyszczania białka, uzyskanie powtarzalnych warunków krystalizacji, przetestowanie sposobu wprowadzania ligandów oraz określenie warunków pomiaru dyfrakcyjnego, ze szczególnym uwzględnieniem warunków krioprotekcji są kluczowym punktem startowym do badań kompleksów albumin zwierzęcych z ligandami.

- [1] Sugio S, Kashima A, Mochizuki S, Noda M, Kobayashi K. Protein Eng. (1999) Jun;12(6):439-46.
- [2] Petitpas I., Grüne T., Bhattacharya A.A., Curry S.; Crystal structures of human serum albumin complexed with monounsaturated and polyunsaturated fatty acids. *J Mol Biol.* (2001), **314**(5):955-60.

STRUKTURY KRYSTALICZNE KOMPLEKSÓW WOŁOWEJ BETA-LAKTOGLOBULINY Z KWASAMI TŁUSZCZOWYMI C8-C18

Joanna Loch, Katarzyna Kurpiewska, Krzysztof Lewiński

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

Wołowa beta-laktoglobulina (LGB) jest niewielkim białkiem (162 aminokwasy) należącym do rodziny lipokalin. Jak większość białek z tej rodziny LGB posiada zdolność do wiązania i transportu hydrofobowych ligandów [1]. Białka z rodziny lipokalin cechują się także niewielkimi rozmiarami, dobrą rozpuszczalnością w wodzie oraz wysoką stabilnością strukturalną. Właściwości te sprawiają, że wiele z nich znalazło praktyczne zastosowanie. Zmodyfikowane lipokaliny używane są do wiązania barwników fluorescencyjnych, leków, związków używanych w radioterapii oraz fragmentów receptorów [2,3].

Laktoglobulina wiąże z wysokim powinowactwem wiele hydrofobowych ligandów [4], ponadto ma wysoką stabilność termiczną [5], odporność na trawienie enzymami w niskim pH [6] oraz regulowany wartością pH mechanizm wiązania i uwalniania ligandów [7]. Te cechy sprawiają, że LGB po zmodyfikowaniu może zostać wykorzystana, np. do transportu leków lub usuwania toksycznych związków z organizmu.

LGB z największym powinowactwem wiąże kwasy tłuszczowe i retinol, co związane jest prawdopodobnie z jej funkcją biologiczną [1]. Zdolność do akumulacji w centralnej beta-baryłce związków o długich, alifatycznych łańcuchach jest cechą, która powinna zostać wyeliminowana, gdyż kwasy tłuszczowe obecne np. w osoczu krwi mogłyby wypierać z centralnej baryłki LGB inne związki stanowiące docelowe ligandy tego białka.



Rysunek 1. Mapa Fouriera $2F_{o}$ - F_{c} (1.20 σ) wokół cząsteczki liganda i reszt z nim sąsiadujących w strukturze (1.90 Å) kompleksu LGB z 16-węglowym kwasem palmitynowym (PLM).

Aby sprawdzić w jaki sposób cząsteczki kwasów tłuszczowych są wiązane do LGB wyznaczono z rozdzielczością od 1.90 Å do 2.10 Å serię struktur kompleksów

LGB z nasyconymi i nienasyconymi kwasami tłuszczowymi zawierającymi od 8 do 18 atomów węgla w łańcuchach węglowych. Kryształy kompleksów LGB-kwas tłuszczowy otrzymano techniką wiszącej kropli. Niskotemperaturowe (110K) pomiary dyfraktometryczne wykonywano na dyfraktometrze SuperNova (CuKα, 50.00 kV, 1.00 mA). Struktury rozwiązywano metodą podstawienia molekularnego (*MOLREP, CCP4*) i udokładniano przy użyciu programu *REFMAC5 (CCP4*).

Przeprowadzona analiza struktur ujawniła, że monomer LGB wiąże jedną cząsteczkę kwasu tłuszczowego (Rysunek 1) w centralnej beta-baryłce niezależnie od długości łańcucha alifatycznego liganda. Kwasy tłuszczowe wiązane są do białka w rozciągniętej konformacji, z grupą karboksylową zwróconą w kierunku wyjścia z centralnej beta-baryłki. Najkrótszy kwas karboksylowy (C8) wiązany jest bliżej wylotu z baryłki, pozostałe kwasy wiązane są głębiej w jej wnętrzu.

Grupy karboksylowe krótszych kwasów C8-C12 są hydratowane, natomiast grupy karboksylowe kwasów 16- i 18-węglowych tworzą wiązania wodorowe z Glu62. W łańcuchach węglowych kwasów zawierających 14 i więcej atomów węgla widoczne jest charakterystyczne wygięcie kierujące grupę karboksylową w kierunku pętli CD.

Związanie cząsteczki kwasu tłuszczowego w centralnej beta-baryłce nie wywołuje istotnych zmian konformacyjnych w cząsteczce białka, niewielkie przesunięcia widoczne są w rejonie pętli CD. Kwasy oddziałują głównie z łańcuchami bocznymi niepolarnych aminokwasów zlokalizowanych w centralnej beta-baryłce i nie wpływają znacząco na ich konformacje. Wyjątkiem jest reszta Met107, która zmienia swoje położenie w wyniku związania kwasu w centralnej beta-baryłce.

Uzyskane wyniki sugerują, że wiązane kwasów tłuszczowych do LGB jest procesem wysoce niespecyficznym, w którym najważniejszą rolę odgrywają oddziaływania hydrofobowe. Wprowadzenie mutacji w rejonie dna beta-baryłki, które zmniejszyłby głębokość centralnego miejsca wiążącego, prawdopodobnie pozwoliłyby na obniżenie powinowactwa LGB do najdłuższych kwasów tłuszczowych

Otrzymane wyniki wskazują też, że nowe związki będące potencjalnymi ligandami LGB powinny mieć 8-węglowy alifatyczny element, który ułatwiałby ich wiązanie bliżej powierzchni białka, natomiast związki z 10-węglowym lub dłuższym łańcuchem węglowym, mogą się wiązać głębiej w beta-baryłce.

- [1] G. Kontopidis, C. Holt, L.Sawyer, J Mol Biol. 318 (2002):1043-1055.
- [2] A. Skerra, *FEBS Journal* **275** (2008):2677–2683.
- [3] D. Schönfeld, G. Matschiner, L. Chatwel, S. Trentmann, H. Gille, M. Hülsmeyer, N. Brown, P.M., Kaye, S. Schlehuber, A.M. Hohlbaum, Skerra, A., *PNAS* **106** (2009) 8198-8203.
- [4] L. Sawyer, S. Brownlow, I. Polikarpov, S. Wu, Int Dairy J 8 (1998) 65-72.
- [5] G.A. Manderson, M.J. Hardman, L.K. Creamer, J Agric Food Chem. 47 (1999) 3617-3627.
- [6] I. Mohan Reddy, N.K.D. Kella, J.E. Kinsella, J. Agric. Food Chem. 36 (1988) 737-741.
- [7] B.Y. Qin, M.C. Bewley, L.K.Creamer, H.M. Baker, E.N. Baker, G.B. Jameson; *Biochemistry* 37 (1998):14014-14023.
CRYSTAL STRUCTURE OF DNA:RNA DODECAMER CORRESPONDING TO HIV-1 POLYPURINE TRACT, AT 1.6 Å RESOLUTION

<u>Pawel Drozdzal</u>,¹ Karolina Michalska,¹ Ryszard Kierzek,² Lechosław Lomozik,¹ and Mariusz Jaskólski^{1,2}

¹Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland ²Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań, Poland

Human Immunodeficiency Virus type 1 (HIV-1) reverse transcriptase (RT) carries both RNA-dependent DNA polymerase activity and RNase activity. The latter activity, which is responsible for the degradation of the RNA template, requires a DNA:RNA hybrid as a substrate¹. The RNA template of HIV-1 contains a polypurine tract (PPT) which is not digested by the RNase H domain of HIV-1 RT. Mutation studies indicate that changes in the PPT sequence have no apparent effect on the RNase H activity towards the hybrid duplex. Elucidation of the nucleic acid duplex utilized by HIV-1 RT². Conformational flexibility of the substrate nucleic acid, manifested by variable width of the minor groove and variation of the phase angle of sugar pucker, as observed in other hybrid/chimeric duplexes, is believed to play an important role in facilitating the RNase H-catalyzed RNA hydrolysis.

We have crystallized a DNA:RNA hybrid dodecamer containing 75% of the polypurine tract sequence of the HIV-1 RNA genome, and determined its structure at 1.60 Å resolution using cryogenic conditions (100 K) and synchrotron radiation (DESY synchrotron). The duplex is found to have the A-form. However, the presence of alternate conformations along the RNA strand indicates an increased flexibility of the duplex with PPT sequence. The RNA chain has two conformations differing in the torsion and pseudorotation angles. For conformation I, one-third of the RNA sugars have 2'-exo pucker and the rest have the expected 3'-endo pucker. Conformation II of the RNA strand has only one sugar with 2'-exo pucker. The width of the minor groove for conformations I and II of the RNA strand is 9.2-10.5 Å and 9.4-10.7 Å, respectively. Both ranges are closer to the RNA A'-form. On the opposing DNA strand, most of the sugars are 3'-endo, except for the 3'-terminal ones, which are 2'-endo (T22) or O4'-endo (T23 and A24). The duplex includes a non-canonical A(syn)-u(anti) Hoogsteen base pair with only one hydrogen bond between the bases. This non-Watson-Crick base paring distorts the average values of the helical parameters of the adjacent base pair.

References

- [1] S.G. Sarafianos, K. Das, C. Tantillo, A.D. Clark Jr, J. Ding, J.M. Withcomb, J.P. Bover, S.H. Hughes, E. Arnold, *EMBO J.*, **20** (2001) 1449.
- [2] M.L. Kopka, L. Lavelle, G.W. Han, H.L. Ng, R.E. Dickerson, J. Mol. Biol., 334 (2003) 653.

THE CRYSTAL STRUCTURES OF DOUBLE-HELICAL CGG REPEATS ASSOCIATED WITH FRAGILE X-ASSOCIATED TREMOR ATAXIA SYNDROME

<u>Agnieszka Kiliszek</u>, Ryszard Kierzek, Włodzimierz Krzyżosiak, Wojciech Rypniewski

Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland

The CGG repeats are present in the 5' untranslated region (5'UTR) of the fragile X mental retardation gene *FMR1* and are associated with two diseases: fragile X-associated tremor ataxia syndrome (FXTAS) and fragile X syndrome (FXS) (1). FXTAS occurs when the number of repeats is 55-200 and FXS develops when the number exceeds 200 (2, 3). FXTAS is an RNA-mediated disease in which the expanded CGG tracts form stable structures and sequester important RNA binding proteins (4).

The structure of the CGG repeats in FMR1 transcripts is a hairpin whose stem is formed by alternating C-G and G-C and non-canonical G-G base pairs (5). Isolated $(CGG)_{20}$ repeats are thermodynamically the most stable hairpins of all the $(CNG)_{20}$ repeats (N is one of the four possible nucleotides) which means that G-G pairs are the strongest of all homobasic interactions (6). Short CGG repeats form a duplex structure or, in the presence of potassium ions – G-tetraplexes (7).

We would like to present our X-ray crystallography study of the CGG repeats of three double-helical structures containing native and 8-Br modified guanosine residues. All structures are consistent and despite the presence of the non-canonical base pairs retain an A-RNA form. We will present the structural details of CGG runs and compare them with the known crystal structures of CUG (8) and CAG (9) repeats. We will discuss the properties of the CNG repeats which can be important in the pathogenesis of CNG related diseases.

FUNDING:

Ministry of Science and Higher Education N-N301-0171634 Scholarship START of the Foundation for Polish Science

Literature

- [1] Fu YH et al. (1991) Cell 67(6):1047-58
- [2] Hagerman RJ et al. (2001) Neurology 57(1):127-30
- [3] Glass IA (1991) J Med Genet 28(6):361-71
- [4] Tassone F et al. (2000) Am J Hum Genet 66(1):6-1
- [5] Napierala M et al. (2005) Nucleic Acids Res. 33(2):451-6
- [6] Sobczak et al. (2010) J Biol. Chem. 285(17):12755-64
- [7] Khateb S et al. (2004) Nucleic Acids Res. 32(14):4145-5
- [8] Kiliszek A et al. (2009) Nucleic Acids Res. 37, 4149-4156
- [9] Kiliszek A et al. (2010) Nucleic Acids Res. 38(22):8370-6.

CRYSTAL STRUCTURE OF CHITINASE OF MARINE PSYCHROPHILIC BACTERIA Moritella marina

<u>Piotr Malecki</u>, Constantinos Vorgias^{*}, Wojciech Rypniewski

Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland *Department of Biochemistry and Molecular Biology, National and Kapodistrian University of Athens, Athens, Greece

The marine psychrophilic bacteria *Moritella marina* was raised from the depth of 1,200m in the northern Pacific Ocean. The gene coding for an extracellular chitinolytic enzyme was cloned and sequence was determined. The chitinase gene consists of an open reading frame of 1,650 nucleotides and encodes protein of 550 amino acids and calculated molecular weight of 60.788 kDa. Natural substrate for the enzyme is chitin, widely distributed in nature, particularly as a structural polysaccharide in fungal cell walls, the exoskeleton of arthropods, the outer shell of crustaceans, and nematodes. Chitin is a β -(1,4)-linked GlcNAc polymer, highly insoluble and most abundant biopolimer found on earth, second to cellulose. Chitinases hydrolise β -(1,4)-linkages in chitin.

The crystal structure of *Moritella marina* chitinase was solved and revealed the multi-domain composition consisting of glycosyl-hydrolase family 18N-terminal catalytic domain, duplicated linkers and C-terminal chitin binding domain (ChBD). Catalytic domain provides an excellent model system to address the question of adaptation to extreme conditions because various enzymes and more than 10% of known structures have this fold. The active site was revealed by solving structure of crystallized protein soaked with N,N',N"-triacetyl chitotriose (NAG3) - a soluble substrate for chitinases. The SAXA experiment showned hinge region in the join between two linkage domains. The ChBD motif is characteristic for carbohydrate binding module family 5. Three perfectly linearly arranged tryptophans on the surface are predicted to interact with pyranosyl rings of the chitin chain via hydrogen bonds and hydrophobic interactions.

FUNDING:

PO IG funded International PhD Programme in "Structural biology of plants and microbes".

BADANIE STRUKTURY SUPRAMOLEKULARNEJ OKSOARSENIANÓW(III) AMONIOWYCH

Piotr A. Guńka, Maciej Dranka i Janusz Zachara

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

W reakcji tlenku arsenu(III) z amoniakiem i aminami pierwszorzędowymi otrzymano związki hybrydowe: organiczno-nieorganiczne polioksoarseniany(III) amonowy (1), etylenodiamoniowy (2), benzyloamoniowy (3), metyloamoniowy (4) i etanoloamoniowy (5). W budowie krystalicznej przebadanych związków można wyróżnić trzy poziomy uporządkowania supramolekularnego.



Struktura pierwszorzędowa obejmuje aniony polioksoarseninowe spięte przez kationy amoniowe. Łańcuchowy anion nieorganiczny zbudowany jest z w-tetraedrów połączonych ze sobą przez dwa wierzchołki. Atom arsenu otoczony jest przez jeden terminalny i dwa mostkowe ligandy tlenkowe oraz przez aktywną strukturalnie parę elektronową. Terminalne ligandy tlenkowe ułożone są naprzemiennie po dwóch stronach płaszczyzny utworzonej przez atomy arsenu i mostkowe ligandy tlenkowe. Taka konformacja łańcucha stabilizowana jest przez drugorzędowe słabe oddziaływania As…O. Terminalne ligandy tlenkowe są spięte przez mostki wodorowe O…HNH…O, co prowadzi do usztywnienia łańcucha. Kationy oddziałuja z anionami poprzez izotropowe wiązanie jonowe ukierunkowane przez wiązania wodorowe - tzw. jonowe wiązania wodorowe. Utworzone w ten sposób łańcuchy są elektrycznie obojętne i wiążą się w warstwy struktury drugorzędowej poprzez wiązania wodorowe N-H...O. W jednym skrajnym przypadku w wiązania te zaangażowane są kationy i terminalne ligandy tlenkowe, natomiast w drugim kationy i mostkowe ligandy tlenkowe. W jednej z otrzymanych soli (5) zaobserwowano pośredni sposób połączenia łańcuchów w warstwy, polegający na tym, że w mostki wodorowe, wiążące łańcuchy w strukturę drugorzędowa, zaangażowane są zarówno terminalne, jak i mostkowe ligandy tlenkowe. Warstwy połączone są w trójwymiarową strukturę trzeciorzędową za pomocą różnorodnych łączników takich jak wiązania wodorowe N-H--O w soli 1, ugrupowanie $-CH_2-CH_2-$ w soli 2, oddziaływania $C-H\cdots\pi$ i van der Waalsa w soli 3, mostki O···H₂O···HOH···O w soli 4 oraz wiązania wodorowe O–H···O w soli 5.

STRUKTURA KRYSTALICZNA SOLI LITOWYCH 4,5-DICYJANO-2-(TRIFLUOROMETYLO)IMIDAZOLU Z AMINAMI

Maciej Dranka, Karol Wysokiński i Janusz Zachara

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

Sole litowe wykorzystywane jako podstawowy materiał elektrolitów w bateriach litowo-jonowych muszą spełniać szereg wymogów aby mogły być brane pod uwagę jako produkty komercyjne. Na przykład niska lepkość roztworu soli litowej w rozpuszczalnikach organicznych może być osiągnięta przez zastosowanie anionu o niewielkich zawadach sterycznych i silnie zdelokalizowanym ładunku. Otrzymane w ostatnim czasie nowe pochodne dicyjanoimidazoli zawierające perfluorowane podstawniki alkilowe okazały się obiecującymi składnikami takich soli. [1,2]

Prezentowana praca przedstawia wyniki badań rentgenograficznych produktów reakcji soli litowej 4,5-dicyjano-2-(trifluorometylo)imidazolu z wybranymi aminami.



Analiza struktur uporządkowanych faz krystalicznych pozwala często dostrzec rolę jaką odgrywają słabe, niekowalencyjne oddziaływania wewnątrz- i międzycząsteczkowe, które decydują o budowie i właściwościach materiałów krystalicznych. W przypadku badanych soli nurtującym problemem jest zdolność nowego układu do tworzenia agregatów. Powstawanie rozbudowanych układów, na przykład poprzez wiązania wodorowe, obniża parametry pracy elektrolitu zmniejszając liczby przenoszenia kationu. Analiza struktury krystalicznej związków otrzymanych z 2,2'-dipirydyloaminą i 2,2'-dipirydylem pokazuje preferowane kierunki koordynacji centrów donorowych dicyjanoimidazolu i badanych amin do litu oraz ich konkurencyjność w stosunku do tworzenia sieci wiązań wodorowych.

- [1] L. Niedzicki, M. Kasprzyk, K. Kuziak, G.Z. Żukowska, M. Armand, M. Bukowska,
- M. Marcinek, P. Szczeciński, W. Wieczorek, J. Power Sources 192 (2009) 612.
- [2] L. Niedzicki, G.Z. Zukowska, M. Bukowska, P. Szczecinski, S. Grugeon, S. Laruelle, M. Armand, S. Panero, B. Scrosati, M. Marcinek, W. Wieczorek, Electrochimica Acta 55 (2010) 1450.

SŁABE ODDZIAŁYWANIA Z UDZIAŁEM FLUORU W STRUKTURACH KRYSTALICZNYCH WYBRANYCH POCHODNYCH KWASÓW FENYLOBORONOWYCH

Izabela Madura, Karolina Czerwińska i Janusz Zachara

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Zrozumienie i precyzyjny opis oddziaływań międzydrobinowych, szczególności w fazie stałej, jest przedmiotem ciągłych badań, zwłaszcza W dziedzinie inżynierii krystalicznej [1]. Projektowanie nowych materiałów W predefiniowanych właściwościach jest obecnie uznawane za obszar badań 0 multidyscyplinarnych ze względu na ich implikacje w chemii materiałowej, supramolekularnej, rozpoznawaniu molekularnym i biologii. Silne, klasyczne wiązanie wodorowe jest najczęściej podstawowym oddziaływaniem międzycząsteczkowym w kryształach. Jednak najnowsze prace pokazują, że licznie występujące słabsze miększe oddziaływania, takie jak na przykład C-H...O, C-H...halogen, i oddziaływania z π -elektronami czy wiazanie halogenowe, również odgrywają rolę w stabilizowaniu struktury krystalicznej.[2]

W niniejszej pracy przestawimy badania słabych oddziaływań w strukturach krystalicznych fluoropodstawionych kwasów fenyloboronowych. Związki te są obecnie szeroko badane ze względu na ich liczne zastosowanie w syntezie organicznej (np. w reakcjach sprzęgania Suzuki-Miyaury, w biologii i medycynie (np. jako receptory cukrów), w chemii materiałowej czy w chemii supramolekularnej [3]. Szczególna uwaga zostanie zwrócona na oddziaływania z fluorem i jego roli w tworzeniu poszczegónych poziomów struktury supramolekularnej.



Struktura warstwowa w kwasie 2,6-difluorofenyloboronowym.

- (a) G. R. Desiraju, Crystal engineering: the design of organic solids, 1989; (b) D. Braga, F. Grepioni, eds. Making crystal by design, 2007; (c) G. R. Desiraju, ed. Crystal Design: Structure and Function, 2003 (d) E. T. R. Tiekink, J. Vittal, M. Zaworotko, eds. Organic Crystal Engineering: Frontiers in Crystal Engineering, 2010.
- [2] (a) D. Rashmi; L. Dongyeo, *Current Organic Chemistry* 15 (2011) 2072; (b) R. Dubey, A. Kumar Tewari1, K. Ravikumar. B. Sridhar, *J. Heterocyclic Chem.* 48 (2011) 691.
- [3] D.G. Hall (Ed.), *Boronic Acids. Preparation, applications in organic synthesis and medicine*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.

KLASTER NIKLOWY [$Ni_6(\mu - O)_6$ { $SSi(O'Bu)_3$ }(H_2O)₈(NH_3)₂]

Agnieszka Pladzyk, Katarzyna Baranowska, Łukasz Ponikiewski

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

W ostatnich latach odnotowuje się wzrost zainteresowania klastrami metali przejściowych. Wśród nich wiele uwagi poświęca się kompleksom niklu z racji ich potencjalnych zastosowań w takich dziedzinach jak magnetyzm molekularny, kataliza czy modelowanie centrów katalitycznych metaloprotein [1].

Prezentowany związek o wzorze $[Ni_6(\mu-O)_6{SSi(^tBuO)_3}_3(H_2O)_8(NH_3)_2]$ jest przykładem klastra, przyjmującego kształt dwóch zniekształconych i połączonych ze sobą kubanów. Związek ten krystalizuje w postaci zielonych kryształów, otrzymanych po rekrystalizacji z *n*-heksanu produktu reakcji chlorku niklu(II) z amoniakiem i tri-*tert*butoksysilanotiolem w roztworze wodnym. Analiza strukturalna pokazała, że w

naprzemiennie narożach występują mostkujące atomy tlenu i atomy niklu, które są koordynowane przez jedną resztę silanotiolanową i na zmianę przez dwie cząsteczki wody lub przez cząsteczkę amoniaku. Każdy ligandów Z terminalnych jakimi sa trzy reszty silanotiolanowe, dwie cząsteczki amoniaku i osiem cząsteczek wody, tworzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe typu Owoda-H···Osilanotiol, N-H.S.S. oraz O. Woda-H.S.S. przy czym atomy siarki pełnia role podwójnych akceptorów wiązań wodorowych.

Kompleks krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P-1 o parametrach komórki elementarnej 16.1036(8), a= 15.5475(6), b= c=25.7393(12) Å, α =77.544(4) β =74.867(4), $\gamma = 82.644(4)^{\circ}$. Struktury udokładniono do wskaźnika rozbieżności $R_1 =$ 0.0558 (I>2sigma(I)).



Rys. 1 Struktura cząsteczkowa $[Ni_6(\mu-O)_6{SSi(^{t}BuO)_3}_3(H_2O)_8(NH_3)_2]$. Elipsoidy drgań 30%. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe.

Badania wykonano w ramach grantu MNiSzW nr N N204 155940

- E.C. Yang, W. Wernsdorfer, L.N. Zakharov, Y. Karaki, A. Yamaguchi, R.M. Isidro, G.D. Lu, S.A. Wilson, A.L. Rheingold, H. Ishimoto, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 529.
- [2] J. Lawrence, E.C. Yang, R. Edwards, M.M. Olmstead, C. Ramsey, N.S. Dalal, P.K.Gantzel, S. Hill, D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1965.

TETRANUCLEAR MANGANESE COMPLEXES WITH [Mn^{II}₄] AND [Mn^{II}₂Mn^{III}₂] UNITS

<u>Lucjan B. Jerzykiewicz</u>¹, Józef Utko¹, Marek Duczmal², Przemysław Starynowicz¹, Piotr Sobota¹ and Barbara Latko¹

¹ University of Wrocław, 14 F. Joliot-Curie, 50-383 Wrocław, Poland ² Wrocław University of Technology, 27 Wyspiańskiego, 50-370 Wrocław, Poland

In the last few years, a many class of tetranuclear manganese compounds with various different oxidation states and geometries have been prepared and studied. Among all these complexes cube-like and open-dicubane units are very important due to their biological functions such as the active center for photosynthetic water oxidation and their Single Molecule Magnet behaviour. Development and optimization preparative routes towards the synthesis of high nuclearity Mn complexes is thus of great interest not only for the discovery of completely new complexes but also as a means of building up families of related species so that structure-property relations can be developed.

In this communication, we will present the synthesis, crystal structure, and magnetic characterization of a novel tetranuclear manganese compounds: $[Mn_4(\mu_3,\eta^2-metet)_4Br_4(metetH)_4]$ (1) and $[Mn_4(\mu_3,\eta^2-metet)_2(\mu,\eta^2-metet)_4metet_2Br_2]$ (2) with cubane and defect dicubane-like cores (metet = 2-methoxyethanol).



Acknowledgements

This work was support by the Ministry of Science and Higher Education (Poland) (Grants No. N N204 152738).

TEMPERATURE VERSUS PRESSURE: LOW-TEMPERATURE X-RAY DIFFRACTION AND HIGH-PRESSURE RAMAN STUDIES ON ORGANIC-INORGANIC [(CH₃)₂NH₂]₂[SbCl₅]

Maciej Bujak¹ and Ross J. Angel²

 ¹Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland; e-mail: mbujak@uni.opole.pl
²Virginia Tech Crystallography Laboratory, Department of Geological Sciences, Integrated Life Sciences Building, 1981 Kraft Drive, Blacksburg, VA 24060, United States; e-mail: rangel@vt.edu

Halogenoantimonates(III) and halogenobismuthates(III) with organic cations are considered as organic-inorganic perovskite-like hybrids, that have potential applications as 'designer' ferroic materials because they display a broad range of ferroic transitions that can be tailored by choice of the inorganic framework and the organic cations e.g. [1]. Our research program is aimed at understanding the factors that determine the formation of the different anionic substructures and the distortions of inorganic polyhedra, and the forces that drive and control the ferroic phase transitions with the goal of predicting their properties and the phase transition behavior from their structures. In this context, comparison of the high-pressure structural evolution and phase transitions of a given compound with those observed with changing temperature provides the opportunity to separate dynamic from static effects.

The study of $[(CH_3)_2NH_2]_2[SbCl_5]$, BDP, provides a demonstration that the relative effects of quite modest pressures on the crystal structures of organic-inorganic compounds far exceed the structural and physicochemical changes that occur on cooling even to helium temperatures [2]. On cooling to 15 K, BDP exhibits significant changes in the geometries of the longest Sb-Cl bonds that are correlated with the changes in the geometry of the N-H…Cl hydrogen bonding. These changes are accomplished without any phase change, whereas relatively low pressures induce a phase transition that is destructive for single crystals. Further, observations on BDP show that structural changes and phase transitions in organic-inorganic halogenoantimonate(III) materials can be driven by changes occurring within inorganic components of the structure alone without the necessity of changes in the dynamic state of the organic cations. However, even without changes in their order, the organic cations do play an important role in determining the distortion of the inorganic frame. In the structure of BDP the hydrogen bonds get stronger with decreasing temperature, and at the same time the Sb-Cl bridging bonds are significantly elongated. This shows that the so-called 'primary' and 'secondary' deformations should not be separated, but represent the direct influence of the hydrogen bonds on the distortions of inorganic substructures of those hybrid materials.

This material is based upon work supported by the North Atlantic Treaty Organization (DGE-0410297). Any opinions, findings, and conclusions or recommendations expressed in this publication are those of the authors and do not necessarily reflect the view of NATO.

References

[1] L. Sobczyk, R. Jakubas, J. Zaleski, Polish J. Chem. 71 (1997) 265.

[2] M. Bujak, R. J. Angel, J. Solid State Chem. 180 (2007) 3026.

STRUKTURA KRYSTALICZNA I CZĄSTECZKOWA TETRAFLUOROBORANU 1-BENZYLO -3-CYKLODODECYLOKSYMETYLOIMIDAZOLIOWEGO

M. Królikowska, S. Chmielewska

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Pl. Skłodowskiej – Curie 2, 60-965 Poznań

Przedstawiona praca jest kontynuacją badań strukturalnych nad czwartorzędowymi solami amoniowym. Celem tych badań jest wykazanie zależności między budową i geometrią cząsteczki, a jej aktywnością biologiczną [1, 2].

Badany związek został otrzymany w Zakładzie Technologii Chemicznej Politechniki Poznańskiej przez dr A. Skrzypczaka [3].

Krystalizację tetrafluoroboranu 1-benzylo-3-cyklododecyloksymetyloimi– dazoliowego prowadzono w układzie octan etylu - metanol. Na podstawie zebranych danych doświadczalnych na dyfraktometrze czterokołowym KM-4 z kamerą CCD (w Zakładzie Krystalografii Uniwersytetu Wrocławskiego) z użyciem promieniowania MoK_{α} wyznaczono i udokładniono strukturę krystaliczną i cząsteczkową badanego związku. Analizowany związek krystalizuje w centrosymetrycznej grupie przestrzennej *P*-1 układu trójskośnego. W tabeli 1 przedstawiono podstawowe dane krystalograficzne, parametry pomiaru i udokładnienia.

Dane krystalograficzne/parametry pomiaru i udokładnienia	Badany związek
Temperatura [K]	?
Długość fali promieniowania [Å]	0,71073
Grupa przestrzenna	<i>P</i> -1
Układ krystalograficzny	Trójskośny
a[Å]	7,8372
b[Å]	9,5216
c[Å]	16,0650
$\alpha[^{\circ}]$	96,431
β[°]	90,017
γ[[°]]	100,086
Objętość komórki [Å ³]	1172,62
	-10= <h=<9< td=""></h=<9<>
Zakres wskaźników	-12= <k=<12< td=""></k=<12<>
	-20= <l=<21< td=""></l=<21<>
Dane/liczba parametrów	5504/280
Końcowe R	0,0472
wR2 (wszystkich danych)	0,0979
GooF (wszystkich danych)	1,042

Tabela nr 1. Dane krystalograficzne, parametry pomiaru i udokładnienia.



Rys. 1. Budowa cząsteczki tetrafluoroboranu 1-benzylo-3-cyklododecyloksy –metyloimidazoliowego z oznaczeniami numeracji atomów.

W tabeli 2 przedstawiono wybrane dane geometryczne analizowanej cząsteczki.

Wiązania walencyjne [Å]		Kąty walencyjne [°]		Kąty torsyjne [°]	
N ₇ -C ₂₆	1,377(1)	C ₁₃ -N ₇ -C ₂₆	108,45(2)	C ₂₄ -N ₇ -C ₁₃ -N ₆	-176,06
N ₇ -C ₁₃	1,331(1)	N ₆ -C ₁₂ -N ₇	108,54(2)	C ₁₂ -C ₁₃ -N ₆ -N ₇	-179,72
N ₆ -C ₁₃	1,328(1)	C ₁₂ -N ₆ -C ₁₃	108,64(1)	C_{12} - N_6 - C_{11} - C_{10}	85,93
N ₆ -C ₁₂	1,380(1)	N ₆ -C ₁₂ -C ₂₆	107,02(2)	C ₂₄ -N ₇ -C ₂₆ -C ₁₂	175,87
C ₁₂ -C ₂₆	1,344(1)	$N_7 - C_{26} - C_{12}$	107,36(2)		

Tabela 2. Wartości długości wiązań i kątów walencyjnych w pierścieniu imidazoliowym oraz wartości wybranych kątów torsyjnych.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzona zostanie również analiza wpływu objętości anionów (NO₃⁻, CH₃COO⁻, Cl⁻) na geometrię części kationowej tytułowego związku oraz struktur będących przedmiotem wcześniejszych badań.

- [1] Królikowska M., Skrzypczak A., Konferencja międzynarodowa Surfactants and dispersed systems in theory and practice, SURUZ, pp. 227-230, Polanica Zdrój, 31.05. 04.06., 2005.
- [2] Skrzypczak A., Błaszczak J., jak wyżej, pp. 169-173.
- [3] Skrzypczak A., jak wyżej, pp. 381 -384.
- [4] Mercury 2.4. Crystal Structure Visualisation, The Cambridge Crystallographic Data Centre 12 Union Road, Cambridge, 2004-2011.
- [5] Sheldrick G. M.,:SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany 1997.

ANALIZA GEOMETRII CZĄSTECZEK POJEDYNCZYCH I PODWÓJNYCH SOLI IMIDAZOLIOWYCH

M. Królikowska, S. Chmielewska

Politechnika Poznańska, Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Pl. Skłodowskiej – Curie 2, 60-965 Poznań

W dzisiejszych czasach zainteresowanie czwartorzędowymi solami amoniowymi jest ogromne ze względu na ich właściwości fizykochemiczne i biologiczne (np. bakteriobójcze, antyelektrostatyczne, antykorozyjne). W ramach niniejszej pracy przeprowadzono analizę geometrii cząsteczek niżej wymienionych soli w zależności od długości łańcucha alifatycznego dla związków 1-5 oraz wpływu objętości anionów na geometrię cząsteczki dla związków 6 - 8.

1. chlorek 1-etylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy;

- 2. chlorek 1-butylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy
- 3. chlorek 1-heptylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy
- 4. chlorek 1-decylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy

5. chlorek 1-tetradecylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy

- 6. 1,4-bis(1,1'-imidazoilo)butan
- 7. dichlorek 1,4-bis(1,1'-imidazoilo)butan
- 8. diheksafluorofosforan 1,1'(1,4-butandiyl)bis(3-butyloksymetyloimidazoliowy)

Na poniższych schematach zostały przedstawione wartości wybranych kątów torsyjnych dla soli pojedynczych i podwójnych.



gdzie: R: H, -CH₂OC₄H₉; R¹: - CH₂OcykloC₁₂H₂₃; R²: -C₂H₅, -C₄H₉, -C₇H₁₅, -C₁₀H_{21, -} C₁₄H₂₉.

Kąty torsyjne [°]	Związek 1	Związek 2	Związek 3	Związek 4	Związek 5
Α	178,43	179,37	-177,36	176,44	-176,90
В	-174,41	-179,12	-179,44	-179,63	179,35
С	-65,70	119,35	68,98	-70,51	176,83
D	-178,68	-179,30	176,49	-176,60	-52,79

Tabela 1. Wartości wybranych kątów torsyjnych dla soli pojedynczych.

Kąty torsyjne [°]	Związek 6	Związek 7	Związek 8
Α	-	-177(2)	-174,76
В	179,9(4)	178,5(2)	175,82
С	67,0(5)	-85,1(2)	103,57

Tabela 2. Wartości wybranych kątów torsyjnych dla soli podwójnych.



Rys. 1. a) chlorek 1-decylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy – konformacja cis, b) chlorek 1-tetradecylo-3-cyklododecyloksymetyloimidazoliowy – konformacja trans.

Wnioski:

W cząsteczkach analizowanych soli pojedynczych wyznaczone kąty torsyjne opisują konformację cis dla związków 1-4. Wydłużenie łańcucha alifatycznego do C_{14} w związku 5 powoduje zmianę geometrii (konformacja trans).

W związkach o podwójnym pierścieniu imidazoliowych, zauważono również istotny wpływ podstawnika na geometrię. Zmiany geometrii są wynikiem zarówno różnych podstawników przy azocie w pierścieniu imidazoliowym jak również objętości anionu. Zmiana konformacji w cząsteczce 1,4-bis(1,1'-imidazoilo)butanu następuję w wyniku protonowania.

- Królikowska M., Skrzypczak A., Konferencja międzynarodowa Surfactants and dsipersed systems in theory and practice, SURUZ, pp. 227-230, Polanica Zdrój, 31.05. – 04.06., 2005.
- [2] Skrzypczak A., jak wyżej, pp. 381 -384.
- [3] Królikowska M., Garbarczyk J., Crystal structures of 1,4-di(1-imidazolyl)butane dihydrochloride, (C₁₀H₁₆N₄)Cl₂, and 1,4-di(1-imidazolyl)butane dihydrate, C₁₀H₁₆N₄2H₂O Z. Kristallogr. NCS 220, 103-104, 2005.
- [4] Mercury 2.4. Crystal Structure Visualisation, The Cambridge Crystallographic Data Centre 12 Union Road, Cambridge, 2004-2011.
- [5] Sheldrick G. M.,:SHELXL-97. Program for the Refinement of Crystal Structures, University of Gottingen, Germany 1997.

KOMPLEKSY KOBALTU(II) I MANGANU(II) Z N-TLENKIEM KWASU 4-CHLORO-2CHINOLINOKARBOKSYLOWEGO

Zbigniew Hnatejko, <u>Tomasz Manszewski</u>, Piotr Barczyński, Maciej Kubicki, Stefan Lis

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

Prezentowany komunikat stanowi fragment szerzej zakrojonych badań prowadzonych w Zakładzie Ziem Rzadkich Wydziału Chemii UAM nad kompleksami N-tlenków pirydyny i jej pochodnych z jonami metali 3*d*- i 4*f*-elektronowych [1-3].

Przedmiotem komunikatu są otrzymane, po raz pierwszy, kompleksy N-tlenku kwasu 4-chloro-2-chinolinokarboksylowego, 4Cl-QNO, z jonami Co(II) i Mn(II). Zsyntetyzowano i strukturalnie scharakteryzowano, na podstawie widm absorpcji w podczerwieni, badań termicznych i dyfrakcyjnych kompleksy w/w metali. Monokryształy kompleksów Co(II) i Mn(II) wykorzystano w metodzie dyfrakcji rentgenowskiej, a uzyskane struktury (Rys.1) przedstawiono razem ze strukturą liganda 4Cl-QNO. N-tlenek kwasu 4-chloro-2-chinolinokarboksylowego koordynuje jony Co(II) i Mn(II) jako ligand dwukleszczowy. W koordynacji jonów metali biorą udział zarówno atomy tlenu z grupy N \rightarrow O jak i z grupy COO⁻. W strukturach kompleksów są obecne również, związane koordynacyjnie, cząsteczki wody i metanolu oraz cząsteczki wody nieskoordynowanej (sieciowej) z jonem metalu.



Rys.1. Struktura kompleksu [Mn(4Cl-QNO)₂(H₂O)(CH₃OH)]H₂O.

- [1] S. Lis, Z. Hnatejko, S. But, A. Szyczewski, M. Elbanowski, Mol. Phys., 101 (2003) 977.
- [2] S. Lis, G. Meinrath, Z. Glatty, M. Kubicki, Inorg. Chem. Acta, 363 (2010) 3847.
- [3] Z. Hnatejko, S. Lis, P. Starynowicz, Z. Stryła, Polyhedron, 30 (2011) 880.

STRUKTURA NOWYCH ZWIĄZKÓW O POTENCJALNYM DZIAŁANIU PRZECIWGRUŹLICZYM

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

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

Wzrost zainteresowania nowymi związkami o działaniu tuberkulostatycznym jest spowodowany występującą lekoopornością istniejących szczepów *Mycobacterium tuberculosis* na stosowane leki przeciwgruźlicze.

Przeprowadziliśmy badania metodami rentgenograficznymi związków pokazanych na schematach, różniących się od poprzednio badanych pierścieniem aromatycznym [1].



Cząsteczka związku 1 jest płaska i wykazuje największą aktywność, której nie obserwuje się dla związku 2 najprawdopodobniej ze względu na duże końcowe grupy wychylające się z płaszczyzny cząsteczki. Podstawienie w pozycji \mathbb{R}^1 większą grupą (związek 3) powoduje rotację o 180° wokół wiązania C-N. Cząsteczki związków 4 i 5 nie są płaskie ze względu na obecność grupy CH₃ przy atomie azotu (skręcenie wokół wiązania N-C o ok. 85°) i wykazują tylko niewielką aktywność. Nasze dotychczasowe badania nad związkami o działaniu przeciwgruźliczym wskazują, że planarność cząsteczki warunkuje taką aktywność. [1,2]

Praca finansowana z Grantu N N204 111735.

- A. Olczak, M. Szczesio, J. Gołka, C. Orlewska, K. Gobis, H. Foks, M.L. Główka, Acta Cryst. C., 67 (2011) 037.
- [2] A. Olczak, M.L. Główka, J. Gołka, M. Szczesio, J. Bojarska, K. Kozłowska, H. Foks & C. Orlewska, J. Mol. Struct. 830, (2007) 171.

SOLID STATE ORGANIZATION OF NOVEL 3D CALCIUM(II) COORDINATION POLYMER

Magdalena Wilk¹, Jan Janczak² and Veneta Videnova-Adrabinska¹

¹Department of Chemistry, Wroclaw University of Technology, 27 Wybrzeze Wyspianskiego St., 50-370 Wrocław, Poland ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., 50-422 Wrocław, Poland

A new calcium(II) coordination polymer has been synthesized and structurally characterized using single-crystal X-ray diffraction method. $[Ca(H_3L1)_2(H_2O)]_{3n}$, where H₄L1 is 3,5-pyridinediyldiphosphonic acid, crystallizes in the monoclinic crystal system with a space group $P_{21/c}$. The unit cell parameters are: a = 12.296(2) Å, b = 13.054(3) Å, c = 12.308(3) Å, $\beta = 101.33(1)^{\circ}$ and Z = 4. The asymmetric unit consists of one Ca^{II} ion, two unique 3,5-pyridinediyldiphosphonic acid monoanions and one *aqua* ligand (Figure 1). The calcium ion exhibits a distorted octahedral environment, formed by five phosphonate O atoms from five different 3,5-pyridinediyldiphosphonate ligands, two of which are symmetry unique, and by one water O atom. The two phosphonate ligands are binding the metal ion with different coordination modes ($\eta^2 \mu_2$ and $\eta^3 \mu_3$). One of them (L2) is organized into (101) bilayers, with pyridine rings arranged inward and metal ions in the surfaces. The two-dimensional framework of L2 is strongly undulate. The other ligand (L1) serves to connect the bilayers and forms one-dimensional helical extensions in [010] direction. The two frameworks L1 and L2 interweave at the Ca ions to form a 3D framework (Figure 2).





Figure 1. The asymmetric unit together with the atom-labeling scheme. The displacement ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. [Symmetry code: (i) 1-x, $\frac{1}{2}$ +y, $\frac{1}{2}$ -z; (ii) x, $\frac{1}{2}$ -y, $\frac{1}{2}$ +z; (iii) 2-x, $-\frac{1}{2}$ +y, $\frac{1}{2}$ -z.]

Figure 2. The crystal packing viewed along the *b*-axis.

SYNTHESIS AND SOLID STATE ORGANIZATION OF NOVEL PHOSPHONATE LIGANDS

Magdalena Wilk¹, Jan Janczak² and Veneta Videnova-Adrabińska¹

¹Department of Chemistry, Wroclaw University of Technology, 27 Wybrzeze Wyspianskiego St., 50-370 Wrocław, Poland ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., 50-422 Wrocław, Poland

Three novel phosphonate ligands have been synthesized and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction: o-xylylenediphosphonic acid (1), 4nitrobenzylphosphonic acid (2) and 2,4,6-tris(diethoxyphosphonate)-1,3,5-triazine (3). Compound 1 crystallizes in the monoclinic crystal system with a space group C2/c(Figure 1). The unit cell parameters are: a = 14.678(3) Å, b = 8.572(2) Å, c = 8.415(2)Å, $\beta = 96.39(1)^{\circ}$ and Z = 4. The molecules of compound **1** are interlinked via O–H···O hydrodgen bonds to form 3D supramolecular network (Figure 2). Compound 2 crystallizes in the monoclinic crystal system with a space group $P2_1/c$ (Figure 3). The unit cell parameters are: a = 12.910(3) Å, b = 8.627(2) Å, c = 8.355(2) Å, $\beta =$ $104.090(10)^{\circ}$ and Z = 4. The molecules of compound 2 are organized into a monolayer with the help of O-H…O hydrogen bonds, established between the phosphonate sites. The (P)O–H…O(P) hydrogen-bonded network, parallel to the crystallographic bc plane, is characterized by $R_4^2(12)$ and $R_4^4(16)$ motifs (Figure 4). Compound 3 crystallizes in the hexagonal crystal system with a space group $P6_3/m$ (Figure 5). The unit cell parameters are: a = 13.5302(6) Å, b = 13.5302(6) Å, c = 7.7599(8) Å, and Z = 2. The geometry and topology of substituents in compound 3 forces a helical arrangement of the molecules and a hexagonal crystal packing (Figure 6).



Figure 1. The molecular structure of *o*-xylylenedi phosphonic acid (1) with the atomlabeling scheme. The displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level. [Symmetry code: (i) 1-x, y, $\frac{1}{2}-z$.]

Figure 2. The 3D hydrogen-bonded network in crystal 1 viewed along the *c*-axis. The H atoms on the benzene rings are omitted for clarity.





Figure 3. The molecular structure of 4nitrobenzyl phosphonic acid (2) with the atomlabeling scheme. The displacement ellipsoids are drawn at 50% probability level.

Figure 4. The 2D hydrogen-bonded network formed between the phosphonate sites of crystal **2**. The H atoms on the benzene rings are omitted for clarity.



Figure 5. The molecular structure of 2,4,6-tris(diethoxyphosphonate)-1,3,5-triazine (3) with the atom-labeling scheme. [Symmetry code: (i) -x+y, 1-x, z; (ii) 1-y, 1+x-y, z.]



Figure 6. Crystal packing of crystal **3** viewed along the *c*-axis.

SOLVENT AND PRESSURE EFFECTS FOR BENZIMIDAZOLE POLYMORPHS

Witold Zieliński, Andrzej Katrusiak

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

Benzimidazole ($C_6H_7N_2$, hereafter denoted BzIm) is a heterocyclic aromatic organic compound consisting of the fused benzene and imidazole rings. According to literature, there are two known polymorphic forms of BzIm, α and β [1,2], both obtained from different solutions at ambient pressure and temperature of 295 K. Their structures were characterized by x-ray diffraction. The purpose of our work is to investigate the role of high pressure on the arrangement of the NH^{...}N bonded molecules in BzIm.

BzIm was purchased from the POCh (purity 98%) and was used without further purification. After dissolving in the mixture of methanol, ethanol and water in ratio 16:3:1 and loading into modified Merrill-Bassett [3] diamond-anvil cell (DAC), a single crystal was grown. Pressure in the DAC was calibrated by the ruby fluorescence method [4] with a Photon Control Inc. spectrometer with the accuracy of 0.02 GPa, before and after the diffraction measurements. Apart from the known BzIm phases α and β a new high-pressure phase γ has been discovered.

All three phases α , β and γ crystallize in the orthorhombic system, in space groups Pna2₁, Pccn, Pbca, respectively. The unit-cell parameters of polymorph γ , at 2.9 GPa (a=9.78 Å, b=12.95 Å, c=7.86 Å, V=996.82 Å³) are very similar to those of phase β at pressure 2.1 GPa (a=9.81 Å, b=13.10 Å, c=7.96 Å, V=1025.02 Å³) and different than those of phase α at 0.1 MPa (a=6.80 Å, b=6.94 Å, c=13.49 Å, V=637.74 Å³). The arrangements of NH^{...}N bonded molecules in BzIm polymorphs α , β and γ will be discussed.

This study was supported by the Foundation for Polish Science; project TEAM 2009-4/6.



References

- [1] Dik-Edixhoven, C.J., Schenk, H. & Van Der Meer, H. (1973). Cryst.Struct. Commun. 2, 23-24.
- [2] S. Krawczyk and M. Gdaniec, *Acta Cryst.* (2005) E61, 04116-04118
- [3] L. Merrill and W. A. Bassett, Rev. Sci. Instrum. (1974), 45, 290.
- [4] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett and R. A. Forman, J. Appl. Phys. (1975), 46, 2774.

BADANIA PRZEMIANY FAZOWEJ W LB-S Z WYKORZYSTANIEM METODY XRPD I DSC

<u>Kinga Trzcińska</u>, Marta Łaszcz, Ewelina Czerniec-Michalik, Anna Szyprowska, Marek Kubiszewski, Piotr Krzeczyński*, Wojciech Łuniewski*

Zakład Analityki Badawczej, *Zakład Chemii, Instytut Farmaceutyczny, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa,

LB-S to pierwszy doustny, niskocząsteczkowy lek podwójnie celowany, przeznaczony do stosowania w przerzutowym raku piersi wykazującym nadekspresję ErB2. Nadekspresja ErB2 stwierdzona jest w szeregu różnych nowotworów złośliwych u człowieka. LB-S hamuje aktywność kinazy tyrozynowej wykazywaną przez receptory ErbB1 i ErB2, blokując tym samym szereg sygnałów biochemicznych związanych ze wzrostem nowotworów złośliwych.

Analizując dane literaturowe LB-S wykazano, że istnieje jedna forma krystaliczna LB-S na postawie zgłoszenia patentowego WO 2009/079541 oraz publikacji P. Varlashkin *et al. Powder Diffr.* 24, 250 – 253, 2009.

W dotychczasowych doniesieniach literaturowych nie dokonano pełnej charakterystyki fizykochemicznej tej substancji aktywnej.



Rys. 1. Zestawienie dyfraktogramów: próbki wyjściowej LB-S z temp. pok. oraz próbki ogrzanej do 170°C oraz po schłodzeniu do temp. pokojowej. Okno dolne przedstawia porównanie dyfraktogramów z początkowej i końcowej temp. pokojowej.

Krzywa DSC próbki LB-S charakteryzuje się dwoma pikami endotermicznymi występującymi w temp. 144 i 250°C. W celu wyjaśnienia pochodzenia pierwszego piku endotermicznego próbkę LB-S ogrzano powyżej piku endotermicznego do temp. 170°C (grzanie 1), a następnie ją schłodzono do temp. pok. i ponownie ogrzano do temp. 280°C (grzanie 2). Wyniki powyższych badań DSC wykazały odwracalność pierwszego piku endotermicznego, bo jego występowanie jest odzwierciedlone w piku na chłodzeniu i grzaniu 2.

Wykonano trzy pomiary XRPD w następujących temperaturach: 30° C, 170° C i po schłodzeniu do 30° C (rys. 1). Dyfraktogramy proszkowe wykonane w temp. 30° C i 170° C różnią się pomiędzy sobą. Dyfraktogram wyjściowy zarejestrowany w temp. 30° C i po schłodzeniu do 30° C są takie same. Dyfraktogram uzyskany w temp. 170° C nie ma swojego odpowiednika w dostępnej literaturze.

SELEKTYWNOŚĆ REAKCJI 3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLU Z IZOTIOCYJANIANAMI

<u>Anna E. Koziol</u>^A, Aleksandra Drzewiecka^A, Barbara Mirosław^A, Daniel Szulczyk^B, Marta Struga^B

^AZakład Krystalografii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20–031 Lublin ^BZakład Chemii Medycznej, Uniwersytet Medyczny, 02–007 Warszawa

W wyniku reakcji 3-amino-1,2,4-triazolu (A) z izotiocyjanianem fenylu (B) uzyskano jako produkt związek C (podstawienie na aminowym atomie N) (Rys. 1). Natomiast w reakcji substratu A z izotiocyjanianem etylobenzenu (E) jako produkt otrzymuje się jedynie związek G (podstawienie na atomie N1 pierścienia triazolu). W celu wyjaśnienia różnic w przebiegu reakcji wykonano obliczenia kwantowochemiczne metodą DFT. Do obliczeń zastosowano metodę DFT B3LYP z bazą funkcyjną 6-31G (d).

Wyniki wskazują, że pary produktów C i D oraz F i G mają bardzo zbliżone do siebie energie. Wskazówką do wyjaśnienia kierunku reakcji i jej selektywności może być budowa cząsteczek izotiocyjanianów.



Rys. 1 Schemat przebiegu reakcji aminotriazolu z pochodnymi izotiocyjanianów.

W celu ustalenia struktury cząsteczek i kryształów wykonano rentgenowską analizę strukturalną dla monokryształów siedmiu produktów reakcji aminotriazolu z różnymi pochodnymi R–N=C=S. Badania wykazały, że produkty typu C – pochodne tiomocznika – otrzymuje się w reakcji izotiocyjanianów podstawionych grupami arylowymi oraz grupą estrową, których geometria jest usztywniona przez obecność

atomu Csp^2 połączonego bezpośrednio z atomem N grupy –N=C=S (Tabela 1). Produkt typu G jest preferowany dla substratów podstawionych grupą alkilową (Csp^3) z bardziej giętkim fragmentem cząsteczki.

produkty typu C – podstawienie na aminowym atomie N		produkty typu G – podstawienie na atomie N1 triazolu		
podstawnik	związek	podstawnik	związek	
	Ι	CH2CH2-	VI	
CI	II	-CH ₂ -CH ₃ CH ₂	VII	
F	III			
	IV			
_с_о_сн ₂ -сн ₃	V			

Tabela 1. Zestawienie podstawników izotiocyjanianów R-N	=C=S
z podziałem na otrzymany typ produktu.	

We wszystkich kryształach występują wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe, którymi są wiązania: N_{tiomocznik}–H...N_{triazol} w cząsteczkach związków typu C (Rys. 2a) i N_{amina}–H...S w związkach typu G (Rys. 2b). Powodują one stabilizację płaskiej konformacji fragmentu zawierającego heteroatomy.



Rys. 2 Przykład wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego: (a) N_{tiomocznik}–H...N_{triazol} w krysztale związku **I** (typ C) (b) N_{amina}–H...S w krysztale **VI** (typ G).

STRUKTURA KRYSTALICZNA N-(5-CHLORO-2-NITROBENZYLIDENO)-4H-1,2,4-TRIAZOL-4-AMINY: 5CL2NBALDSCHIF

Maciej Barys, Zbigniew Ciunik, Anna Kwiecień

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



Rysunek 1. Struktura molekularna dwóch symetrycznie niezależnych cząsteczek związku 5cl2nbaldschif.

W krysztale znajdują się cząsteczki 5cl2nbaldschif. 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. Podstawniki pierścienia fenylowego stanowią: grupa nitrowa w pozycji 2 i atom chloru w pozycji 5. Płaszczyzna grupy nitrowej skręcona jest od płaszczyzny pierścienia fenylowego o kąt 34,2(2)°. Oba pierścienie aromatyczne leżą w tej samej płaszczyźnie.

Struktura kryształu stabilizowana jest przez wiązania wodorowe typu C–H \cdots O i C–H \cdots N, rysunek 2.



Rysunek 2. Sieć wiązań wodorowych.



Rysunek 3. Wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe.

Donorem wiązania wodorowego są atomy węgla C6 pierścienia fenylowego oraz atom węgla C14. Atom ten bierze również udział w wewnątrzcząsteczkowym wiązaniu wodorowym, w którym atomem akceptorowym jest atom tlenu O22 grupy nitrowej (rysunek 3).

Literatura

[1] D. R. Williams, Chem Rev. **72**, (1972), 203.

[2] Z. Zhang, M. Li, L. Lhao, Z. Li, Org. Chem., 14, (1993), 397.

ANALIZA PRZEJŚĆ SPINOWYCH W TRZECH DWUWYMIAROWYH POLIMERACH KOORDYNACYJNYCH

 $[Fe(111tz)_2]A_2 (A - ClO_4^-, BF_4^-, CF_3SO_3^-)$

Agata Białońska, Robert Bronisz, Marek Weselski

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

Oktaedryczne związki kompleksowe żelaza(II) $(3d^6)$ w zależności od siły pola ligandów mogą występować w stanie wysoko- (HS) lub nisko-spinowym (LS). Istnieje także grupa związków, w których może na skutek działania czynnika zewnętrznego (hv, T, p) nastąpić zmiana stanu spinowego. Tego typu przemiany spinowe zachodzące bez zmiany sposobu koordynacji ligandów określane są mianem Spin-CrossOver (SCO). [1] Przemiany spinowe są obserwowane zarówno w roztworze jak i w fazie stałej. W roztworach przemiany te są zawsze łagodne natomiast w fazie stałej ze względu na silny wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych mogą być łagodne, ostre (zachodzące w zakresie kilku Kelwinów), z lub bez efektu histerezy albo stopniowe. Kooperatywne przejścia spinowe w ciałach stałych, szczególnie te ostre i z efektem histerezy budzą szczególne zainteresowanie, jako potencjalne materiały na czujniki, wyświetlacze, przełączniki. Z tego też powodu trwają intensywne badania mające na celu uzyskanie związków kompleksowych Fe(II) charakteryzujących się ostrymi przemianami SCO.

Przyjmuje się, że w związkach monomerycznych za kooperatywne przejścia HS \Rightarrow LS odpowiedzialne są oddziaływania (π ··· π oraz wiązania wodorowe) występujące pomiędzy cząsteczkami związku kompleksowego. Dlatego też zastosowanie ligandów zdolnych do tworzenia tego typu oddziaływań często przekłada się na wzrost kooperatywności przejścia. Alternatywnym sposobem zwiększania kooperatywności przejścia HS \Rightarrow LS jest zastąpienie słabych oddziaływań występujących pomiędzy podjednostkami monomerycznymi przez system wiązań kowalencyjnych. Zadanie to może być zrealizowane poprzez użycie do syntezy ligandów bidentnych lub tridentnych (polidentnych), a konsekwencją jest utworzenie polimerów koordynacyjnych.[2]

Wśród polimerycznych układów spin-crossover znane są także związki wykazujące łagodne przejścia spinowe, co świadczy, że bezpośrednie połączenie centrów spin crossover nie jest warunkiem wystarczającym do wygenerowania ostrych, kooperatywnych przemian spinowych. Wydaje się, że w polimerach koordynacyjnych na charakter przejścia spinowego mają wpływ nie tylko bezpośrednie, połączenia kowalencyjne pomiędzy jonami Fe(II), ale także słabe kontakty, w które zaangażowane są aniony oraz cząsteczki rozpuszczalnika.

Powyższe zależności można prześledzić na przykładzie trzech, dwuwymiarowych polimerów koordynacyjnych: $[Fe(111tz)_2]A_2$ (A - ClO_4^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, 111tz (1,1',1''-tris(tetrazol-1-ylometyl)metanen)) (rys. 1.). We wszystkich przypadkach aniony zajmują wnęki utworzone przez skoordynowane ligandy. W przepadku analogów nadchloranowego i czterofluoroboranowego aniony ClO_4^- i BF_4^- są zaangażowane w tworzenie licznych kontaktów wewnątrz- jak i międzywarstwowych, a obserwowane przejścia spinowe są ostre. Odmienna sytuacja występuje w związku [Fe(111tz)_2](CF_3SO_3)_2 gdzie aniony nie uczestniczą w tworzeniu jakichkolwiek kontaktów pomiędzy 2D warstwami. Przemiana spinowa w tym związku jest łagodna i zachodzi w przedziale 150 K. Uważamy, że zróżnicowanie kontaktów międzycząsteczkowych w badanych układach jest odpowiedzialne za odmienny charakter przejść spinowych. W komunikacie zostaną zaprezentowane struktury krystaliczne oraz właściwości magnetyczne wyżej przedstawionych polimerów koordynacyjnych.



Rys. 1. Fragmenty dwóch sąsiednich warstw polimerów koordynacyjnych z zaznaczonymi słabymi kontaktami: $[Fe(111tz)_2](CF_3SO_3)_2$ (góra), $[Fe(111tz)_2]A_2$ (A – CIO_4^- , BF₄⁻, dół). Na rysunkach pominięto nieuporządkowanie anionów i kontakty wewnątrz-warstwowe. Wykres $\chi_M T(T)$ dla otrzymanych związków (środek).

- [1] Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1994, 33, 2024
- [2] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, Dalton Trans. 2005, 2062

STRUKTURA KRYSTALICZNA TRIS[2-(TETRAZOL-2-YLO)ETYLO]AMINY

Agata Białońska, <u>Monika Biernacka</u>, Robert Bronisz, <u>Marta Brożyńska</u>, <u>Marek Weselski</u>

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

Projektowanie materiałów o ściśle zaplanowanych właściwościach stanowi jedno z największych wyzwań współczesnej chemii. Synteza polimerów koordynacyjnych żelaza(II) z wbudowaną funkcją Spin-CrossOver (SCO) wpisuje się także w ten nurt. Zjawisko SCO, obserwowane w związkach kompleksowych o oktaedrycznej symetrii chromoforu [FeN₆], polega na odwracalnym przełączaniu jonu Fe(II) między stanem wysokospinowym (${}^{5}T_{2g}$, $t_{2g}^{4}e_{g}^{2}$) a niskospinowym (${}^{1}A_{1g}$, $t_{2g}^{6}e_{g}^{0}$). W przypadku jonów żelaza(II) odpowiednią siłę pola ligandów wytwarzają ligandy zawierające donorowe atomy azotu. [1]

Do konstruowania polimerów koordynacyjnych wykazujących efekt SCO powszechnie używane są bidentne ligandy zawierające, jako grupy donorowe, N-podstawione azole typu: 4-podstawione 1,2,4-triazole, 1-podstawione 1,2,3-triazole oraz 1-podstawione tetrazole. [2] Badania prowadzone w naszym zespole ujawniły, że bidentne ligandy zawierające 2-podstawione tetrazole także spełniają wyżej wymienione warunki i mogą być z powodzeniem wykorzystywane do tworzenia wielowymiarowych sieci koordynacyjnych. [3] Obecnie jeden z kierunków badań koncentruje się na syntezie i sprawdzaniu właściwości koordynacyjnych tripodalnych ligandów, jako potencjalnych składników budulcowych układów polimerycznych.



Jednym z wyników tych badań jest seria czterech tripodalnych ligandów otrzymana w reakcji alkilowania soli sodowej tetrazolu przy pomocy tris(2-chloroetylo)aminy.

W komunikacie zostaną przedstawione szczegóły syntezy wszystkich czterech związków oraz wyniki analizy rentgenostrukturalnej wykonanej dla tris[2-(tetrazol-2-ylo)etylo]aminy (222tzN).

- [1] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, Dalton Trans. (2005) 2062.
- [2] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, Coord. Chem. Rev., 255 (2011) 485.
- [3] R. Bronisz, Inorg. Chem., 46 (2007) 6733.

PRESSURE-INDUCED HYDRATION OF THIOUREA

Hanna Pawłowska, Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak

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

Thiourea, $(NH_2)_2CS$, is commonly applied in technology and chemical practice. It is used in metal refinery, catalyst, as part of the fertilizers and explosives. Thiourea and its derivatives can be used as insecticide, dyes, plant protection agents, pesticides, corrosion inhibitors and fungicides.

We found that above 0.60 GPa thiourea crystallizes as a monohydrate, whereas only anhydrate of thiourea is obtained from aqueos solution at normal conditions. Pressure of 0.95 GPa leads to semihydrate of thiourea. The single crystals of thiourea hydrates have been *in situ* grown in diamond anvil cell(DAC) [1] and their structures determined by X-ray diffraction. The structural mechanism leading to the pressure-induced hydration has been based on more efficient molecular packing and new types of hydrogen bonds.

Thiourea was intensively studied at room and low temperature [2], and also at atmospheric and high pressure [3,4]. It exhibits a series of phase transitions and incommensurate and commensurate. Compressibility of thiourea has been measured to 2.10 GPa. It shows that neat thiourea in the symetry of space group *Pnma* is stable within the investigated pressure range.

Acknowledgment:

This study was supported by the Fundation for Polish Science, project TEAM 2009-4/6.



References

- [1] Merrill L.; Bassett W. A.: Miniature diamond anvil pressure cell for single x-ray diffraction studies. *Rev. Sci. Instrum.* **45** (1974) 290-294.
- [2] Takahashi I.; Onodera A.; Shiozaki Y.: Structural changes of thiourea in connection with its phase transitions: reappraisal of rigidity and libration of the molecule. *Acta Cryst.* **B46** (1990) 662, and references cited therein.
- [3] Asahi T.; Hasebe K.; Onodera A.: Crystal Structure of the High Pressure Phase VI of Thiourea. *Journal of the Physical Society of Japan*, **69** (2000) 2895-2899.
- [4] Gesi K.: Effect of Hydrostatic Pressure on the Phase Transitions in Thiourea. *Journal of the Physical Society of Japan*, **26** (1968) 107-112.

STRUCTURE AND VIBRATIONAL SPECTRA OF AMMONIUM AND ETHYLENEDIAMINIUM 1-DECYLPHOSPHONATES

Dorota Boczula^a, <u>Alicja Cały</u>^a, Danuta Dobrzyńska^a, Jan Janczak^b, Jerzy Zoń^a

 ^a Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland
^b Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Okólna 2 Str., P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

In the recent years, an intensive development of metal phosphonate chemistry is observed due to their possible applications in material chemistry. Both metal phosphonates and phosphonic acids salts are able to create very interesting structures with specific functions and find application as porous materials, catalysts, sorbents, sensors and ion exchangers [1-3].

Ammonium 1-decylphosphonate (NH₄C₁₀H₂₁PO₃H) (1) and ethylenediaminium 1-decylphosphonate 1,5 hydrate (enH₂C₁₀H₂₁PO₃·1,5H₂O) (2) were prepared and characterized by IR and Raman spectroscopy. The structures of 1 and 2 were determined by single crystal X-ray diffraction analysis. Compound 1 crystallizes in the **P1** space group of triclinic system with two molecules in the asymmetric unit cell whereas compound 2 crystallizes in <u>C2/c</u> space group of monoclinic system with four molecules in the unit cell and both exhibit layered supramolecular structures generated by ionic interaction, H-bonding and alkyl chain interdigitation in the case of 2. The FT-IR and Raman spectra have been measured and assigned in the range 4000–500 cm⁻¹ for both compounds.



References

- [1] J.-G. Mao, Coord. Chem. Rev., 2007, 251(11-12), 1493-1520.
- [2] C. Bellitto, E. M. Bauer, G. Righini, Inorg. Chim. Acta, 2008, 361(14-15), 3785-3799.
- [3] J. Zoń, P. Garczarek, M. Białek, "Phosphonic Acids and Their Ester as Possible Substrates for Reticular Chemistry" in "*Metal Phosphonates: From Synthesis to Application*", eds K. Demadis and A. Clearfield, RSC Publishing, London, ch. 6, in press.

SYNTEZA I STRUKTURA 1-BENZYLO-6-FENYLO-7-HYDROKSY-2,3-DIHYDRO-1*H*-IMIDAZO [1,2-*a*]PIRYMIDYN-5-ONU

<u>Waldemar Wysocki</u>¹, Dariusz Matosiuk², Zbigniew Karczmarzyk¹, Marzena Rządkowska², Elżbieta Szacoń², Zofia Urbańczyk-Lipkowska³, Przemysław Kalicki³

¹Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce ²Katedra i Zakład Syntezy i Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny, ul. Staszica 6, 20-081 Lublin ³Instytut Chemii Organicznej, Polska Akademia Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 02-093 Warszawa

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 [1]. Kontynuując nasze badania nad nowymi skondensowanymi pochodnymi układu dioksoimidazopirymidynowego o potencjalnym działaniu analgetycznym prezentujemy syntezę i strukturę krystaliczną 1-benzylo-6-fenylo-7-hydroksy-2,3-dihydro-1*H*-imidazo[1,2-a]pirymidyn-5-onu. Związek ten otrzymano w wyniku kondensacji 1-benzylo-2-aminoimidazoliny-2 z podstawionym fenylem malonianem dietylowym w obecności metanolanu sodu [2].



- [1] 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) 02548.

STRUCTURAL STUDIES IN Li(I) COORDINATION CHEMISTRY

Wojciech Starosta, Janusz Leciejewicz

Institute of Nuclear Chemistry and Technology, ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa

trans-Diaqua(pyridazine-3-carboxylato- $\kappa^2 N^2$, O)lithium

The structure of the title complex is built of monomeric molecules. In each, a Li(I) ion is N,Ochelated by the pyridazine-3-carboxylate ligand and two aqua O atoms. The coordination geometry of the metal ion is distorted tetrahedral. The monomers are linked by a system of hydrogen bonds in which water molecules act as donors and carboxylate O atoms as acceptors. O - H...N hydrogen bonding is also present.



Poly[aqua(μ_3 -pyridazine-4-carboxylato- $\kappa^2 O; O; O'$)lithium]

The structure of the title compound is composed of centrosymmetric dimers in which two Li(I) ions are bridged by a carboxylate O atom, each donated by a ligand acting in a bidentate mode. The second carboxylato O atoms bridge them to Li ions in adjacent dimers, forming molecular layers parallel to (001). Each Li ion is coordinated by two bridging carboxylate O atoms, a bridging carboxylate O atom donated by the adjacent dimer and an aqua O atom resulting in a distorted tetrahedral coordination geometry. The layers are held together by O - H...N hydrogen bonds in which coordinated water O atoms act as donors and ligand hetero-ring N atoms as acceptors.



Poly[$(\mu_2$ -nitrato- $\kappa^2 O; O')(\mu_2$ -pyrimidinium-2-carboxylato- $\kappa^3 O; O; O')$ lithium]

In the structure of the title compound, the Li(I) ion is coordinated by two carboxylate O atoms donated by two ligands and two nitrate O atoms in a distorted tetrahedral geometry. Li(I) ions bridged by carboaxylate O atoms, form molecular ribbons composed of dimeric units. Two nitrate O atoms link the ribbons into molecular layers parallel to (001). Hydrogen bonds are active between protonated heterocyclic N atoms as donors and carboxylato O atoms as acceptors. The layers are held together by van der Waals interactions.



catena-Poly[(μ_2 -nitrato- $\kappa^2 O; O'$)[di(μ_2 -aqua)(μ_2 -5-methylpyrazine-2-carboxylato- $\kappa^2 N, O; O'$)(5-methylpyrazine-2-carboxylato- $\kappa^2 N, O$)trilithium]]

The asymmetric unit of the title compound contains three Li(I) ions, two ligand anions, two water molecules and a nitrate anion. Related by a centre of symmetry, they form a molecular cluster in which one of the Li(I) ions shows distorted tetragonal pyramidal, the other two - trigonal pyramidal coordination. Li(I) ions are bridged by water O atoms and carboxylate O atoms donated by one of the ligands. The clusters bridged by two nitrato O atoms, form molecular columns along the [010] direction, which are held together by a network of hydrogen bonds.



OTRZYMYWANIE POSTACI AMORFICZNEJ α-AMINOALKOHOLI WYKAZUJĄCYCH AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNĄ

Anna Kwiecień, Maciej Barys, Zbigniew Ciunik

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

Wiele leków występujących w postaci krystalicznej charakteryzuje się bardzo małą rozpuszczalnością w środowisku wodnym. Okazuje się jednak, że te same leki otrzymane w postaci amorficznej wykazują dużo większą rozpuszczalność, korzystniejszą kinetykę rozpuszczania oraz podwyższoną biodostępność [1,2]. Wynika to z faktu, iż materiały charakteryzujące się brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu mają do pokonania niższą barierę energetyczną przy przejściu do roztworu niż te same materiały występujące w postaci sieci krystalicznych [3].

Typowe metody otrzymywania związków w stanie amorficznym można podzielić na dwa rodzaje ze względu na mechanizm transformacji [4]:

- 1. postać krystaliczna zostaje przekształcona w niekrystaliczną, stabilną termodynamicznie formę (stopienie, przeprowadzenie do roztworu) a następnie postać amorficzna jest uzyskiwana miedzy innymi za pomocą:
 - a. szybkiego ochłodzenia stopionej substancji
 - b. zamrożenia roztworu a następnie usunięcia rozpuszczalnika w procesie liofilizacji
- 2. postać krystaliczna ulega bezpośredniemu przekształceniu do formy amorficznej pod działaniem czynników mechanicznych, w procesie mielenia lub kriomielenia.

 α -Aminoalkohole (hemiaminale) – $\mathbf{R}_2 \mathbf{C}(\mathbf{OH})\mathbf{NR}_2$, są to związki chemiczne powstałe w wyniku reakcji addycji amoniaku, aminy pierwszo- lub drugorzędowej do grupy karbonylowej aldehydu bądź ketonu. Hemiaminale nie są produktami końcowymi reakcji addycji amin do grupy karbonylowej, są one nietrwałymi produktami pośrednimi reakcji prowadzącej do utworzenia imin.



Związki 1, 2 i 3 (rys.1. 1a, 2a i 3a) zostały otrzymane odpowiednio w reakcji 2-nitrobenzaldehydu, 4-nitrobenzaldehydu i 2,4-dinitrobenzadehydu z 4-amino-1,2,4-triazolem w acetonitrylu [5]. Struktury krystaliczne wszystkich związków stabilizowane są przez wiązania wodorowe N-H…O, O-H…N oraz słabsze oddziaływania typu C-H…O. We wszystkich strukturach występuje międzycząsteczkowe wiązanie

wodorowe pomiędzy grupą hydroksylową hemiaminalu a triazolowym atomem azotu. Wiązanie to determinuje motyw upakowania (rys.1: **1b**, **2b** i **3b**). W przypadku związku **1** łączy ono enancjomery o przeciwnych konfiguracjach na atomach węgla i azotu w nieskończony łańcuch polimeryczny (*RS-SR-RS...*), biegnący wzdłuż najkrótszej osi krystalograficznej. W przypadku związku **2** tworzą się nieskończone łańcuchy zbudowane z enancjomerów o tej samej konfiguracji (*RR-RR-RR...* oraz *SS-SS-SS...*). W przypadku związku **3** wiązanie O-H…N decyduje o powstaniu dimeru enancjomerów o tej samej konfiguracji (*RS-RS* oraz *SR-SR*).

Otrzymane związki wykazują interesującą aktywność biologiczną [6], ale ich rozpuszczalność w środowisku wodnym jest niewielka. W komunikacie zostaną przedstawione wyniki badań otrzymywania powyższych związków w stanie amorficznym. Podjęta zostanie również próba wyjaśnienia zależności pomiędzy łatwością otrzymywania tychże związków w postaci amorficznej a oddziaływaniami międzycząsteczkowymi determinującymi budowę struktury krystalicznej.



Rys. 1. Struktura molekularna (a) związków 1, 2 i 3 oraz charakterystyczne motywy upakowania (b) zdeterminowane przez wiązanie wodorowe O-H•••N.

- [1] B.C. Hancock, G. Zografi, J.Pharm.Sci. 86, (1997) 1-12.
- [2] B.C. Hancock, J. Pharm. Pharmacol. 54, (2002), 737–746.
- [3] B.C. Hancock, S.L. Shamblin, G. Zografi, Pharmaceut. Res. 12, (1995), 799-806
- [4] P. Karmwar, K. Graeser, K.C. Gordon, C.J. Strachan, T. Rades, Int. J. Pharm. (2011), (in press doi:10.1016/j.ijpharm.2010.12.019)
- [5] M. Barys, Z. Ciunik, K. Drabent, A. Kwiecień, New J. Chem. 34, (2010), 2605–2611
- [6] Nadanie patentowe PK/0431/RW P-382801

KOMPLEKSY Cu(II) Z FENYLO-2-PIRYDYLOKETOKSYMEM (HPPK)

Anna Kozakiewicz^a, Robert Szczęsny^b

 ^a Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii
^b Katedra Chemii Analitycznej i Spektroskopii Stosowanej Wydział Chemii UMK Gagarina 7, 87-100 Toruń

Chemia oksymów miedzi i innych metali przejściowych była w ubiegłym wieku przedmiotem studiów z uwagi na ich stosowanie jako odczynników analitycznych [1,2]. Obecnie obserwuje się ponowne zainteresowanie tego typu układami. Dzieje się tak między innymi ze względu na ich możliwości aplikacyjne odnośnie katalizy oraz interesujące właściwości magnetyczne [3,4]. Powodem studiów nad ketoksymami miedzi jest także możliwość użycia ich jako modeli grup biologicznie czynnych lub interakcji z DNA [5]. Szczególnie interesującą grupą połączeń miedzi z fenylo 2-pirydylo ketoksymu (HPPK) są trójjądrowe kompleksy klasyfikowane jako związki metalokoronowe 9-MC-3) nieorganicznymi (korona bedace strukturalnymi funkcjonalnymi analogami eterów koronowych. Wykazuja i one unikalne intramolekularne oddziaływania wymiany magnetycznej [6].



S CI(2)

3

214
Przedmiotem prowadzonych badań strukturalnych były kompleksy Cu(II) z fenylo-2-pirydyloketoksymem (HPPK). Otrzymano między innymi takie związki jak: [Cu(PPK)(HPPK)(SCN)] (1), [Cu₃(PPK)₃(μ_3 -OH)(Cl)₂]·H₂O (2) i [Cu(HPPK)Cl₂] (3). Kompleksy charakteryzowano przy użyciu spektroskopii IR (4000–100 cm⁻¹) i analizy elementarnej, co pozwoliło na potwierdzenie stechiometrii i składu kompleksów.

Kompleks **1** jest dimerem, w którym każdy ligand dwukleszczowo wiąże się z jonem metalu przez dwa atomy azotu. W sferze koordynacyjnej znajduje się jon SCN⁻, który wiąże się z jonem miedzi przez atom azotu. Sfera koordynacyjna Cu(II) w kompleksie **1** ma geometrię zdeformowanej piramidy tetragonalnej. W trijądrowym kompleksie miedzi(II) **2** występuje 9-członowy makropierścień (Cu-O-N)₃, zawierający trzy grupy oksymowe i trzy jony miedzi. Wewnątrz makropierścienia znajduje się jon –OH, którego atom tlenu bierze udział w trzech wiązaniach koordynacyjnych do trzech jonów miedzi. Dwa jony miedzi Cu2 i Cu3 mają otoczenie o geometrii piramidy tetragonalna a sfera koordynacyjna trzeciego jonu Cu1 ma geometrię płaskokwadratową. Kompleks **3** ma postać monomeryczną, w którym ligand dwukleszczowo wiąże się z jonem metalu przez dwa atomy azotu. W sferze koordynacyjnej znajdują się także dwa jony chlorkowe. Sfera koordynacyjna Cu(II) w kompleksie **3** ma geometrię płaskokwadratową.

- [1] T. L. Meek, G. E. Chene, Can. J. Chem., 43 (1965) 64-74
- [2] D. Reiner, D. P. Poe, Anal. Chem., 49 (6), (1977) 889 891
- [3] C.J. Milios, E. Kefalloniti, C.P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Escuer, R. Vicente and S.P. Perlepes, Polyhedron, 23 (2004) 83–95
- [4] A. G. Smith, P. A. Tasker, D. J. White, Coordination Chemistry Reviews 241 (2003) 61-85
- [5] T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, A. A. Pantazaki, D. P. Kessissoglou, *Dalton Trans.*, 39 (2010) 765-775
- [6] T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis and D. P. Kessissoglou, Dalton Trans., (2007) 5156–5164.

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE NOWYCH POCHODNYCH FLAWONU

Magdalena Welke, Andrzej Wojtczak

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

Flawonoidy to związki pochodzenia roślinnego o różnorodnej aktywności biologicznej. Biodostępność flawonoidów jest ograniczona przez ich słabą rozpuszczalność. Modyfikacja grupy karbonylowej pierścienia pironowego przez zastąpienie jej grupą iminową i wydłużenie tym samym łańcucha bocznego owocuje wzrostem polarności całej cząsteczki flawonoidu i zwiększeniem jego biodostępności.

Modyfikowane w ten sposób flawonoidy mogą hamować działanie enzymów z grupy oksydaz. 7-hydroksyflawony są silnymi kompetycyjnymi inhibitorami oksydazy ksantanowej. Kwercetyna (hydroksyflawon) i jej pochodne (3- i 7-glukozyd) oraz metoksyflawony skutecznie blokują 15-lipoksygenazę, działają więc przeciwzapalnie [1][2].

Podobieństwo strukturalne do ATP wskazuje, że otrzymane związki mogą być wiązane przez hydrolazę ATP (apirazę) i kinazę adenylanową, które wpływają na agregację krwinek prowadzącą do choroby wieńcowej.

W wyniku kondensacji p-hydroksybenzaldehydu i 2'-hydroksyacetofenonu otrzymano tetrafluoroboran 2-etoksy-4'-hydroksyflawyliowy (1) i określono jego strukturę krystaliczną. Pochodne iminowe uzyskano w reakcji tego związku z naturalnymi aminokwasami: L-alaniną (2), L-waliną, L-leucyną. Metodami bezpośrednimi określono ich struktury krystaliczne.



1

2

Pierścienie aromatyczne fragmentów flawonowych tworzą układy płaskie. Zaobserwowano racemizację centrum chiralnego na atomie węgla α cząsteczki podstawnika aminokwasowego.

^[1] Sadik et al., *Biochem Pharm.*, **65** (2003) 773.

^[2] Malterud et al., J. Agric. Food. Chem., 48 (2000) 5576.

NOVEL CADMIUM(II) COMPLEXES INCORPORATING 2-BENZOYLPYRIDINE

B. Machura¹, <u>I. Nawrot¹</u>, K. Michalik², Z. Drzazga²

 Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland,
 University of Silesia, A. Chełkowski Institute of Physics, Department of Medical Physics, ul. Uniwerytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

The pseudohalide ions (N₃⁻, NCS⁻, NCO⁻, N(NC)₂⁻) are versatile ligands that can bind transition metal ions in a variety of ways. These anions can act as monodentate ligands and as bridging ligands leading to the formation of mononuclear and polynuclear species with different dimensionality and nuclearity. Among these, the azide- and thiocyanate-containing metal complexes are considered to be the most investigated systems because of their diverse supramolecular networks and particular properties. The azide anion can link the metals *via* EO (end-on) and EE (end-to-end) mode forming the bridges: $\mu_{1,1}$ -N₃ (single EO), di- $\mu_{1,1}$ -N₃ (double EO), $\mu_{1,3}$ -N₃ (single EE) and di- $\mu_{1,3}$ -N₃ (double end-to-end). The other coordination modes, including tridentate bridges $\mu_{1,1,1}$ -N₃ and $\mu_{1,1,3}$ -N₃ and more rare tetradentate ones $\mu_{1,1,1,1}$ -N₃, $\mu_{1,1,3,3}$ -N₃ and $\mu_{1,1,1,3,3,3}$ -N₃ have also been reported. Having two different donor atoms SCN⁻ ion can coordinate to metals through either the nitrogen or the sulfur atom, or both [1-8].

Here, we present synthesis, spectroscopic properties and structural studies of cadmium complexes incorporating 2-benzoylpyridine: $[Cd(bopy)_2Cl_2]$ (1), $\{[Cd(bopy)(\mu_{1,1}-N_3)_2]$ bopy $\}_n$ (2) and $[Cd(bopy)_2(SCN)_2]$ (3).

The complex $[Cd(bopy)_2Cl_2]$ (1) has been prepared by the reaction of 2benzoylpyridine (bopy) with cadmium dichloride, whereas the compounds $\{[Cd(bopy)(\mu_{1,1}-N_3)_2]$ bopy $\}_n$ (2) and $[Cd(bopy)_2(SCN)_2]$ (3) have been isolated from the reactions of aqueous solution of NaN₃ or NH₄SCN with a methanolic solution of CdCl₂ and 2-benzoylpyridine (bopy). All the reactions have been carried out in molar ratio of CdCl₂ to ligand equal 1:1 and 1:2. Independently of ligand/metal stechiometry only 1, 2 and 3 were isolated.

The compound **1** crystallises in the monoclinic P2₁/n space group with two molecules of $[Cd(bipy)_2Cl_2]$ in the asymmetric unit. The coordination environment of metal ions in structure **1** consist of two halide ions and two 2-benzoylpyridine molecules. The binding of *bopy* to the central ion occurs through the N–O chelating site, and Cd(II) ion is asymmetrically situated between N and O donor atoms of bopy (the values $\Delta = d(M-N)-d(M-O)$ reflecting the symmetry of the chelate arrangement are in the range 0.258-0.312Å for **1**. This coordination produces a five-membered ring containing an unsaturated α -iminoketo function which can act as a π acceptor towards a bound π electron-rich metal center such as cadmium(II). The bite angles O–M–N of in the structures with α - iminoketo chelate ligands bounded to transition metals depend mainly on the size of the metal center, the smallest values (down to 67°) were found for Ag^I complexes and the largest angles (up to 85°) were observed for compounds with Cu^{II} [9]. In structure **1** the bite angles of *bopy* are equal to 66.88(12). 66.43(10),

66.48(12) and $66.55(15)^{\circ}$, and they are mainly responsible the deviation of the cadmium coordination sphere from an ideal octahedron.

The asymmetric unit of compound **2** comprises a free molecule of 2benzoylpyridine and cadmium ion coordinated with two azide ions and 2benzoylpyridine. Azide ions of **2** act as bridging ligands generating a 1D chain running along [010]. The zig-zag chains consisting of $\{Cd(bopy)(N_3)_2\}$ units are separated by 2benzoylpyridine molecules (Figure 1).

The coordination environment of metal ion in structure 3 consists of two thiocyanate ligands and two 2-benzoylpyridine molecules. The thiocyanate ions are bonded to the metal centre *via* nitrogen atom, and they are in *cis* arrangement to each other.



Figure 1. The 1D structure of 2

- H. Grove, M. Julve, F. Lloret, P. E. Kruger, K. W. Törnroos, J. Sletten, Inorg. Chim. Acta, 325 (2001) 115.
- [2] P. Talukder, A. Datta, S. Mitra, G. Rosair, M. S. E. Fallah, J. Ribas, Dalton Trans., (2004) 4161.
- [3] S. Youngme, J. Phatchimkun, U. Suksangpanya, Ch. Pakawatchai, G. A. van Albada, M. Quesada, J. Reedijk. Inorg. Chem. Commun., 9 (2006) 242.
- [4] F. A. Mautner, F. R. Louka, T. LeGuet, S. S. Massoud, J. Mol. Struct., 919 (2009) 196
- [5] J. Lu, H.-T. Liu, D.-Q. Wang, X.-X. Zhang, D.-Ch. Li, J.-M. Dou, J. Mol. Struct., 938 (2009) 299.
- [6] L. Kong, W.-J. Li, X.-L. Li, W.-Q. Geng, F.-Y. Hao, J.-Y. Wua, H.-P. Zhou, J.-X. Yang, Y.-P. Tian, B.-K. Jin, Polyhedron, 29 (2010) 1575.
- [7] J. Carranza, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, Polyhedron 28 (2009) 2249.
- [8] J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo, Coord. Chem. Rev. 193-195 (1999) 1027.
- [9] W. Kaim, B. Schwederski, O. Heilmann and F.M. Hornung, Coord. Chem. Rev., 182 (1999) 323.

NOVEL THIOCYANATE COMPLEXES OF CADMIUM(II) -SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC CHARACTERISATION AND X-RAY STUDIES

B. Machura¹, <u>I. Nawrot¹</u>, M. Wolff¹ K. Michalik²

 Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland
 2 University of Silesia, A. Chełkowski Institute of Physics, Department of Medical Physics, ul. Uniwerytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

It has been widely recognized that investigations on construction of coordination polymers are subject of widespread interest not only for their intriguing architectures and topologies, but also for their applications in areas of catalysis, separation, sorption, luminescence, biological chemistry *etc.* [1-3].

Actually, thiocyanate ion is a highly versatile ambidentate ligand that can coordinate to metals through either nitrogen or sulfur, or both, and it has been used to synthesize a large number of coordination networks with interesting architectures and physical properties. The Cd(II)-SCN systems are of particular interest, because of the high adaptability of Cd(II) to both N- and S-bonding, as expected from the hard-soft acid-base concept. The attractiveness of Cd(II) ions in the synthesis of polymeric compounds results also from the ability of affecting the emission wavelength and strength of organic materials. It has been reported that metal ions (especially d¹⁰ ions) can enhance or quench the fluorescence emission of organic ligands. [4-8].

Here, we present synthesis, spectroscopic properties and structural studies of the following complexes $[Cd(ind)_2(SCN)_2]_n$ (1), $[Cd(dpa)Cl(SCN)]_n$ (2) and $[Cd(terpy)(SCN)_2]$ (3), where ind, dpa and terpy stand for indazole, 2,2'-dipyridylamine and 2,2';6',2"-terpyridine, respectively.

The compounds $[Cu(ind)_2(SCN)_2]_n$ (1), $[Cd(dpa)Cl(SCN)]_n$ (2) and $[Cd(terpy)(SCN)_2]$ (3) have been obtained in the reactions of aqueous solution of NH₄SCN with a methanolic solution of CdCl₂ containing 2 equivalent of indazole (ind), 1 equiv. of 2,2'-dipyridylamine (dpa) and 1 equiv. of 2,2';6',2"-terpyridine (terpy), respectively.

The compound **1** crystallizes in the monoclinic space group P2₁/n. Thiocyanate ions of **1** act as bridging ligands generating a one-dimensional chain constructed of Cd(SCN)₂Cd units and expanding along the crystallographic direction [100]. The compound **2** crystallizes in the triclinic space group P-1. The Cd(II) ions of **2** are bridged by alternating di- μ -Cl and di- $\mu_{1,3}$ -NCS bridges to one-dimensional chain running along the crystallographic direction [010]. The complex [Cd(terpy)(SCN)₂] (**3**) is a square pyramidal mononuclear compound with the angular structural index parameter τ [9] equal to 0.22 (Figure 1).

The fluorescence properties of the complexes 1, 2 and 3 were examined both in solid state and solution, and compared with the free ligand. Different optical characteristics have been obtained for the studied compounds.



Figure 1. The molecular structure of 3. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

- [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] N. Mondal, M. Kumar Saha, S. Mitra, V. Gramlich, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (2000) 3218.
- [5] H. Xua, L.-F. Huanga, L.-M. Guoa, Y.-G. Zhanga, X.-M. Ren, Y. Song, J, Xied, J. Lumin., 128 (2008) 1665.
- [6] Q.-G. Zhai, X.-Y. Wu, S.-M. Chen, C.-Z. Lu, W.-B. Yang, Cryst. Growth Des. 6 (2006) 2126.
- [7] B. Ding, L. Yi, Y. Wang, P. Cheng, D.-Z. Liao, S.-Pi. Yan, Z.-H Jiang, H.-B. Song, H-G. Wang, Dalton Trans., (2006) 665.
- [8] M. Du, Z.-H. Zhang, X.-G. Wang, L.-F Tang, X.-J. Zhao, CrystEngComm, 10 (2008) 1855.
- [9] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. Rijn, G.C. Verschoor, J.Chem. Soc., Dalton Trans. (1984) 1349.

NOVEL P-TOLYLIMIDO RHENIUM(V) COMPLEXES INCORPORATING CARBOXYLATE N,O-DONOR CHELATE LIGANDS - SYNTHESIS, X-RAY STUDIES, SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND DFT CALCULATIONS

B. Machura, M. Wolff, I. Gryca

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St.,40-006 Katowice, Poland

Carboxylate N,O-donor chelate ligands are prominent chelating agents which have been used widely in many areas of chemistry, including rhenium(V) oxocomplexes [1-3]. However, the imido rhenium coordination compounds incorporating such ligands have received considerably less attention [4]. It prompted us to explore the reactivity of $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2]$ towards pyridine-2-carboxylic acid (py-2-COOH), pyrazine-2-carboxylic acid (pyz-2-COOH) and indazole-3-carboxylic acid.

Here we present the structural and spectroscopic properties of the following imido complexes

 $[Re(p-NC_{6}H_{4}CH_{3})Cl_{2}(py-2-COO)(PPh_{3})]^{*}MeCN (1), \\ [Re(p-NC_{6}H_{4}CH_{3})Cl_{2}(pyz-2-COO)(PPh_{3})]^{*}MeCN (2) \ and \\ [Re(p-NC_{6}H_{4}CH_{3})Cl_{2}(ind-3-COO)(PPh_{3})]^{*}2MeOH (3).$

The complexes 1 - 3 were prepared in good yield by ligand exchange reactions starting from the [Re(p-NC₆H₄CH₃)Cl₃(PPh₃)₂] complexes and pyridine-2-carboxylic acid (py-2-COOH), pyrazine-2-carboxylic acid (pyz-2-COOH) or indazole-3-carboxylic acid (ind-3-COOH) in a mixture of acetonitrile and methanol.

 $[\text{Re}(\text{p-NC}_{6}\text{H}_{4}\text{CH}_{3})\text{Cl}_{3}(\text{PPh}_{3})_{2}] + \text{E-COOH} \rightarrow [\text{Re}(\text{p-NC}_{6}\text{H}_{4}\text{CH}_{3})\text{Cl}_{2}(\text{E-COO})(\text{PPh}_{3})]$ (E = py, pyz, ind)

All the examined complexes show octahedral geometry about the central rhenium atom defined by the p-methylphenylimido group, two halide ions, the phosphorus atom of PPh₃ molecule, and the carboxylate chelate ligand. The halide ions of **1** and **2** are arranged in *trans* geometry, whereas the halide ligands of **3** occupy *cis* positions to each other. In all the compounds the oxygen atom of carboxylate ligand occupies *trans* position to the 4-methylphenylimido ion, and the triphenylphosphine molecule with their π -acidity adopts *cis* position with respect to the almost linear RN=Re–O unit. Consequently, the RN=Re–O core with multiply bonded imido ligand is stabilized to some extent due to accessible π -donation from rhenium to triphenylphosphine molecule. The multiple bonding imido ligand and narrow bite angle of the chelating ligand contribute to clear distortions of the pseudooctahedral environment of Re center in both *cis*– and *trans*–halide imidocomplexes.

No extraordinary differences in terms of bond lengths and angles can be noticed between *cis*- and *trans*-halide imido Re(V) complexes incorporating carboxylate N,O-donor chelate ligands. The Re-N_{imido}-C_{imido} bond angles in the structures **1**, **2** and **3** agree with the linear coordination mode of the arylimido ligands (167 -176°). The Re-N_{imido} bond lengths of **1**, **2** and **3** fall in the range 1.67-1.74Å typical of mononuclear complexes of rhenium(V) having [Re=NR]³⁺ core, and confirms the presence of a triple

bond Re=N [2-4]. The interatomic distance between the rhenium atom and the carboxylate oxygen atom is almost equal to an ideal single Re-O bond length (ca. 2.04 Å), indicating lack of delocalization in the RN=Re–O unit. The Re–P, Re–Cl and Re–Br bond distances fall within the normal range in six-coordinate rhenium complexes.





NC₆H₄CH₃)Cl₂(py-2-COO)(PPh₃)]^{*}MeCN. Displace- NC₆H₄CH₃)Cl₂(pyz-2-COO)(PPh₃)]^{*}MeCN. Disment ellipsoids are drawn at 50% probability.

Figure 1. The molecular structure of [Re(p- Figure 2. The molecular structure of [Re(pplacement ellipsoids are drawn at 50% probability.



Figure 3. The molecular structure of [Re(p-NC₆H₄CH₃)Cl₂(ind-3-COO)(PPh₃)]²MeCN. Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

- [1] Yoshie Inomata, Madoka Ando, F. Scott Howell, J. Mol. Struct., 116 (2002) 201
- [2] B. Machura, A. Świetlicka, M. Wolff, R. Kruszynski, Polyhedron, 29 (2010) 2061
- [3] B. Machura, J. Miłek, J. Kusz, J. Nycz, D. Tabak, Polyhedron, 27 (2008) 1121
- [4] B. Machura, M. Wolff, I. Gryca, Inorg. Chim. Acta, 370 (2011) 7.
- [5] J.B. Arterburn, K.V. Rao, D.M. Goreham, M.V. Valenzuela, M.S. Holguin, K.A. Hall, K.C. Ott, J.C. Bryan, Organometallics, 19 (2000) 1789.
- [6] U.Wittern, J.Strahle, U.Abram, Z. Anorg. Allg. Chem., 621 (1995) 1338.
- [7] L. Wei, J. Zubieta, J.W. Babich, Inorg. Chem., 43 (2004) 6445.

NOVEL P-TOLYLIMIDO RHENIUM(V) COMPLEXES OF IMIDAZOLE-DERIVED LIGAND – SYNTHESIS, X-RAY STUDIES, SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION AND DFT CALCULATIONS

B. Machura, M. Wolff, I. Gryca

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St.,40-006 Katowice, Poland

Imidazole and its derivatives are an important class of heterocycle with N-donor atoms, which can be excellent organic ligands to generate various complexes upon ligation. The imidazole ring possesses two adjacent nucleophilic sites and its steric and electronic properties can be modified by the substituents of the heterocyclic ring. As a monodentate ligand it coordinates to the metal ion via the pyridine-type nitrogen. The other pyrrole-type nitrogen (N–H) is usually involved in hydrogen bond formation with available hydrogen acceptor and/or hydrogen donor sites. In many cases these hydrogen bonds dictate interesting molecular packing and arrangements in the solid state. On the other hand, the imidazolate anion can function as a bridge ligand through both nitrogens affording polynuclear complexes of intriguing structural diversities, properties and reactivities, not found for mononuclear complexes [1, 2]. Recently, high-valent imido complexes of Tc and Re have been proposed as potential radiopharmaceuticals as alternatives to oxo compounds. The complexes containing NR^{2-} ligand have this advantage over oxocomplexes that the incorporation of functional groups in the organic moiety R may facilitate the linking of the rhenium(V) imido complex to biologically relevant molecules. In addition, the incorporation of the Re=N-R core would allow the modification of the organic subtituent R to manipulate the biodistribution of the radiopharmaceutical [3].

Here we present synthesis and structural studies of the following p-tolylimido rhenium(V) complexes $% \left(V \right) = \left(V \right) \left(V$

 $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Cl}_2(\text{hmbzim})(\text{PPh}_3)]$ [·]CHCl₃(1),

 $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{Br}_2(\text{hmbzim})(\text{PPh}_3)](2)$ and

 $[Re(p-NC_6H_4CH_3)(hmbzim)_2(PPh_3)]ReO_4$ ·MeOH.

The $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)X_2(\text{hmbzim})(\text{PPh}_3)]$ (X=Cl, Br) complexes were prepared in good yield by ligand exchange reactions starting from the $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)X_3(\text{PPh}_3)_2]$ complexes and 2-hydroxymethylbenzimidazole (Hhmbzim) in molar ratio 1:1 in acetonitrile:

 $[\operatorname{Re}(p-\operatorname{NC}_6\operatorname{H}_4\operatorname{CH}_3)X_3(\operatorname{PPh}_3)_2] + \operatorname{Hhmbzim} \rightarrow [\operatorname{Re}(p-\operatorname{NC}_6\operatorname{H}_4\operatorname{CH}_3)X_2(\operatorname{hmbzim})(\operatorname{PPh}_3)] + \operatorname{PPh}_3 + \operatorname{HX} (X=\operatorname{Cl},\operatorname{Br})$

The imido compound $[Re(p-NC_6H_4CH_3)(hmbzim)_2(PPh_3)]ReO_4$ MeOH has been isolated from the reaction of $[Re(p-NC_6H_4CH_3)Cl_2(hpb)(PPh_3)]$ with Hhmbzim in methanol.

The complexes $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)\text{X}_2(\text{hmbzim})(\text{PPh}_3)]$ show octahedral geometry about the central rhenium atom defined by the p-methylphenylimido group, two halide

ions in *cis* geometry, the phosphorus atom of PPh₃ molecule and the bidentate N.O donor of the deprotonated 2-hydroxymethylbenzimidazole.

The oxygen atom of hmbzim⁻ ligand occupies *trans* position to the 4methylphenylimido ion and triphenylphosphine molecule with their π -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 π -donation from rhenium to triphenylphosphine molecule.

The Re(1)-N(2)-C(27) bond angle in structure 1, Re(1)-N(2)-C(27) and Re(2)-N(5)-C(60) bond angles in 2 and Re(1)-N(1)-C(35) bond angle in [Re(p- $NC_6H_4CH_3)(hmbzim)_2(PPh_3)]^+$ [177.5(9)° for 1, 174.8(10) and 173.9(10)° for 2, $172.8(4)^{\circ}$ for 3] agree with the linear coordination mode of the arylimido ligand. The Re–N_{imido} bond lengths of the complexes $[Re(p-NC_6H_4CH_3)X_2(hmbzim)(PPh_3)]$ and $[\text{Re}(p-\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)(\text{hmbzim})_2(\text{PPh}_3)]^+$ [1.751(10)Å for **1**, 1.734(11)Å and 1.722(11)Å for 2, 1.733(4)Å for 3] fall in the range typical of mononuclear complexes of rhenium(V) having $[Re=NR]^{3+}$ core, and confirm the presence of a triple bond Re=N [4]. The interatomic distance between the rhenium atom and the oxygen atom of hmbzim⁻ ligand for 1 and 2 is shorter than an ideal single Re–O bond length (ca. 2.04 Å) [5], furthermore the interatomic distance between the rhenium atom and the oxygen atom of hmbzim⁻ in *trans* position to the p-methylphenylimido anion for **3** is somewhat shorter than the Re-O bond in *trans* position to the benzimidazole, indicating small delocalization in the RN=Re–O moiety. The Re(1)—X(1) and Re(2)—Br(3) distances of 1 and 2 are affected by *trans* influence of triphenylphospnie.



cement ellipsoids are drawn at 50% probability.

Figure 1. The molecular structure of [Re(p- Figure 2. The molecular structure of [Re(p-NC₆H₄CH₃)X₂(hmbzim)(PPh₃)]CHCl₃. Displa- NC₆H₄CH₃)(hmbzim)₂(PPh₃)]ReO₄MeOH . Displacement ellipsoids are drawn at 50% probability.

- [1] M. Tadokoro, K. Nakasuji, Coord, Chem. Rev. 198 (2000) 205.
- [2] S. E. Castillo-Blum, N.Barba-Behrens, Coord. Chem. Rev, 196 (2000) 3.
- [3] B. Coutinho, D. Dawson, J. R. Dilworth, J. R. Miller, M. Rosser, C. M. Archer and J. D. Kelly, Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine, 4, eds. M. Nicolini, G. Bandoli and U. Mazzi, S.G. Editoriali, Padova, 1995, vol. 3.
- [4] U.Wittern, J.Strahle, U.Abram, Z. Anorg. Allg. Chem., 621 (1995) 1338.
- [5] S.R. Flechter, A.C. Skapski, J. Chem. Soc., Dalton, (1972) 1073.

STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF [Re(CO)₃(dpphen)Cl]₂[·]Me₂CO AND [Re(CO)₃(dpphen)Cl] COMPLEXES

Mariusz Wolff, Barbara Machura

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland

The title complex $[Re(CO)_3(dpphen)Cl]$ was prepared in high yield by the reaction of of $[Re(CO)_5Cl]$ with 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (dpphen) in toluene. The mixture was heated at reflux under an argon atmosphere for 6 h. Depending on crystallization conditions two kinds of crystals $[Re(CO)_3(dpphen)Cl]_2Me_2CO$ (1) and $[Re(CO)_3(dpphen)Cl]$ (2) were isolated and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction.

The compound **1** crystallizes in the orthorhombic space group $P2_12_12_1$ with two crystallographically independent molecules of $[Re(CO)_3(dpphen)Cl]$ and acetone molecule in the asymmetric unit. The complex **2** consists of discrete $[Re(CO)_3(dpphen)Cl]$ monomers and crystallizes in the monoclinic $P2_1/n$ space group. It is noteworthy that the X-ray structure of **2** exhibited some positional disorder between one CO group (C(3)O(3)) and the chloride (Cl(1)). Consequently, two different molecules possessing 53% and 47% occupancy were located and refined anisotropically. In the structure **1**, around solvent molecule exist some free solvent accessible voids, however, on the difference Fourier syntheses, there are no residual electron density in these region. Additionally this space is surrounded by electron rich groups, which may prevent the solvent from accessing this empty void.



Figure 1. The asymmetric units of 1 (a) and 2 (b).

The intra- and intermolecular interactions found in the examined structures are shown in the Table 1. Due to lack of classical hydrogen bonds donors, there are no strong and medium strength hydrogen bonds in the structure, however some short C— $H^{\bullet\bullet\bullet}O$ and C— $H^{\bullet\bullet\bullet}Cl$ contacts can be considered weak hydrogen bonds (Table 1).

B-37

These interactions link solvent and complex molecules of 1 to the three-dimensional network. In the same manner, complex molecules of 1 exhibit some short intra and intermolecular interactions.

D	Α	D—H [Å]	H••• A [Å]	D••• A [Å]	D—H••• A [°]
			1		
			1		
C10	Cl1#1		2.82	3.568(7)	137.8
C23	C12#2		2.78	3.627(9)	152.5
C26	O99	0.93	2.52	3.339(15)	146.9
C34	Cl2#3		2.75	3.541(8)	143.2
C47	O99#4		2.52	3.176(15)	128.2
			2		
C17	O3#2		2.61	3.125(13)	114.4
C18	O3#2	0.95	2.66	3.150(12)	112.8
C20	O3'#1		2.59	3.211(17)	122.9
C24	O2#3		2.65	3.367(6)	133.0
C17	Cl1'#2		3.10	3.647(7)	117.9

 Table 1. Short intra- and intermolecular contacts detected in structures 1 and 2.

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1: 1-x, $\frac{1}{2}$ +y, $\frac{3}{2}$ -z; #2: $\frac{1}{2}$ -x, 2-y, $-\frac{1}{2}$ +z; #3: $\frac{1}{2}$ +x, $\frac{3}{2}$ -y, 2-z; #4: $\frac{1}{2}$ +x, $\frac{2}{5}$ -y, 2-z for 1

#1: -1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; #2: -x, -y, -z; #3: 3/2-x, -1/2+y, 1/2-z for **2**

The X-ray diffraction results confirm the presence of the chemically robust fac-[Re(CO)₃]⁺ core and distorted octahedral geometry around metal center in the complexes 1 and 2. The perspective drawings of the asymmetric units of 1 and 2 are presented in Figures 1(a) and 1(b), respectively.

The compounds were also identified by IR, UV-Vis and ¹H NMR spectroscopy.

STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF [ReOBr(hmbzim)(PPh₃)₂]Br[·]MeCN[·]H₂O COMPLEX

Mariusz Wolff, Barbara Machura

Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., 40-006 Katowice, Poland

Here we present the crystal and molecular structure of the novel mononuclear oxorhenium(V) complex incorporating deprotonated 2-(hydroxymethyl)benzimidazolate anion (*hmbzim*⁻). The title complex of formula [ReOBr(hmbzim)(PPh₃)₂]BrMeCN⁺H₂O crystallizes in P-1 space group with a = 11.3587(4), b = 12.5482(4), c = 15.3751(4)Å, α = 100.088(2), β = 94.349(2), γ = 90.339(3) deg.



Figure 1. The supramolecular dimeric complex formed *via* N—H(pyrrole)•••O(water) and O–H(water)•••Br- hvdrogen bonds.

The molecular structure of the complex is presented in Figure 2. The pseudooctahedral of environment the rhenium center in $[\text{ReOBr}(\text{hmbzim})(\text{PPh}_3)_2]^+$ shows clear distortions induced by narrow bite angle of the chelating ligand and presence of multiple bonding oxo ligand. The oxo ligand, bromide ion and *hmbzim*⁻ ligand hold the equatorial positions, and the oxygen atom of *hmbzim*⁻ lies is *trans* related to the terminal oxo ion. The axial positions of the distorted octahedron are occupied by triphenylphosphine molecules. The compound was also identified by IR, UV-Vis and ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

The asymmetric unit consists of the cation $[\text{ReOBr}(\text{hmbzim})(\text{PPh}_3)_2]^+$, bromide ion and molecules of acetonitrile and water. The two complex cations, two water molecules and assembled two anion via are N–H(pyrrole)•••O(water) and **O**– H(water)•••Br hydrogen bonds to the supramolecular dimeric complex (Figure 1). These supramolecular units are interlinked by C—H•••Br short contacts and thus they are expanded to the ribbon extending along crystallographic [100] axis. Additionally, in the structure, C—H•••O and C—H•••Br intramolecular hydrogen bonds exist and they provide additional stabilization the complex cation.



Figure 2. The molecular structure of complex [ReOBr(hmbzim)(PPh₃)₂]Br MeCN H₂O.

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE OF NOVEL COPPER(II) COMPLEXES INCORPORATING THIOCYANATE ION

A. Świtlicka^{*}, B. Machura^{*}, R. Kruszyński^{**}

* Department of Crystallography, University of Silesia, 9 Szkolna St., Katowice ** Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Łódź University of Technology,116 Żeromski St., Łódź

It has been widely recognized that investigations on construction of coordination polymers are subject of widespread interest not only for their intriguing architectures and topologies, but also for their applications in areas of catalysis, separation, sorption, luminescence, biological chemistry *etc.* So far a variety of metal coordination frameworks with various topologies and properties have been synthesized and thoroughly studied over decades. However, rational control in the construction of polymeric networks remains a great challenge in crystal engineering and much more work is required to extend our knowledge of cooperative interactions between metal atoms and organic ligand moieties. It is well established that the coordination network assembly process can be affected by the choice of metal ions, counter anions, coexisting neutral ligands, temperature, pH, and solvents used for crystallization.

Actually, thiocyanate ion is a highly versatile ambidentate ligand that can coordinate to metals through either nitrogen or sulfur, or both, and it has been used to synthesize a large number of one-dimensional, two-dimensional or three dimensional coordination networks with interesting physical properties.[1,2]

Here, we present synthesis, magnetic properties and structural studies of three novel supramolecular coordination networks based on the thiocyanate ions [Cu(ambzim) $(SCN)_2]_n$, [Cu(4-apy)₂(SCN)₂]_n and [Cu(pzH)₂(SCN)₂]_n, where ambzim, 4-apy and pzH stand for 2-(aminomethyl)benzimidazole, 4-amonopyridine and pyrazole, respectively.

The first structure consists of neutral *cis*-[Cu(ambzim)(SCN)₂] molecules linked by a single end-to-end thiocyanate group to an infinite one-dimensional zig-zag chain propagated along the [001] direction. Each copper center is penta-coordinated by two N atoms from the bidentate amine (ambzim), two N atoms of NCS⁻ group, and the S atom from the bridging thiocyanate ligand. The coordination polyhedron may be described as axially elongated square pyramid ($\tau = 0.125$) with the equatorial plane being filled with nitrogen atoms and the apical position occupied by sulfur atom from the bridging thiocyanate group.

The second complex crystallizes in the orthorhombic space group Pna2₁ with an asymmetric unit consisting of neutral $[Cu(4-apy)_2(SCN)_2]$ molecules. The *trans*- $[Cu(4-apy)_2(SCN)_2]$ molecules are linked by a single end-to-end thiocyanate group to an infinite one-dimensional rectangular chain propagated along the [001] direction. Similar to above discussed structure each copper center of $[Cu(4-apy)_2(SCN)_2]_n$ display an axially elongated square pyramid ($\tau = 0.108$) with the equatorial plane being filled with nitrogen atoms.

The last complex crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$. Each copper centre has a slightly distorted tetragonal bipyramid geometry. The Cu(II) ion lies on an inversion center and it is coordinated, by two pyrazole molecules, two nitrogen atoms of thiocyanate ions, and two sulfur atoms of next two thiocyanate ions.

Literature

[1] A. M. Beatty, Coord. Chem. Rev. 246 (2003) 131

[2] P. Talukder, A. Datta, S. Mitra, G. Rosair, M.S. El Fallah, J. Ribas, Dalton Trans., (2004) 4161

SYNTHESIS, X-RAY STUDIES OF HETEROBIMETALLIC CU(II)-HG(II) POLYNUCLEAR COMPLEXES CONTAINING Hg(SCN)4²⁻

A. Świtlicka^{*}, B. Machura^{*}, R. Kruszyński^{**}

* Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., Katowice
** Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Łódź University of Technology, 116 Żeromski St., Łódź

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].

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.

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 [9]. To build multidimensional heteropolynuclear structures we selected the tetrahedral anion $[Hg(SCN)_4^{2-}]$ and cationic copper(II) complexes with pyrazole as building units [2].

Here, we presents synthesis and structural studies of three novel heterobimetallic polymers with $Hg(SCN)_4^{2^-}$ as a linker. The compounds have been obtained in high yield and purity in the reaction aqueous solution of $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$ with metanolic solution of CuCl₂ containing N-N ligands: pyrazole and indazole, respectively. The obtained compounds $[Cu(pzH)_2Hg(SCN)_4]_n$, $[Cu(pzH)(\mu-SCN)(Hg(SCN)_2]_n$ and $[Cu(Hind)_2Hg(SCN)_4]_n$ form supramolecular framework structures.

The compounds $[Cu(pzH)_2Hg(SCN)_4]_n$, $[Cu(pzH)(\mu-SCN)(Hg(SCN)_2]_n$ were obtained in one-step reaction. The first one $[Cu(pzH)_2Hg(SCN)_4]_n$ creates two dimensional net extending along crystallographic (001) plane, while the complex $[Cu(pzH)(\mu-SCN)(Hg(SCN)_2]_n$ form one dimensional coordination polymer. The third complex $[Cu(Hind)_2Hg(SCN)_4]_n$ also creates one dimensional structure, but it consists two crystallographically independent polymeric chains. Those chains are running in relation to each other at right angle. The chain A extends along crystallographic direction [010], when the chain B is running along the crystallographic direction [100].

Literature

[1] A.Y. Robin, K.M. Fromm, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 2127

[2] S.A Barnett, N. R. Champness, Coord. Chem. Rev. 246 (2003) 145

A NEW THREE-DIMENSIONAL MANGANESE(II)–AZIDE POLYMER SYNTHESIS, STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF [Mn(μ_{1,1}-N₃)₂(μ_{1,3}-N₃)₂(μ-dppz)]_n

J. Palion^{*}, B. Machura^{*}, A. Świtlicka^{*}, R. Kruszyński^{**}, J. Mroziński^{***}

 Department of Crystallography, Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna St., Katowice
 **Department of X-ray Crystallography and Crystal Chemistry, Łódź University of Technology, 116 Żeromskiego St., Łódź
 *** Faculty of Chemistry, Wrocław University, F. Joliot-Curie 14 St., 50-383 Wrocław

The design of molecule-based magnetic materials has been of considerable interest in recent years. In this context, azido bridged complexes have received intense attention. N_3^- anion is able to join transition metal ions by different bridging modes, viz. $\mu_{1,1}$ -N₃ (single EO), di- $\mu_{1,1}$ -N₃ (double EO), $\mu_{1,3}$ -N₃ (single EE), di- $\mu_{1,3}$ -N₃ (double end-to-end) and more rare $\mu_{1,1,1}$ -N₃, $\mu_{1,1,3}$ -N₃, $\mu_{1,1,1,1}$ -N₃, $\mu_{1,1,3,3}$ -N₃ and $\mu_{1,1,1,3,3,3}$ -N₃, and generate one-, two-, or three-dimensional species with specific topologies and magnetic properties. It has been widely reported that the EO bridging mode mediates ferromagnetic coupling, while the EE does antiferromagnetic coupling, but an increasing number of exceptions were also observed recently. Furthermore, EE and EO bridging modes may simultaneously exist in the same species, leading to different topologies and materials with unprecedented, magnetic behavior.

Up to now, a large number of low-dimensional coordination polymers with 1D or 2D metal-azido networks have been reported, some of which exhibit long-range ordering behaviors such as ferromagnetism, metamagnetism, and weak ferromagnetism. In contrast, the design of 3D metal-azido networks is relatively poorly developed. Construction of these networks often requires incorporation of a second bridging ligand into the metal-azido systems. [1]

Chemistry of the manganese(II)–azido bridged system, attracting attention of magnetochemists due to greater local spin value, affords only a few high-dimensional azido-networks. Three of them incorporate only azido bridges $([Mn(N_3)_2(py)_2], Cs[Mn(N_3)_3]$ and $(NMe_4)[Mn(N_3)_3]$, whereas the others e.g. $[Mn(N_3)_2(pym)]_n$, $[Mn(N_3)_2(pyz)]_n$ are built from the strategy of mixing aromatic polydentate N-donors with bridging azido lignads. It is interesting to note that this strategy failed to yield 3D networks for pyrazine and the flexible 4,4'-bipyridylethane or 4,4'-bipyridylpropane bridge, for which only 2D or 1D structures were obtained. [2]

Here, we present the structural characterization and magnetic properties of a new hybrid manganese(II) inorganic–organic 3D compound constructed with this strategy. The crystals $[Mn(\mu_{1,1}-N_3)_2(\mu_{1,3}-N_3)_2(\mu-dppz)]_n$ were obtained by slow evaporation of the methanol-acetonitrile solution containing 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (dppz), MnCl₂ and NaN₃ in a 1:1:2 molar ratio. It consists of dinuclear units doubly bridged by end-on (EO) azido bridges, linked further by means of end-to-end (EE) single azido bridges and dppz ligands. Each Mn(II) atom achieves the octahedral coordination binding one dppz and four azido ligands.

Literature

[1] Escuer A., Vicente R., Maunter F. A., Goher M. A. S., Abu-Youssef M. A.M. Chem. Comm. 2002 64

[2] Manson J. L., Arif A.T., Miller J. S. Chem. Commun. 1999 1479

WPŁYW ODDZIAŁYWAŃ GRUPY NITROWEJ NA STRUKTURĘ I WŁAŚCIWOŚCI KRYSZTAŁÓW

Grażyna M. Wójcik

Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej, Politechnika Wrocławska, 50-370 Wrocław

Wpływ oddziaływań grupy nitrowej na strukturę krystaliczną i właściwości organicznego ciała stałego wynika z dwu czynników: dużej elektrycznej polaryzowalności grupy nitrowej oraz dynamiki tej grupy w ciele stałym, polegającej na drganiach torsyjnych o dużej amplitudzie. Duża polaryzowalność grupy nitrowej sprawia, że angażuje się ona w klasyczne wiązania wodorowe do hydroksylowych lub aminowych grup funkcyjnych, lub w wiązania halogenowe, a także prawie zawsze tworzy nieklasyczne wiązania wodorowe do aromatycznej grupy CH. Występują także, stosunkowo częste, choć rzadko opisywane w literaturze, międzycząsteczkowe oddziaływania między dwiema grupami nitrowymi i, jak wynika z obliczeń teoretycznych [1], są to oddziaływania głównie dyspersyjne.

Oddziaływania dominujące powodują charakterystyczne upakowania cząsteczek w kryształach: łańcuchy wiązań wodorowych poprzez cząsteczki w kryształach nitrofenoli i nitroanilin, upakowania typu "stacking" (z oddziaływaniami typu $\pi...\pi$) lub " herringbone" oraz dimery molekularne poprzez podwójne wiązanie wodorowe między grupami karboksylowymi w kryształach kwasów nitrobenzoesowych. Motywy wymienione mogą występować równocześnie [2].

Termicznie aktywowane drgania torsyjne grupy nitrowej, których amplitudy silnie zależą od temperatury, często prowadzą do przemian polimorficznych w temperaturach powyżej pokojowej. Dotyczy to kryształów wyżej topiących się z powodu wiązania wodorowego lub halogenowego angażującego cząsteczki kryształu. W dwu formach polimorficzych krystalizują: 1,4-chloronitrobenzen, 1,2nitrobenzaldehyd, 1,3-nitrofenol, 1,4-nitrofenol, kwas 1,4-nitrobezoesowy. W trzech formach polimorficznych występuje 1,2-nitroanilina i kwas 1,3-nitrobenzoesowy. Sygnalizowano możliwy polimorfizm w 1,3-nitroanilinie i 1,2-nitrofenolu [2].

Polimorfizm ten jest podobny w wszystkich wymienionych kryształach. Odmiany polimorficzne często krystalizują równolegle jako tzw. współistniejace polimorfy, czyli tylko jedna forma jest termodynamicznie stabilna. Enancjotropowa przemiana fazowa zachodzi powyżej temperatury pokojowej i jest napędzana rosnącymi amplitudami drgania torsyjnego grupy nitrowej. Forma wysokotemperaturowa wykazuje mniejszą gęstość, a także inne otoczenie grupy nitrowej.

Z drugiej strony duże amplitudy drgań torsyjnych grup nitrowych mają wpływ na własności materiałowe. Powodują silną anizotropię rozszerzalności termicznej tych kryształów, a także wnoszą dominujący udział wibracyjny do hiperpolaryzowalności molekularnej, która jest powodem nieliniowych własności optycznych kryształów niecentrosymetrycznych [3].

- [1] C. J. Eckhardt, A. Gavezzotti, .J. Phys. Chem. B, 111 (2007) 3430.
- [2] I. Mossakowska, G. M. Wójcik, J. Mol. Struct., 967 (2010) 119.
- [3] R. Zaleśny, G. M. Wójcik, I. Mossakowska, W. Bartkowiak, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, J. Mol. Struct.(THEOCHEM), 907 (2009) 46.

3-AMINO-5-(DIHYDROXYPHOSPHORYL)BENZOIC ACID AND 3-(DIHYDROXYPHOSPHORYL)-5-NITROBENZOIC ACID – NOVEL, RIGID, MULTIFUNCTIONAL BUILDING BLOCKS FOR METAL PHOSPHONATE SYNTHESIS

P. Garczarek^a, J. Zoń^{*a}, J. Janczak^b

 ^a Department of Medicinal Chemistry and Microbiology, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland; e-mail: jerzy.zon@pwr.wroc.pl; fax: 4871 3284064
 ^b Institute of Low Temperatures and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., P.O.Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Metal phosphonates are a new class of hybrid organic-inorganic materials and have attracted much attention from research groups around the world. Althought they are not as popular as crboxylates they also poses interesting properties and possible applications. Most of the already obtained MP have pillared-layered framework [1]. A disadvantage of this is lack of porosity. Therefore metal-phosphonate materials with open frameworks are desired. Shimizu et al. pointed out two approaches that can lead to synthesis of such materials[2]. One of them is use of non-linear ligands and the other is connected to multifunctional ones bearing other binding groups such as carboxylic.

Having that concept in mind and in continuation of our previous work [3-6] on phosphonic acids as ligands for metal phosphonate synthesis we synthesized 3-amino-5-(dihydroxyphosphoryl)benzoi acid (1) and 3-(dihydroxyphosphoryl)-5-nitrobenzoic acid (2).



Both of these compounds are derivatives of 3-carboxybenzenephosphonic acid. Variety of functional groups present in molecules of 1 and 2 is supposed to give them ability to form coordination and covalent bonds with a wide range of metal ions as well as provide additional functional groups for further postsynthetic modification of coordination polymer.

1 and 2 were obtained as a result of a multistep synthesis and were characterized by means of ¹H, ¹³C and ³¹P NMR spectroscopy as well as IR spectroscopy. For 1 single crystals suitable for X-ray measurements were obtained and crystal structure has been solved. 1 crystallizes in space group P-1 of monoclinic crystal system. It forms a three dimensional supramolecular network.

- [1] A. Vioux, J. Le Bideau, P. H. Mutin, D. Leclercq, Top Curr. Chem., 2004, 232, 145;
- [2] G. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, J. M. Taylor, *Chem, Soc. Rev.*, 2009, 38, 1430;
- [3] D. Kong, J. Yao, A. Clearfield and J. Zoń, Cryst. Growth Des., 2008, 8, 2892-2898;
- [4] S. Konar, J. Zoń, A. V. Prosvirin, K. R. Dunbar and A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 5229-5236;
- [5] A.Subbiah, D. Pyle, A. Rowland, J. Huang, R. A. Narayanan, P. Thiyagarajan, J. Zoń and A. Clearfield, JACS, 2005, 127, 10826-10827;
- [6] H. Perry, J. Zoń, J. Law, A. Clearfield, J. Sol. St. Chem., 2010, 183, 1165.

B-44

HIGH PRESSURE STUDY OF (±)-TRANS-1,2-DIAMINOCYCLOHEXANE

Weizhao Cai and Andrzej Katrusiak

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

Wallach's rule states that the density of racemic crystals tend to be higher than their chiral counterparts [1]. In our study, (\pm) -*trans*-1,2-diaminocyclohexane, (\pm) -DACH, has been isothermally frozen *in situ* in a modified Merrill-Bassett diamond-anvil cell (DAC). Pressure naturally increases the density, and we intended to investigate if it is capable of altering the mode of crystallization, from isobaric enantioselective one at 0.1 MPa (low density) to the racemate formation at high pressure (high density).

The isothermal and isochoric crystallizations of (\pm) -DACH, yield enantiomeric conglomerates of orthorhombic symmetry, space group $P2_12_12$, the same as obtained by isobaric crystallization at low temperature 110 [2] and 220 K /0.1 MPa [3]. Despite the compression to 73% of ambient pressure volume, no racemic compound of DACH was formed. This contradicts for this compound the possibility of reverse causality between density and preferred enantiomorphic/racemic crystallization. The crystal structures have been determined at 0.36, 0.52, 0.65, 1.19 and 2.04 GPa at 296 K by single-crystal X-ray diffraction (Figure 1). It has been established that the molecular arrangement in the DACH crystal is governed by the Kitaigorodskii's close packing rule [4] analogues to that favoring the enantiomeric-conglomerate crystallization in low pressure. It appears that in such structures where close packing governs the molecules aggregation, pressure is inefficient in altering the course of crystallization. The shortest intermolecular contacts at high pressure, weak NH…N bonds, become elongated comparared to the ambient pressure structure at 110 and 220 K.



Figure 1 The (*S*,*S*)-DACH structure at 0.36 GPa/296 K viewed along [001]. The shortest NH····N contacts are indicated as red dotted lines.

This study was supported by the Foundation for Polish Science, project TEAM 2009-4/6.

Literature

- [1] O. Wallach, Liebigs Ann. Chem., 1895, 286, 90.
- [2] R. G. Kostyanovsky, F. A. Lakhvich, P. M. Philipchenko, D. A. Lenev, V. Y. Torbeev and K. A. Lyssenko, *Mendeleev Commun.*, 2002, **12**, 147.
- [3] S. Hanessian, A. Gomtsyan, M. Simard and S. Roelens, J. Am. Chem. Soc., 1994, 116, 4495.
- [4] A. I. Kitaigorodskii, Molecular Crystals and Molecules, Academic Press, New York, 1973.

HIGH-PRESSURE ENANTIOMORPHIC CRYSTALLIZATION OF (±)2-BUTANOL AND (±)2,3-BUTANEDIOL

Marcin Podsiadło, Ewa Patyk, Andrzej Katrusiak

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

The interdependence between enantiomorphic and racemic forms of chiral compounds and their volumes is described by Wallach's rule[1]. Although fulfilled for most enantiomorph-racemate counterparts, numerous exceptions from this rule were also reported[2]. In our study we investigate the cause of crystallization and crystal volume for (\pm)2-butanol (m.p. -115 C) and (\pm)2,3-butanediol (m.p. 25 C).

High-pressure isochoric crystallization of these compounds were carried over in diamond anvil cell (DAC)[3]. Crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction at 2.14 and 2.33 GPa for 2-butanol and at 0.43 and 0.63 GPa for 2,3-butanediol. In both cases of high-pressure crystallization of the racemates enantiomorphic crystals of orthorhombic symmetry, space-group $P2_12_12_1$ were yelded.

The crystal structures of both 2-butanol and 2,3-butanediol are built of sheets of the molecules connected by hydrogen bonds. Owing to the directional character of hydrogen bonds, the O-C bonds of the molecules are tilted with respect to the O-O directions. Structures of 2-butanol and 2,3-butanediol exhibit some degree of isostructurality also reflected in their unit-cell dimensions.

Even though compression of both compounds resulted in a considerable volume reduction and density increase no racemic crystals were formed and only enantiomorphic conglomerates have been obtained, similarly as at ambient pressure.

This study was supported by the Foundation for Polish Science; project TEAM 2009-4/6.



- [1] Wallach, O. (1895). Liebigs Ann. Chem. 286, 90-143
- [2] Brock, C. P., Schweitzer, W. B. & Dunitz, J. D. (1991). J. Am. Chem. Soc. 133, 9811-9820
- [3] Merrill, L. & Bassett, W. A. (1974). Rev. Sci. Instrum. 45, 290-294

HIGH PRESSURE STRUCTURES OF 1.4-DIAZOBICYCLO[2.2.2]OCTANE PERCHLORATE

Michalina Anioła, Anna Olejniczak, Andrzej Katrusiak

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

1.4-diazobicyclo[2.2.2]octane perchlorate (dabcoHClO₄) belong to the group of NH⁺...N hydrogen bonded crystals, where the NH+...N bonds on perpendicular to the spontaneous polarization[1]. Dabco perchlorate has ferroelectric properties in the ambient pressure. In the high pressure and low temperature dabco perchlorate transforms into another phases. Above 377K this compound has paraelectric properties [2,3].

The ambient pressure structure of dabco HClO₄ orthorhombic space group $Pm2_1n$, is stable up to 0.4GPa (phase II). Between 1.0GPa and 1.5GPa another high pressure orthorhombic space group $Pc2_1n$ is formed (phase III). At 1.8GPa a new orthorhombic phase, space group $Pca2_1$ is formed (phase VI) [4]. Above 1.8GPa dabco perchlorate creates co-crystals with methanol in the monoclinic space group $P2_1/c$ (phase VII). DabcoHClO₄ crystallites as a solvate with two methanol molecules dabco HClO₄ * 2CH₃OH.

In all structures of dabco HClO_4 hydrogen bonds NH+...N link cations of dabcoH⁺ into chains. In the phase II chain of dabcoH⁺ is along [001] and the neighbouring cations have the same orientation. In turn the chains along [100] in phase VI are non-linear and it contains two alternate equivalent cations. In both phases II and VII of dabcoHClO₄ the ClO₄⁻ anions form contacts with hydrogen atoms by ethylene's bridges and in phase VII NH+...O contacts also appear, which are weaker than NH+...N bonds.

- Katrusiak A.; Szafrański M.: Ferroelectricity in NH...N hydrogen bonded crystals, phys. Rev. Lett. 82 (1999) 576-579
- [2] Katrusiak A.: Proton dynamics in NH+^{...}N hydrogen bond in paraelectric structure of 1,4 diazobicyclo[2.2.2]octane perchlorate, Journal of molecular structure, **552** (2000), 159-164.
- [3] Budzianowski, A. Konformacyjne przemiany fazowe kryształów. Praca doktorska, Zakład Chemii Materiałów, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 2006.
- [4] Dera, P. Rentgenograficzne badania odkształceń cząsteczek chemicznych w warunkach wysokich ciśnień. Praca doktorska, Zakład Krystalografii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, 1999.

BADANIE WPŁYWU WICYNALNYCH GRUP TRITYLOWYCH NA STRUKTURĘ ALIFATYCZNYCH ZWIĄZKÓW PIERŚCIENIOWYCH

Wioletta Bendzińska, Angelika Losik, Agnieszka Plutecka, Urszula Rychlewska

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

Zbadano struktury krystaliczne wicynalnych, chiralnych ditritylowych eterów i amin pochodnych cykloheksanu, cyklopentanu i tetrahydrofuranu. Badania podjęto w celu określenia wzajemnej orientacji (aksjalna lub ekwatorialna) podstawników tritylowych i ich konformacji oraz wpływu tych podstawników na konformację alifatycznego rdzenia cząsteczki. Analizę rentgenograficzną przeprowadzono zarówno dla kryształów chiralnych jak i racemicznych. Są to pierwsze doniesienia strukturalne dotyczące grup tritylowych w pozycji 1,2.



Potwierdzono diaksjalną orientację grup tritylowych w cząsteczce 1,2-bis(trityloksy)cykloheksanu i diekwatorialną w pozostałych cząsteczkach. Określono również czynniki stabilizujące strukturę cząsteczek i kryształów. Stwierdzono, że w kryształach dominują oddziaływania dyspersyjne. Ich udział szacuje się na ok. 70% wszystkich oddziaływań. Spośród możliwych oddziaływań z udziałem elektronów π grup tritylowych (π ... π , C-H_(alkil)... π , C-H_(aryl)... π) główną rolę odgrywają oddziaływania C-H_(aryl)... π . Związki zostały zsyntezowane w Zakładzie Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM (dr J.Grajewski).



Rys. 1. Ilustracja oddziaływań typu C–H…π. Na powierzchni Hirshfelda zaznaczono obszary występowania tego typu oddziaływań.

B-48

NH…N HYDROGEN BONDS COMPRESSION IN PYRAZOLE

Magdalena Sikora, Andrzej Katrusiak

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

The high-pressure study on structure of pyrazole continues our search for polar, ferroelectric and relaxor materials with NH····N hydrogen bonds. Ferroelectric properties were found for NH⁺···N bonded 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane (dabco) monosalts: dabcoHBF₄, dabcoHClO₄ and dabcoReO₄ [1,2] and relaxor properties in dabco HBF4₄, dabcoHI and dabcoHBr [3].

X-Ray diffraction determinations have been performed on single-crystal samples crystallized at ambient pressure and samples in situ grown in the diamond-anvil cell by isochoric crystallization.

The compound crystallizes with orthorhombic symmetry, space group $P2_1$ cn [4]. The ambient-pressure phase is compressed monotonically to 2.6 GPa; where the crystal volume is reduced by 18%. The main structural effect is the compression of intermolecular contacts. The N···N distances in the hydrogen bonds charge from 2.9099(17) Å at 0.1 MPa, to 2.8312(43) Å at 2.6 GPa.



- [1] Szafrański M., Katrusiak A., (2000), Thermodynamic behaviour of bistable NH⁺…N hydrogen bonds in monosalts of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, <u>Chem. Phys. Lett.</u>, *318*, 427-432
- [2] Szafrański M., Katrusiak A., McIntyre G.J. (2002), Ferroelectric Order of Parallel Bistable Hydrogen Bonds, <u>Phys. Rev. Lett.</u>, 89, 21.
- [3] Szafrański M. (2010), Proton Disorder in NH…N Bonded [dabcoH]⁺I⁻ Relaxor: New Insights into H-Disordering in a One-Dimensional H₂O Ice Analogue, <u>Cryst. Growth Des.</u>, *10*, 4334-4338
- [4] Ehrlich H.W.W. (1960), The Crystal and Molecular Structure of Pyrazole, Acta Cryst., 13, 946-952

SYNTEZA I STRUKTURA OKSYMÓW 5-ACYLO-3-(2-ETOKSYFENYLO)-1,2,4-TRIAZYNY

Zbigniew Karczmarzyk, Mariusz Mojzych, Waldemar Wysocki

Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

Reakcja 1,2,4-triazyn z anionami nitroalkanów stanowi użyteczną metodę syntezy oksymów 5-formylo- i 5-acylo-1,2,4-triazyny [1], które znalazły szerokie zastosowanie w syntezie organicznej jako użyteczne syntony do otrzymywania alkoholi triazynowych [2], 2-acylopirydyn [3], pirazolo[4,3-e][1,2,4]triazyn [4] oraz 3-acylo-5,6,7,8-tetrahydroizochinolin [5] stanowiących wartościowe prekursory w syntezie semperwiryny i jej analogów. Wcześniejsze badania nad strukturą oksymów triazynowych były prowadzone w oparciu o metody spektroskopowe.



W komunikacie przedstawiamy syntezę oksymów 5-acylo-3-(2-etoksyfenylo)-1,2,4-triazyny (1)-(3) oraz strukturę krystaliczną i molekularną oksymu (1). Oksymy te znalazły zastosowanie w syntezie nowych analogów sildenafilu.

Dane krystalograficzne (1): $C_{13}H_{14}N_4O_2$, $M_r = 258.28$, układ jednoskośny, $P2_1/c$, a = 10.281(2), b = 16.098(3), c = 7.914(2) Å, $\beta = 100.38(3)^\circ$, V = 1288.3(5) Å³, Z = 4, $D_x = 1.332$ gcm⁻³, $\mu = 0.094$ mm⁻¹, MoK α , $\lambda = 0.71073$ Å, T = 293 K, R = 0.059 dla 3783 refleksów.

- [1] A. Rykowski, M. Mąkosza, Tetrahedron Lett., 25, 4795 (1984).
- [2] A. Rykowski, T. Lipińska, E. Guzik, M. Adamiuk, E. Olender, Polish J. Chem., 71, 69 (1997).
- [3] A. Rykowski, E. Olender, D. Branowska, H. C. van der Plas, Org. Preparation and Procedures Int., 33, 501 (2001).
- [4] M. Mojzych, A. Rykowski, *Heterocycles*, 63, 1829 (2004).
- [5] T. Lipińska, *Tetrahedron*, **62**, 5736 (2006).

POLIMORFIZM I IZOSTRUKTURALNOŚĆ W HALOGENKACH 2-MERKAPTOPIRYMIDYNY

Anita M. Owczarzak¹, Maciej Kubicki¹, Sotiris K. Hadjikakou²

¹Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań ²Department of Chemistry, University of Ioannina, 45110, Ioannina, Greece

Pochodne pirymidyny są związkami ważnymi, miedzy innymi ze względu ja ich obecność w kwasach nukleinowych. 2-merkaptopirymidyna (PMT), jest odpowiedzialna za inhibicję syntezy tRNA u drożdzy [1-3]. Ponadto można ją stosować jako selektywny ligand w oznaczaniu licznych kationów między innymi Pb²⁺[4].

W otrzymanych solach protonowanych cząsteczk PMT: chlorku (1), bromku (2a,2b) oraz jodku (3), występuje zjawisko polimorfizmu oraz izostrukturalności. Bromek PMT krystalizuje w dwóch odmianach krystalograficznych 2a, 2b, przy czym forma 2a występująca w układzie Pca21 wykazuje upakowane zbliżone do chlorku PMT(Cmcm). Natomiast forma 2b krystalizująca w grupie przestrzennej Pbca jest izostrukturalna z jodkiem PMT (I_i=99,32%).



W badanych halogenkach 2-merkaptopyrymidyny, wystepuje dość szerokie spektrum odziaływań międzycząsteczkowych. Otrzymane związki reprezentują podobny schemat oddziaływań w jakie zaangażowany jest anion. Zdecydowaną różnicą jest natomiast geometria tych kontaktów. We wszystkich strukturach występuje średniej mocy wiązanie wodorowe NH···X⁻, słabsze CH···X⁻ oraz dyskusyjne oddziaływanie anionu z elektronami protonowanego pierścienia aromatycznego.

Analizując zmiany w upakowaniu w strukturach wymienionych związków oraz uwzględniając rozmiaru anionu można wnioskować o hierarchii oddziaływań w tego typu związkach.

- [1] Sotiris K. Hadjikakou, Mavroudis A. Demertzis, Maciej Kubicki, Dimitra Kovala-Demertzi. Applied Organometallic Chemistry, 2000: 727-734.
- [2] Carbon JA, David H, Studier MH. Science 1968; 161:1146;
- [3] Lipsett MN. Biochem. Biophys. Res. Commun. 1965; 20: 224
- [4] Ghaedi, M., Chemia Analityczna., 51(2006) 593-602

STRUKTURA KRYSTALICZNA 6-CHLOROPIRYDYNO-2-KARBALDEHYDU

Marta Otreba, Miłosz Siczek, Tadeusz Lis

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

Przedstawiony 6-chloropirydyno-2-karbaldehyd o wzorze C₆H₄ClNO otrzymano jako półprodukt do syntezy 1,2-diketonu [1]. Związek krystalizuje w układzie rombowym w typie grup przestrzennych Pna2₁. Parametry komórki elementarnej: a = 13.554(7), b = 11.842(6), c = 3.795(3) Å, V = 609.1(7) Å³, Z = 4, T = 100(2) K.

W części asymetrycznej komórki elementarnej znajduje się jedna cząsteczka aldehydu. Tworzy ona z sąsiednimi cząsteczkami trzy rodzaje wiązań wodorowych. Dwa z nich typu C-H^{...}O występują między grupami aldehydowymi, łącząc cząsteczki w łańcuchy biegnące wzdłuż osi *c*. Między pierścieniami aromatycznymi w łańcuchu występują oddziaływania stakingowe. Wiązanie wodorowe typu C-H^{...}N tworzy również atom azotu pierścienia pirydynowego.

W strukturze krystalicznej występują oddziaływania halogenowe Cl^{...}Cl, dla których odległość między atomami chloru wynosi 3.474(1) Å. Kąty C-Cl^{...}Clⁱ, Cⁱ-Cl^{i...}Cl (i = 1-x,2-y,-0.5+z) wynoszą odpowiednio 160.20(6)° i 133.22(5)°. Podobne słabe oddziaływanie halogenowe zostały scharakteryzowane przez Saha i innych [2], którzy zdefiniowali trzy rożne typy oddziaływań Cl^{...}Cl w strukturze krystalicznej zależne od wartości kątów C-Cl^{...}Cl i obecności elementów symetrii. W przedstawianej strukturze wielkości kątów są najbliższe geometrii typu L (obecność osi śrubowej, idealne wartości kątów C-Cl...Cl wynoszą 180° i 90°).

Oddziaływania Cl[…]Cl łączą cząsteczki tworząc motyw harmonijki biegnący wzdłuż osi śrubowej.



Struktura 6-chloropirydyno-2-karbaldehydu.

- [1] F.R. Heirtzler, M. Neuburger, M. Zehnder, E.C. Constable., Liebigs Ann./Recueil, (1997), 297-301
- [2] B.K. Saha, A. Nagina, J.F. Nicoud, Crystal Growth & Design, 6 (2006) 6

POPULARNE LEKI UŻYWANE JAKO ŚRODKI WCZESNOPORONNE. ZASTOSOWANIE DYFRAKTOMETRII PROSZKOWEJ I SPEKTROMETRII MAS W BADANIACH KRYMINALISTYCZNYCH

Piotr Baran¹, Agata Błażewicz¹, Jan Maurin^{1,2}, <u>Adam Mazurek¹</u>

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

Dość znaczną grupę opinii kryminalistycznych sporządzanych w Narodowym Instytucie Leków stanowią opinie na temat badania i identyfikacji tabletek stosowanych przez kobiety jako preparaty poronne.

Ustawa z dnia 7 stycznia 1993 r. o planowaniu rodziny, ochronie płodu ludzkiego i warunkach dopuszczalności przerywania ciąży znacznie ograniczyła legalną możliwość przerywania ciąży. Powstało rozbudowane podziemie aborcyjne, w którym znaczną rolę odgrywa również stosowanie produktów leczniczych dopuszczonych do obrotu, jak i sprowadzanych nielegalnie z zagranicy.

Na szeroką skalę wykorzystuje się preparaty, których substancją czynną jest mizoprostol. Zawierają go dostępne w aptekach preparaty "Cytotec" i "Arthrotec". Pierwszy stosowany jest w leczeniu i profilaktyce choroby wrzodowej żołądka i dwunastnicy, drugi zaś zawierający obok mizoprostolu diklofenak, wykorzystuje się w leczeniu chorób, zwyrodnieniowych stawów. U kobiet, mizoprostol, po wchłonięciu z przewodu pokarmowego, prowadzi do silnych skurczy macicy, co może prowadzić do poronienia. Mogą jednak prowadzić do wrodzonych wad u płodu. Potencjalne klientki sięgają też po tańsze produkty zawierające mizoprostol dostępne w Internecie. Są to produkty produkowane w krajach wschodnich, np. w Indiach.

W Narodowym Instytucie Leków badania tabletek stosowanych przez kobiety jako preparaty poronne przeprowadza się metodami **HPLC-MS/MS i XRPD**. Do badana przysyłane są najczęściej tabletki lub ich pozostałości.

Do sporządzenia jednej z tegorocznych opinii jako materiał dowodowy otrzymano kapsułkę z różowym granulatem. Z przeprowadzonych badań wynikało, że wypełnienie kapsułek składa się z substancji czynnej: omeprazolu oraz cytrynianu trietylu, a w masie granulek obecny jest cukier - sacharoza. Nie zidentyfikowano takiej kapsułki wśród leków dopuszczonych do obrotu Polsce.

Kolejny przykład opinii dotyczył ustalenia, czy w nadesłanych siedmiu tabletkach obecny jest mizoprostol i czy mogą one wywołać poronienie. W badaniach stwierdzono, że sześć tabletek złożonych jest z czystej, uwodnionej laktozy, zaś siódma w masie tabletkowej zawiera uwodnioną laktozę, zaś jej substancję czynną stanowi prednizon - "Encorton". W opinii Instytutu pojedyncza tabletka Encortonu nie może wywołać poronienia. Jeżeli lek był stosowany w czasie ciąży należy po porodzie monitorować objawy niewydolności nadnerczy u noworodka.

Wykorzystywanie tabletek innego lub nieznanego przeznaczenia w celach poronnych bez lekarskiego nadzoru wiąże się z poważnym narażeniem zdrowia, a nawet życia osób je stosujących.

TRANSFORMATIONS OF NH···N HYDROGEN BONDS IN HIGH-PRESSURE IMIDAZOLE PHASES

Damian Paliwoda, Kamil F. Dziubek, Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Grunwaldzka 6 Str., 60-780 Poznań, Poland

High-pressure diffraction experiments provide a new insight into the phase transformations of biological substances, such as amino acids, proteins, or simple organic compounds. Although most of their structures are well-known at atmospheric conditions, at high pressure their new functional properties can be viewed differently. Weak interactions, molecular structure and the structure-property relations are the major focus of our research.

Due to the unique properties and potential applications in material sciences, we have focused our attention on organic systems containing NH···N hydrogen-bonded networks. One of the simplest organic compounds with two nitrogen atoms, one of them protonated, is imidazole. At ambient conditions it forms monoclinic crystals, space group $P2_1/c$. The crystal structure of imidazole was previously determined by X-ray and neutron diffraction [1,2]. No ambient-pressure polymorphs of imidazole were reported so far.

In this work we present a new high-pressure polymorph of imidazole. The molecules are NH…N bonded into planar chains arranged in a parallel mode in polar space group *Aba2*. Analysis of Donohue angles in both polymorphs in the function of pressure rationalizes molecular rearrangement in the compressed structure.



This study was supported by the Polish Foundation of Science, TEAM project 2009-4/6

- [1] S. Martinez-Carrera, Acta Cryst., 20 (1966) 783.
- [2] B.M.Craven, R.K.McMullan, J.D.Bell, H.C.Freeman, Acta Cryst. B, 33 (1977) 2585.

WIĄZANIA WODOROWE O-H···C W DIWODNYM TRIFENYLOOCTANIE SODU?

Katarzyna Pawlus, Tadeusz Lis

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

Czy istnieją wiązania wodorowe typu O–H···C? Okazało się, że tak, a dowodem, oprócz badań spektroskopowych, jest struktura diwodnego trifenylooctanu sodu. Został otrzymany dwoma sposobami: pierwszy raz rozpuszczono w wodzie kwas trifenylooctowy i wodorotlenek sodu w stosunku 1:1, a za drugim razem rozpuszczono te same substraty w metanolu, w takim samym stosunku. W obu przypadkach powstał ten sam produkt, który krystalizuje w układzie trójskośnym, w typie grup przestrzennych ze środkiem symetrii - P-1, a jego parametry sieciowe są następujące: a = 8,353(3), b = 13,403(4), c = 15,574(5)Å, $\alpha = 76,21(4)^0$, $\beta = 74,85(4)^0$, $\gamma = 84,79(4)^0$, V = 1633,7(9)Å³, Z = 4, T= 100(2) K.

W części niezależnej znajdują się dwa kationy sodu, dwie reszty kwasu trifenylooctowego i dwie cząsteczki wody. Atom sodu Na1 połączony jest z dwiema cząsteczkami wody i dwiema resztami kwasu trifenylooctowego przez wiązanie koordynacyjne, gdzie donorami są atomy tlenu. Natomiast drugi atom sodu Na2 łączy się tylko z dwiema resztami kwasu trifenylooctowego. Kryształ ma budowę polimeryczną wzdłuż kierunku [100]. Kolejne podjednostki łączą się przez wiązanie koordynacyjne między cząsteczką wody O5 i atomem sodu Na2. Dwa kolejne atomy sodu Na1 łączą się przez atom tlenu O3 grupy karboksylanowej.

W krysztale tworzą się wiązania wodorowe typu C–H···O, gdzie donorami protonu są atomy węgla grupy fenylowej, a akceptorami atomy tlenu grup karboksylanowych; O–H···O, gdzie donorami protonu są cząsteczki wody, a akceptorami atomy tlenu grup karboksylanowych i C–H···C pomiędzy sąsiednimi pierścieniami fenylowymi. Oprócz tych wiązań wodorowych tworzą się także wiązania typu O–H···C, gdzie donorami protonu są cząsteczki wody, a akceptorami atomy węgla pierścieni fenylowych. Jedna cząsteczka wody - O6 - tworzy wiązanie wodorowe z dwoma atomami węgla. Druga cząsteczka wody - O5 - tworzy wiązanie wodorowe tylko z jednym atomem węgla. Badania spektroskopią IR potwierdziły istnienie wiązań wodorowych typu O–H···C w krysztale.



Struktura diwodnego trifenylooctanu sodu z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi typu O -H···C.

STRUKTURA KRYSTALICZNA TRANS-AKWATETRACHLORIDOOKSIDORENIANU(V) (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 (QuinH)[ReOCl₄(H₂O)] [Quin = (R)-(-)-3-hydroksychinuklidyna] jest częścią badań nad produktami redukcji renianów(IV) jodkami w stężonego kwasie solnym. Badania te zapoczątkowali Noddackowie [1], a następnie rozwinęła Jeżowska-Trzebiatowska izolując kompleksy renu na różnych stopniach utlenienia [2].

Prezentowana będzie struktura krystaliczna kompleksu renu zawierającego ugrupowanie $[ReOCl_4(H_2O)]^-$. Anion ten powstaje w reakcji redukcji NH_4ReO_4 jodkiem amonu w stężonym kwasie solnym w temperaturze 50 °C. Z mieszaniny reakcyjnej wydziela się go w postaci soli amonowej a po rozpuszczeniu w 6 M HCl i dodaniu stechiometrycznej ilości chlorowodorku (R)-(-)-3-hydroksychinuklidyniowego otrzymano żółte kryształy tytułowego związku.

Anion zbudowany jest z oktaedrycznie otoczonego (przez cząsteczkę wody, cztery ligandy chlorkowe oraz ligand oksido) atomu renu. Odległości Re-Cl i Re-O są zbliżone do wartości literaturowych [3,4].



Asymetryczna część komórki elementarnej.

- [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. (1979) B35, 3041;
- [4] T. Lis, B. Jeżowska-Trzebiatowska, Acta Cryst. (1977) B33, 1248;
- U. von Müller, Acta Cryst. (1984) C40, 571; M. Siczek, T. Lis Acta Cryst. (2006) E62, m358

THE CRYSTAL STRUCTURES OF E-1,2-DI(2-PYRIDYL)ETHANEDIONE DIOXIME AND ITS DICHLORIDE SALT

Marta S. Krawczyk, Monika K. Krawczyk, Miłosz Siczek, Tadeusz Lis

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

New crystals were obtained: E-1,2-di(2-pyridyl)ethanediylidenebis(hydroxylamine) [or E-1,2-di(2-pyridyl)ethanedione dioxime], $C_{12}H_{10}N_4O_2$ (1), E-1,2-di(2-pyridyl)ethanediylidenebis(hydroxylamine)–pyridine (1/1), $C_{12}H_{10}N_4O_2$. C_5H_5N (2), and E-1,2-di(2-pyridiniumyl)ethanediylidenebis(hydroxylamine) dichloride of the formula [$C_{12}H_{12}N_4O_2$]Cl₂ (3). The crystalline 1 compound was obtained on the basis of preparative procedures reported by Soules *et al.*, (1970) [1] and Richardson *et al.*, (2002) [2].

In **1** and **2** the OH–N=C–C=N–OH entity is joined *via* carbon atoms to 2-pyridyl fragments. The **3** salt comprises of ketoxime cation and two chloride anions. In the $[C_{12}H_{12}N_4O_2]^{2+}$ ion the glyoxime unit is also distinguished, bonded to two protonated 2-pyridyl rings. The ketoxime molecules in **1** and **2** as well as the cation in **3** are centrosymmetric and their overall geometries reveal great similarities.

The intermolecular stacking between pyridine rings is responsible for the stability of **1** and **3** crystals. In **3** the intermolecular N–H…Cl, O–H…Cl and C–H…Cl hydrogen bonds can be distinguished. In the crystal packing of **2** the networks of C–H… π hydrogen bonds can be observed.



The structure of *E*-1,2-di(2-pyridyl)ethanediylidenebis(hydroxylamine) (1).

Literature

- [1] Soules, D., Holland, W. J. Stupavsky, S. (1970). Mikrochimica Acta., 58, 787-792.
- [2] Richardson, C., Steel, P. J., D'Alessandro, D. M., Junk, P. C., Keene, F. R. (2002). J.Chem. Soc., Dalton Trans., 2775-2785.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF $\mu\mu$ '-DIOXIDO-BIS{[(ETHANE-1,2-DIYLDINITRILO- κ^2N,N')(N,N'-DIACETATO- κ^2O,O')(N,N'-DICARBOXYMETHANE)] RHENIUM}(RE-RE)(IV)–WATER (1/4)

Monika K. Krawczyk, Tadeusz Lis

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

The new compound of the formula $[\text{Re}_2(\mu-O)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8)_2]\cdot4\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 1) was obtained in the reaction of K_2ReCl_6 with edta acid in aqueous solution. The synthesis was carried out on the basis of research results published by Jeżowska-Trzebiatowska and Wojciechowski [1]. The binuclear $\text{Re}_2(\mu-O)_2(\text{edta})_2$ entity can also be distinguished in the structure of $\text{Ba}_2[\text{Re}_2(\mu-O)_2\text{Y}_2]\cdot4.5\text{H}_2\text{O}$ [2] ($\text{Y}^{4-} = [\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]^{4-}$) salt, to obtain which the $\text{Cs}_2[\text{ReOCl}_5]$ was used as a starting material.

The presented dimeric complex contains two Re centres bridged by two *oxido* ligands building planar Re₂O₂ unit with Re–Re distance of 2.3447(7) Å. Each of Re atoms is coordinated by one edta anion which chelates Re as a tetradentate ligand *via* both deprotonated N and two carboxylate O atoms, while the remaining two acetate groups are protonated and not involved in coordination to metal atom.



Fig. 1. View of $[Re_2(\mu-O)_2(C_{10}H_{14}N_2O_8)_2]$ molecule.

Literature

- B. Jeżowska-Trzebiatowska, W. Wojciechowski (1961) Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sc. Chim. 9, 685-691.
- [2] S. Ikari, T. Ito, W. McFarlane, M. Nasreldin, B.-L. Ooi, Y. Sasaki, G. Sykes (1993) J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2621.

KWAS NAFTALENO-1,5-DIFOSFONOWY JAKO NOWY ŁĄCZNIK W POLIMERACH KOORDYNACYJNYCH: STRUKTURA KWASU I KOMPLEKSU Z JONEM WAPNIA

Michał Białek*, Jan Janczak**, Jerzy Zoń*

*Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław **Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Okólna 2, 50-422 Wrocław

Polimery koordynacyjne są aktualnym tematem badań we współczesnej chemii strukturalnej. Fosfoniany metali będące podgrupą tych polimerów należą do materiałów hybrydowych składających się z nieorganicznych fragmentów łączonych przez organiczne łączniki. Wyróżnikiem tej grupy jest występowanie w strukturze liganda organicznego posiadającego grupę fosfonową R-PO₃H₂. Materiały te tworzą często struktury warstwowe, gdzie jony metali wraz z grupami fosfonowymi ułożone są w jednej płaszczyźnie, która łączona jest z sąsiednią warstwą organicznym łącznikiem. To łączenie może przebiegać za pomocą sił dyspersyjnych lub innych słabych oddziaływań jeśli ligand organiczny jest jednofunkcyjny lub też z wykorzystaniem silnych wiązań jeśli ligand jest politopowy. W związku z tym otrzymanie polimeru koordynacyjnego definiowanego przez wiązania koordynacyjne we wszystkich trzech wymiarach jest najbardziej prawdopodobne przy zastosowaniu odpowiednio zaprojektowanego liganda. Podstawową zasadą jest obecność przynajmniej dwóch grup funkcyjnych ułożonych dywergentnie na szkielecie organicznym.

Kierując się tą zasadą zsyntezowano ligand, w którym dwie grupy fosfonowe przyłączone są do pierścienia naftalenowego w pozycjach 1 i 5. Ligand ten w połączeniu z solą wapnia utworzył sieć koordynacyjną 3D. Na plakacie znajdzie się opis ułożenia cząsteczek liganda w ciele stałym jak i zostanie przedstawiona struktura polimeru utworzonego z jonami wapnia. Analiza zostanie przeprowadzona pod kątem topologii sieci, charakterystycznych motywów i tworzących się oddziaływań.

ANALIZA STRUKTURY KOKRYSZTAŁÓW PIRAZYNY Z KWASAMI KARBOKSYLOWYMI

Marcin Kowiel¹, <u>Anna Froelich</u>², Andrzej K. Gzella¹

¹Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań ²Katedra i Zakład Technologii Postaci Leku, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Analizie rentgenograficznej poddano kokryształy uzyskane z mieszanin pirazyna i kwas p-nitrobenzoesowy (1) oraz pirazyna i kwas p-aminobenzoesowy (2). Obydwa kompleksy krystalizują w układzie jednoskośnym i grupie przestrzennej $P2_1/c$ (1) oraz $P2_1/n$ (2). W badanych kryształach asymetryczna część komórki elementarnej zawiera jedną cząsteczkę kwasu karboksylowego i połowę cząsteczki pirazyny, ponieważ cząsteczka tej ostatniej leży na centrum symetrii.

Badane kompleksy 1 i 2 posiadają postać związków molekularnych, w których obojętne cząsteczki kwasu karboksylowego i pirazyny łączą się wiązaniami wodorowymi. Jak widać na rycinach 1 i 2, cząsteczki kwasu p-nitrobenzoesowy (kokryształ 1) i p-aminobenzoesowego (kokryształ 2) tworzą połączenia kwas - kwas i kwas - pirazyna - kwas, angażując w tworzenie wiązań wodorowych obydwie grupy funkcyjne, to jest nitrową względnie aminową i karboksylową. Za pomocą analizy rentgenograficznej uzyskano niżej przedstawione obrazy sieci kryształów związków molekularnych 1 i 2.



Rycina 1. Wiązania wodorowe w krysztale związku molekularnego **1**; kody symetrii: (*i*) 1-x, -0.5+y, 0.5-z; (*ii*) 1-x, 0.5+y, 0.5-z; (*iii*) -x, -y, -z; (*iv*) -x, 2-y, -z.



Rycina 2. Wiązania wodorowe w krysztale związku molekularnego **2**; kody symetrii: (*i*) -0.5+*x*, 1.5-*y*, -0.5+*z*; (*ii*) -0.5-*x*, -0.5+*y*, 0.5-*z*; (*iii*) 1-*x*, 2-*y*, 1-*z*
BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE 6-HYDROKSYCHINOLINY

<u>Anna Michta</u>^a, Aleksandra Tyl^a, Maria Nowak^b, Joachim Kusz^b

^a Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 14, 40 - 006 Katowice ^b Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice

W latach biologiczne właściwości 6-hydroksychinoliny ostatnich (chinolin-6-olu, w skrócie: 6-HQ) cieszyły się zainteresowaniem naukowców. Niektóre pochodne 6-HQ wykazały aktywność wobec wirusa zapalenia watroby typu B in vitro badania dotyczyły charakterystycznych efektów [1]. Nasze spektralnych obserwowanych na widmach podczerwonych 6-HQ w zakresie protonowych i deuteronowych drgań rozciągających v_{O-H} i v_{O-D} . Do analizy widm podczerwonych potrzebna była znajomość struktury krystalicznej 6-HQ. Hodowla kryształów nadających się do pomiaru dyfraktometrycznego zajeła prawie 4 lata.

6-HQ krystalizuje z dwiema niezależnymi molekułami w komórce asymetrycznej [2]. Obydwie molekuły mają podobne długości wiązań i wielkości kątów, różnią się jednak orientacją grupy hydroksylowej wobec pierścienia chinolinowego. W molekule "a" grupa hydroksylowa jest w pozycji *cis*, w molekule "b" w pozycji *trans* względem pierścienia. Podobne konformery występowały również w strukturze β-naftolu [3].



W strukturze krystalicznej **6-HQ**, każda z niezależnych molekuł asocjuje za pomocą wiązań wodorowych O-H···N tworząc dwa oddzielne łańcuchy wiązań wodorowych. Łańcuch utworzony z konformerów *cis* rozciąga się wzdłuż osi krystalograficznej *a*, drugi łańcuch utworzony z konformerów *trans* biegnie wzdłuż osi *b* tak, że w komórce elementarnej łańcuchy wiązań wodorowych są ze sobą skrzyżowane. Te dwa niezależne łańcuchy połączone są ze sobą również za pomocą słabych wiązań C-H···O[2].

Wzajemne oddziaływania pomiędzy wiązaniami wodorowymi w komórce elementarnej były badane za pomocą pomiarów widm podczerwonych przy użyciu światła o określonej polaryzacji. Przesunięcie pasma drgań rozciągających wiązania O-H w stronę niższych częstości o około 900 cm⁻¹ świadczy o dużej sile wiązań wodorowych O-H…N.

- [1] Y. Liu, Y. Zhao, X. Zhai, X. Feng, J. Wang, P. Gong, Bioorg. Med. Chem., 16 (2008) 6522-6527.
- [2] A. Michta, M. Nowak, J. Kusz, Acta Cryst., C65 (2009) 066-069.
- [3] B. Marciniak, E. Różycka-Sokołowska, V. Pavlyuk, Acta Cryst., E59 (2003) o52-o53.

STRUKTURA, OBLICZENIA TEORETYCZNE I WIDMA W PODCZERWIENI KWASU NAFTYLOAKRYLOWEGO

<u>Aleksandra Tyl</u>^a, Anna Michta^a, Maria Nowak^b, Joachim Kusz^b, Elżbieta Chełmecka^c

^a Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 14, 40 - 007 Katowice ^b Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 - 007 Katowice ^cKatedra Analizy Instrumentalnej, Śląski Uniwersytet Medyczny, ul. Ostrogórska30, 41-200 Sosnowiec

Rentgenowska analiza strukturalna kryształów kwasu naftyloakrylowego (I) prowadzona była w celu uzyskania danych dotyczących geometrii wiązania wodorowego i skorelowania ich z danymi spektroskopowymi. Szczególnie interesowały nas związki między strukturą kwasu naftyloakrylowego i cynamonowego (II), ponieważ struktura pasm $v_{\text{O-H}}$ w widmach podczerwonych obu kwasów wykazuje bardzo duże podobieństwa.



Kwas naftyloakrylowy krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej C2/c. W komórce elementarnej znajduje się 8 molekuł tworzących typowe cykliczne, centrosymetryczne dimery wiązań wodorowych.

Pierścień naftalenowy jest praktycznie płaski, maksymalne odchylenie od płaszczyzny występuje dla atomu C10 i wynosi 0.0191 (13) Å. Długości wiązań i kąty bardzo dobrze korelują z wynikami uzyskanymi dla niepodstawionego pierścienia naftalenowego. Jedynie wokół atomu C1 widoczne są różnice w długościach wiązań, co spowodowane jest obecnością dużego podstawnika.

Obliczenia teoretyczne, prowadzone w ramach teorii DFT, przy użyciu funkcjonału B3LYP, pozostają w bardzo dobrej zgodności z wynikami eksperymentalnymi.

Porównując strukturę kwasu naftyloakrylowego ze strukturą kwasu cynamonowego [1] zauważyć można, że:

- długości wiązań C1-C2 i C1-C9 w (I) różnią się od siebie (1.3859 (19) Å i 1.4486 (19) Å), podczas gdy w (II) są do siebie zbliżone;
- kąty C2-C1-C11 i C9-C1-C11 w (I) są porównywalne (120.18 (14) i 121.12 (13)°), natomiast w (II) znacząco się różnią.
- kąt dwuścienny między płaszczyzną pierścienia aromatycznego a grupą akrylową w (I) wynosi około 11.1°, natomiast w (II) około 6.3°.

- parametry wiązań wodorowych obu kwasów nie różnią się w sposób znaczący.

Tabela 1. Geometria wiązań wodorowych w kwasach naftyloakrylowym i cynamonowym.

	D-H…A	d(D-H)	d(H····A)	d(D····A)	<(DHA)
Kwas naftyloakrylowy	O2-H2O…O	0.987 (17)	1.664 (17)	2.6458 (15)	172.7 (15)
Kwas cynamonowy [1]	O2-H2O…O	1.071	1.568	2.634 (2)	172.26

Zauważone różnice w strukturach obu kwasów dotyczą praktycznie jedynie pierścieni aromatycznych, natomiast długości mostków wodorowych są porównywalne. Tłumaczy to bardzo duże podobieństwo kształtu pasm v_{O-H} na widmach IR obu kwasów.

Literatura

[1] D.A. Wierda, T.L. Feng, A.R. Barron, Acta Cryst, C45 (1989) 338-339.

STRUKTURALNE WŁAŚCIWOŚCIE MIESZANEGO NANOKRYSTALICZNEGO TLENKU Ce_{0.11}Pd_{0.89}O_{2-y} W CZASIE WYGRZEWANIA W WYSOKICH TEMPERATURACH

Michalina Kurnatowska, Leszek Kępiński

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

Materiały oparte na tlenku ceru CeO_2 są obiektem intensywnych badań ze względu na swoje unikalne właściwości. Szczególnie obiecujące jest ich zastosowanie w katalizie środowiskowej (dopalanie gazów wylotowych typu CO, NO_x) reakcjach utleniania i redukcji oraz w tlenkowych ogniwach paliwowych (SOFC). Stwierdzono, że zdyspergowany (nanokrystaliczny) tlenek ceru wykazuje lepsze właściwości katalityczne, gdyż dzięki redukcji rozmiarów obniża się temperatura redukcji tlenku oraz zwiększa się ilość dostępnego tlenu. Niestety, silnie zdyspergowany CeO₂ nie jest stabilny strukturalnie i ulega spiekaniu w wyższych temperaturach, co ogranicza jego zastosowanie. Skuteczną metodą przeciwdziałania spiekaniu jest domieszkowanie tlenku ceru np. metalami przejściowymi. Domieszkowanie tlenku ceru wpływa znacząco na jego właściwości katalityczne: zwiększa redukowalność, obniża temperaturę w której materiał jest aktywny.

Wiadomo, że domieszkowanie tlenku ceru jonami metali przejściowych zwiększa jego aktywność w reakcjach utleniania, lecz ciągle poszukuje się domieszek zapewniających jednocześnie wysoką stabilność w wysokich temperaturach i w przypadku rozfazowania możliwość regeneracji.

Prezentowana praca przedstawia badanie mikrostruktury i morfologii mieszanych tlenków Ce_{0.11}Pd_{0.89}O_{2-y}, w czasie wygrzewanie w atmosferze redukującej i utleniającej. Celem było wyznaczenie zakresów istnienia roztworów stałych, określanie struktury i chemicznej stabilności tlenków w czasie wygrzewania wysokich temperaturach, w różnych atmosferach, co jest istotne za względu ocenę możliwości zastosowań.

Mieszany tlenek został z syntezowany metodą strącania w mikroemulsji. Wstępnie wygrzany w tlenie w 500°C w celu oczyszczenia z organicznych zanieczyszczeń został poddany obróbce termiczne w wodorze w 300°C, 400°C, 450°C, 500°C i 800°C oraz w tlenie 800°C, 850°C i 900°C. Zbadano właściwości strukturalne metodą dyfrakcji proszkowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wykonano pomiar *in situ* XRD do 950°C w powietrzu.

Wyniki wykazują wysoka stabilność materiału w atmosferze redukującej (do 400°C) oraz zdolność regeneracji po redukcji w 500°C. Pomiar *in situ* dostarcza informacji na temat mechanizmu rozfazowania próbki w temperaturze 850°C w powietrzu i ujawnia właściwości silnych oddziaływań pomiędzy cząstkami metalicznego Pd i PdO z cząstkami tlenku ceru.

DETERMINATION OF LOCAL ORDERING IN 1,3,5-TRICHLORBENZENE C₆H₃CL₃

Tomasz Hałas, Henryk Drozdowski

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

A molecule of 1,3,5-trichlorbenzene $C_6H_3Cl_3$ (Fig. 1) on increment of the molecule volume [1] V^{incr} = 132.5 Å³. Due to the sizes of the 1,3,5-trichlorbenzene molecule, which can be evaluated from the van der Waals radii of carbon, chlorine and hydrogen atoms, the first two maxima of the EDRDFs should be ascribed to the interferences inside a respective single molecule. From the chemical structure of the molecule, the bond length within it and van der Waals radii of its atoms and functional group, a model of the molecule can be constructed (Fig. 1).



Fig. 1. A model of 1,3,5-trichlorbenzene $C_6H_3Cl_3$ molecule structure (M = 181.45 [g/mol]): covalent radius and van der Waals radius.

The paper reports results of the X-ray diffraction structural studies of liquid 1,3,5trichlorbenzene $C_6H_3Cl_3$ at 293 K, using MoK_{α} radiation of the wavelength $\lambda = 0.71069$ Å. The curves of reduced radiation intensity were analysed by the reduction method of Blum and Narten [2]. The electron-density radial-distribution function $4\pi r^2 \sum_{j,k}^n \overline{K}_j [\rho_k(r) - \rho_0]$ was calculated and some intra- and intermolecular distenses in liquid 1.2.5.

distances in liquid 1,3,5- trichlorbenzene were determined [3].

References

- [1] A. I. Kitaigorodsky, Organitsheskaia Kristallokhimia, Izdat. Acad. Nauk SSSR, Moskva 1955.
- [2] L. Blum, A.H. Narten, Adv. Chem. Phys., 34, 203 (1976).
- [3] H. Drozdowski, T. Hałas, Z. Błaszczak, J. Mol. Liq., preparation (2011).

X-RAY SCATTERING IN LIQUID SOME BINARY SOLUTIONS

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

Structural analysis of a 10% solution of *ortho-, meta-* and *para-*chloroanisole $C_6H_4OCH_3Cl$ (Fig. 1) in 1,4-dimethylbenzene [1,2] by X-ray monochromatic radiation scattering method has been made at 293 K.

The radial distribution functions of electron density $\rho(r)$ for liquid binary solutions were determined from the modified Warren-Krutter-Morningstar equation [3,4] in the form

$$\sum_{m} \overline{K}_{m} 4\pi r^{2} \rho(r) = \sum_{m} \overline{K}_{m} 4\pi r^{2} \rho_{0} + \frac{2r}{\pi} \int_{0}^{\infty} S i(S) \sin(Sr) dS, \qquad (1)$$

where $K_m = \frac{f_m}{f_e}$ is the effective number of diffracting electrons in the atom *m*, and

$$f_e = \sum_m f_m / \sum_m Z_m \tag{2}$$

is the mean value of the atomic factor for a molecule per a single electron, f_m is the atomic factor of the *m*-th atom and Z_m is the number of electrons in the atom.

The mean effective number of scattering electrons was found from the integral average

$$\overline{K}_{m} = \frac{1}{S_{2} - S_{1}} \int_{S_{1}}^{S_{2}} K_{m} \, dS, \tag{3}$$

where S_1 and S_2 are the lower and upper bounds of the range of S values.

The value of i(S) appearing in Eq.(1) is obtained from:

$$i(S) = \frac{\bar{I}(S) / N - \sum_{m} f_{m}^{2}}{g^{2}(S)}$$
(4)

This expression represents the structurally sensitive part of the total coherent intensity $\overline{I}(S)/N$ per a single molecule, $\sum_{m} f_{m}^{2}$ denotes the theoretical independent scattering on atoms of one structural unit.



Fig. 1. The models of chloroanisole molecules structure (M = 142.585 [g/mol]; d = 1.123 [g/cm³] [/ortho-chloroanisole/; d = 1.640 [g/cm³] /meta-, para-chloroanisole/) [5].

References

- [1] H. Drozdowski, Phys. Chem. Liq., 44(1) (2006) 21.
- [2] H. Drozdowski, J. Mol. Struct., 783 (2006) 204.
- [3] H. Drozdowski, X-ray diffraction study of structure and molecular correlations in liquid naphthalene derivatives, Scientific Publishers Adam Mickiewicz University, Poznań 2001.
 Polish text with a summary in English.
- [4] H. Drozdowski, A. Mansfeld, Phys. Chem. Liq., 46(3) (2008) 255.
- [5] A. Romaniuk, H. Drozdowski, Z. Błaszczak, *IV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie*, str. 73–74, UMK, Toruń, 17–19 czerwca 2010.

X-RAY ANALYSIS OF SOME MAGNETIC LIQUIDS FeO·Fe₂O₃·H₂O

Henryk Drozdowski¹, Zdzisław Błaszczak¹, Sławomir Bartkowiak²

Adam Mickiewicz University, Faculty of Physics, Umultowska 85, 61-614 Poznań, Poland, e-mail:riemann@amu.edu.pl; zetbe@amu.edu.pl ² Novazym Polska, Żywokostowa 25, Poznań

This paper reports results of the X-ray diffraction structural studies of the magnetic liquids on the basis of water. For this three magnetic fluids were selected which consisted of magnetite as magnetic (Fig. 1) and water as carrier liquid.



Fig. 1. An elementary cell of magnetite: the atoms of iron Fe and the atoms of oxygen O [1].

Because of their unique properties, magnetic fluids have wide application potential. They are commonly used as preasure seals, they occur in modern loudspeakers, steppers, sensores, there are also first attempts of using them in medicine [2].

Intensities of X-ray scattering radiation were measured using X-ray diffractometer TuR M-62, equipped with horizontal counter goniometer HZG-3, using characteristic radiation from molybdenum lamp [3].

The structure of magnetic fluids (FeO·Fe₂O₃·H₂O) was studied by diffraction of strictly monochromatic X-ray radiation ($\lambda = 0.71069$ Å).

After conducting correction including absoprion and polarization factors the X-ray distribution function was normalized to a calculated theoretical function.

The mean parameters of the structure of some magnetic fluids were established and compared to the values for magnetite and water (Fig. 2).



Fig. 2. Normalized experimental curve of angular distribution of X-ray scattered intensity for magnetic liquid FeO·Fe₂O₃·H₂O.

References

- [1] CSD (Cambridge Structure Data Base); http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php.MAGNETITE
- [2] I. Kazuhiko, I. Hiroshi, Jpn J. Appl. Phys., 33 (1994) 3208.
- [3] H. Drozdowski, J. Mol. Liq., 122 (2005) 32.

WAXS OF HUMAN SERUM

Henryk Drozdowski, Zdzisław Błaszczak, Magdalena Kurek

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

For the first time blood plasma from patients suffering from ovariorum bilaterales and pelvis minoris has been studied by X-ray diffraction (Fig. 1 and Fig. 2). The results reported confirm the earlier finding relating cancer changes to X-ray analysis [1,2]. The diffraction patterns were referred to that of pure water [3]. The patterns obtained for blood serum of healthy subjects were similar to that of pure water (Fig. 1 and Fig. 2). A characteristic feature of the angular distribution of X-ray radiation scattered in pure water is the presence of a side maximum forming a hump at ~ 9,2° on the right shoulder of the main maximum [4].



Fig. 1. Mean angular distribution of the scattered radiation intensity $\overline{I}(\Theta)$ for human blond serum: cancer diagnosed patients (ovariorum bilaterales).

A layer of blood serum is placed between windows of styroflex foil in the path of Mo K_a radiation, which having passed through the sample falls on the counter probe. The diffracted X-ray pulses are counted in the time of 15 s, for the diffraction angle ranging from $3^{\circ} \leq \Theta \leq 20^{\circ}$, measured with the accuracy $0.005^{\circ} \leq \Delta \Theta \leq 0.1^{\circ}$. The measurements were carried out at a temperature of 293 K.

Blood serum from people suffering from cancer and healthy subjects was subjected to a comparative study by X-ray diffraction.



Fig. 2. Mean angular distribution of the scattered radiation intensity $\bar{I}(\Theta)$ for human blond serum: cancer diagnosed patients (pelvis minoris).

In view of the results of this study, X-ray diffraction seems to be a promising diagnostic tool in diagnostics and therapy of cancer patients.

References

- <u>Z. Błaszczak</u>, H. Drozdowski, *International Soft Matter Conference 2010*, p. 235, 5th-8th July 2010. Granada, Spain, Edited by R. Hidalgo-Álvarez and F. Martínez-López.
- [2] <u>Z. Błaszczak</u>, H. Drozdowski, K. Domin, *Pol. Crystall. Meet.*, Wrocław, 24–26 VI 2010, **52** (2010) 52-53.
- [3] A. Mikusińska-Planner, M. Surma, Spectrochim. Acta, Part A 56 (2000) 1835.
- [4] A.H. Narten, M.D. Danford, H.A. Levy, Disc. Faraday Soc., 43 (1967) 97.

GRAPHITE STRUCTURE OF ACTIVATED CARBONS

<u>Henryk Drozdowski</u>, Małgorzata Śliwińska-Bartkowiak, Zdzisław Błaszczak, Maja Jędrzejewska

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

The search for new sources of energy has been for a long time an urgent problem of concern. A recently proposed method of energy storage involves the use of supercapacitors. Much promising are those made on the basis of nanoporous carbon, in which as a result of solvation of ions in electrolyte solutions in the nanopores, the electric double layers can form on the external and internal surface of carbon micropores, permitting capacities of an order of hundreds Farads per gram.

The study is concerned with determination of conditions of disappearance of the solvation shell on the surface of graphene. The carbon pore size are comparable with the size of the salvation shell of cations.

The paper presents the structures of two types of activated carbon samples (Fig. 1 and Fig. 2) having pores of the size of about 1 nm obtained as a result of different activation processes and differing in electric capacity.



Fig. 1. Normalised experimental function of angular distribution of X-ray scattered intensity $\bar{I}_{e.u}(S)$ for sample ACFa ($C_d = 95$ F/g; S = 1826 m²/g).

The structure of activated carbons was investigated using the X-ray diffraction method. Monochromatic radiation Mo K_{α} enabled one to determine the scattered radiation intensity between $S_0 = 4\pi \sin \theta_0 / \lambda = 0.925 \text{ Å}^{-1}$ and $S_{\text{max}} = 7.031 \text{ Å}^{-1}$. Structural studies were conducted using an X-ray diffractometer HZG-3 with a lamp working at the optimum voltage of 40 kV and anodic current of 35 mA [1].

The measurements were performed using the transmission technique with the incident and diffracted beams symmetric upon the flat sample surface [2]. The measuring chamber was dynamically thermostated within the range from 293 K to 473 K. The measurements were carried out at a temperature of 293 K.



Fig. 2. Normalised experimental function of angular distribution of X-ray scattered intensity $\bar{I}_{e.u}(S)$ for sample ACFb ($C_d = 117$ F/g; S = 1717 m²/g; activation KOH).

References

- [1] H. Drozdowski, J. Mol. Struct., 595(1-3) (2001) 83.
- [2] D.M. North, C.N.J. Wagner, J. Appl. Cryst., 2 (1969) 149.

POSITION ISOMERISM IN CYCLOHEXANONE DERIVATIVES

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 aim of the study was to establish the role of the cyclohexane ring and the functional groups $(-CH_3, =O)$ attached to it of the molecule of the liquids studied. The numbering scheme is defined in Fig. 1.



Fig. 1. The models of cyclohexanone derivatives $C_7H_{12}O$: 2-methylcyclohexanone, 3-methylcyclohexanone and 4-methylcyclohexanone [1,2]; $C_6H_{10}O$ – cyclohexanone.

References

- K. Nowakowki, Rozprawa doktorska, UAM, Poznań 2011, w druku /Promotor: Prof. H. Drozdowski/.
- [2] K. Nowakowski, H. Drozdowski, Z. Błaszczak, *IV Kopernikańskie Seminarium Doktoranckie*, str. 96, UMK, Toruń, 17–19 czerwca 2010.

STRUCTURAL STUDY OF THE CYCLOHEXANONE C₆H₁₀O

Krzysztof Nowakowski, Henryk Drozdowski

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

The structures of methylcyclohexane [1] and cyclohexane derivatives [2] have been studied in the liquid phase. On the basis of the known liquid structures we can predict the structures of their weakly polar derivatives. However, cyclohexanol has not been studied in the liquid phase by diffraction methods.

The structure of cyclohexanone $C_6H_{10}O$ (Fig. 1) at 293 K was investigated using the X-ray diffraction method. The observable range of scattering angles was $6^\circ \le 2\Theta \le 120^\circ$. Monochromatic radiation MoK_{α} enabled determination of the scattered radiation intensity between $S_{min} = 0.925 \text{ Å}^{-1}$ and $S_{max} = 14.311 \text{ Å}^{-1}$. Mean amplitudes of vibrations \overline{u}_{ij} as a function of C-C, $C\cdots C$, C-H, $C\cdots H$ internuclear distances in cyclohexanone molecule were calculated.

The temperature factor must be taken into account because the thermal vibrations of the atoms cause a decrease in the atomic scattering factors, and consequently a weakening of the scattered radiation intensity. Exact determination of the temperature factor, the so-called Debye–Waller, is possible only in the crystals of the regular system composed of one type atoms. In analysis of molecular liquids it is possible to apply the formula [3]:

$$T(2\Theta) = \exp\left[-B\left(\frac{\sin\Theta}{\lambda}\right)^2\right],$$

where $B\left(\frac{\sin\Theta}{\lambda}\right)^2$ is the molecular factor, B – a constant dependent on the thermal

oscillations of atoms whose value increases with increasing temperature.



Fig. 1. A model of cyclohexanone molecule structure.

The method of reduction proposed by Mozzi-Warren with modifications introduced by the Drozdowski [4] has been applied to verify the assumed model of the molecule studied and to separate the intra- from intermolecular interactions.

Analysis of intramolecular interactions between pairs of atoms has been made, taking into account the values of the temperature factors $\exp(-\overline{u}_{ij}/2 \cdot S^2)$. Experimental distribution of scattered X-radiation intensity i(S) was compared with theoretical results predicted for a proposed model of cyclohexanone molecule. The best fitting theoretical curve $i_m(S)$ for the function i(S) was obtained (Fig. 2).



Fig. 2. Curve A, the molecular structure function $Si_m(S)$ calculated according to Debye. Curve B, the experimental structure function Si(S).

References

- [1] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Acta Phys. Pol. A, 114 (2008) 383.
- [2] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Z. Błaszczak, Radiat. Phys. Chem., 80 (2011) article in press.
- [3] H.P. Klug, L.E.Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Pollycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley, New York-London 1974.
- [4] H. Drozdowski, J. Mol. Struct., 526 (2000) 391.

REDUKCJA DANYCH DYFRAKTOMETRYCZNYCH POMIARÓW WYSOKOCIŚNIENIOWYCH

Michał Kaźmierczak, Andrzej Katrusiak

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

Dzięki skonstruowanie pierwszej komory diamentowej DAC (ang.Diamond anvil cell) w 1958 r. pojawiło się narzędzie umożliwiające dogodne wytwarzanie wysokich ciśnień na próbkę i prowadzanie pomiaru rentgenowskiego [1-2].

Mimo swych zalet, komora diamentowa obarcza pomiar efektami, wśród których najistotniejszymi są:

- osłabianie wiązki rentgenowskie przez absorpcję diamentów oraz innych elementów komory, istotna jest również absorpcja próbki;
- przesłanianie wiązki przez krawędzie elementów komory [3];

Aby poprawić jakość danych z pomiaru dyfraktometrycznego stosuje się odpowiednie oprogramowanie. Punktem wyjściowym tego projektu był program

REDSHABS autorstwa prof. Andrzeja Katrusiaka [4] rozbudowany o kolejne moduły:

- Dla obliczenia poprawki na absorpcję próbki stosuje się liniowy współczynnik absorpcji próbki oraz drogę optyczną wiązki pierwotnej i refleksu, W ramach powstawania programu RED SHARK działa moduł pozwalający na zastosowanie 3 współczynników absorpcji (uszczelki, ośrodka i próbki). Dzięki temu możemy zrezygnować z modułu cieniowania, gdyż wysoki współczynnik absorpcji uszczelki eliminuje przesłonięte refleksy.
- Aby dokładniej obliczyć absorbancję próbki wprowadzono możliwość zdefiniowania ścian kryształu za pomocą płaszczyzn, definiowanych przez 3 punktu w układzie laboratoryjnym.
- Bywa, że kryształ jest ograniczony przez ściany uszczelki, dlatego bardzo ważne jest określenie jej kształtu. Zazwyczaj można ją opisać za pomocą walca. Jednak w ramach powstawania nowych modułów programu REDSHABS powstaje algorytm możliwiający wykorzystywanie powstałej wcześniej aplikacji wykrywającej krawędź uszczelki na zdjęciu.
- Możliwość opisy efektu cieniowania został rozbudowany o cieniowanie płytek stalowych. Dzięki temu możemy dokładniej obliczać oprawkę na absorpcję dla próbki.



- [1] Jamieson, J. C., Lawson, A. W. & Nachtrieb, N. D. (1959). Rev. Sci.Instrum. 30, 1016–1019
- [2] Weir, C. E., Lippincott, E. R., van Valkenburg, A. & Bunting, E. N.(1959). J. Res. Natl Bur. Stand. Technol. 63A, 55–62.
- [3] Katrusiak, A. (2008). Acta Cryst. (2008). A64, 135-148
- [4] Katrusiak, A. (2004). Acta Cryst. A60, 409-417.

OTRZYMYWANIE METODĄ SOLWOTERMALNĄ NOWYCH MATERIAŁÓW MAGNETYCZNYCH NA BAZIE RENU(IV)

Andrzej Kochel

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

Związki kompleksowe o wzorze ogólnym ReCl₄L (L-amina aromatyczna) otrzymano metodą solwotermalną w rektorze ciśnieniowym Berghoff.

Powstały kompleks ReCl₄(2,2'-bipyrimidine) (CH₃)₂SO₂ krystalizuje w układzie rombowym , a=18.6257(3), b=12.9848(3) c=12.4753(3) Å, V=3017.16(11) Å³, Z=4. W cząsteczce występują wewnątrzcząsteczkowe oddziaływania typu C-H…Cl, C(5)-H(5)…Cl(2): gdzie H…Cl 2.73 Å C…Cl 3.317(3) Å, < CHCl 122°, oraz C(8)-H(8)…Cl(4) gdzie H…Cl 2.81 Å C…Cl 3.386(3) Å , < CHCl 121°, stabilizują one dodatkowo strukturę krystaliczną. Otrzymany kompleks jest antyferromagnetykiem, na krzywej podatności magnetycznej od temperatury obserwuje się pojawienie temperatury Nēela przy 12 K.



Kompleksy Re(IV) o wzorze ogólnym ReCl₄L (L-amina aromatyczna) poddano badaniom pod kątem właściwości przeciwnowotworowych i wykazały one, że związki tego typu mogą mieć zastosowanie w leczeniu raka piersi, prostaty i jajników [1]

Literatura

[1] José Martínez-Lillo, Teresa F. Mastropietro, Rosamaria Lappano, Antonio Madeo, Marta E. Alberto, Nino Russo, Marcello Maggiolini and Giovanni De Munno *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 5283-5285

SPACE OF SYMMETRY MATRICES WITH ELEMENTS 0, ±1 AND COMPLETE GEOMETRIC DESCRIPTION – ITS PROPERTIES AND APPLICATION

Kazimierz Stróż

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

A *fixed set*, that is the set of all lattice metrics which corresponds to the arithmetic holohedry of a primitive lattice, is a natural tool for keeping track of the symmetry changes that may occur in a deformable lattice (Ericksen, 1979, Michel, 1995, Pitteri & Zanzotto, 1996 and references quoted therein). For practical applications it is desirable to limit the infinite number of arithmetic holohedries, simplify their classification and construction of the fixed sets. A space of 480 matrices with cyclic consecutive powers, determinant 1, elements from $\{0, \pm 1\}$ and geometric description was analyzed and offered as the framework for dealing with symmetry of reduced lattices. This matrix space covers all arithmetic holohedries of primitive lattice descriptions related to the three shortest lattice translations in direct or reciprocal spaces and corresponds to the unique list of 39 fixed points with integer coordinates in six-dimensional space of lattice metrics. Matrices are presented by the introduced *dual symbol*, which shed some light on the lattice and its symmetry-related properties, without further digging into matrices.

Preliminaries

Determination of matrices relating any primitive cell of the lattice to itself is not an algorithmic process and consists in searching of potential solutions to see whether they represent the isometric transformation for a given lattice metric¹. The practical procedures of lattice group derivation (by *B*-matrices in Santoro & Mighell, 1970, Mighell, Hubbard & Stalick, 1981, Himes & Mighell, 1987, or by space distribution of two-fold operations in geometric approach, Le Page, 1982) are in fact tests of some matrices from $GL(3,\mathbb{Z})$. The number of possible lattice bases and thus the arithmetic holohedries is infinite, but privileged bases in crystallography, significantly reduce the variety of symmetry matrices and generally limit their elements to values 0, ±1. *The Buerger cell* is defined as the one based upon the three shortest noncoplanar translations of the lattice (Buerger, 1957). In a number of cases further restrictive rules have to be applied for a unique choice – *the Niggli cell* (Niggli, 1928). The three shortest vectors in the Delaunay reduction $|a|^2+|b|^2+|c|^2+|a+b+c|^2 = min$ lead to *the Delaunay cell*.

Conventional space group descriptions in the International Tables for Crystallography, vol.A (ITA) are based on the Bravais cells and *geometric holohedries*. The set W of all point operations is limited to 64 matrices, compiled and characterized by geometric symbols in ITA (Tables 11.2 and 11.3). The 48 orthogonal matrices

¹Finding the arithmetic holohedry is similar to the solution of *diophanthine* systems (Le Page, 2002). For instance, the Pitagoras (integer) numbers which satisfy the equation $a^2 + b^2 = c^2$ cannot be obtained algorithmically.

covered by $m\overline{3}m$ transform basis vectors into basis vectors and the same is done by 16 additional matrices covered by 6/mmm, if -(a+b) is also considered as a basis vector.

In the case of any primitive lattice descriptions and *arithmetic holohedries*, symmetry operations transform the basis vector into any lattice vector, so the set U of all potential symmetry matrices is infinite. This implies many problems with practical considerations based on the lattice symmetry referred to primitive description.

Table 1. Hierarchical subsets of matrices with cyclic consecutive powers (symmetry matrices):
$GL(3,\mathbb{Z}) \supset U \supset V \supset W$

	Matrices	Maximal groups	Matrix elements	Mapped basis vectors	Cell kind	Holohedry
U	x	∞	integer	lattice vectors	any primitive cell	
V	960*	39	0, ±1 (3-7) ^{**}	cell vectors	(reduced) Buerger cell	arithmetric
W	64	2	0, ±1 (3,4)**	basis vectors***	(centered) Bravais cell	geometric

* In applications only 480 matrices with det=1 are needed; ** Number of non-zero elements *** In hexagonal system -(a+b) is treated as fourth basis vector

The concept to emphasize *reduced-lattice holohedries*, that is symmetry lattice descriptions by symmetry matrices with elements $0,\pm 1$, as an special case of the arithmetic holohedries (Tab.1), originates from the practical advances of such approach. Matrices with elements $0, \pm 1$ transform basis vectors into cell vectors, that is the cell edges, face or body diagonals and are intuitively assigned to lattice descriptions based on shortest lattice translations (Buerger-reduced cells).

The V proves useful in the analysis based on arithmetic holohedries, especially if all maximal groups and their 'fixed sets' will be determined.

The notion of dual symbols, or more precisely description of lattices orthogonality by the pair lattice plane (uvw) / lattice row [uvw] has a long tradition in the crystallographic literature and practical applications. Deviation from the exact orthogonality as *twin obliquity* has been introduced by Friedel (1926) to characterize pseudosymmetries of lattices and their relation to twinning. Identification of twofolds by generation indices **h** and **u** ($u \cdot h = 1$ or 2, obliquity less than some arbitrary limit for pseudo symmetry) is the first step in the Le Page algorithm for derivation of the conventional unit cell from the Buerger-reduced cell. Some advances of naming symmetry operations by the dual symbols (especially in case of twofolds and reflection planes) were also considered by Zimmermann (1976).

Poster contents and conclusions

It will be proved and exemplified that new symbols enable classification of lattice groups on an absolute basis, without metric considerations. In contrast to long established but sophisticated methods for assessing the metric symmetry of a lattice, simple filtering of the symmetry operations from the predefined set can be applied. It is concluded that the space of symmetry matrices with elements from $\{0, \pm 1\}$ is the natural environment of lattice symmetries related to the reduced cells and that complete geometric characterization of matrices in the arithmetic holohedry provides a useful tool for solving practical lattice-related problems especially in the context of lattice deformation (and group-subgroup relations).

SIMMK: A PROGRAM FOR QUANTITATIVE DESCRIPTION OF CRYSTAL STRUCTURE SIMILARITY

Marcin Kowiel

Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland. email: mkowiel@ump.edu.pl

The estimation of crystal structure similarity index is important in crystals classification, comparison of polymorphs [1], quantitative isostructurality description [2] and *ab initio* crystal structure prediction [3]. Herein we propose a new similarity descriptor of crystal structures. The function is dependent on distances between the centres of corresponding atoms (d_i) and their sum of van der Waals radii (r_i).

$$I_{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{k} \max\left(0, \frac{r_{i}^{2} - d_{i}^{2}}{r_{i}^{2}}\right) \times 100\%$$

 d_i - distance between centres of corresponding atoms; r_i - sum of van der Waals radii of corresponding atoms; n - max(number of atoms in the first compound, number of atoms in the second compound); k - number of pairs;

The program that uses the function has been developed. For the calculation atom and structure matching is required. The matching can be done manually or automatically. Apart from structure-structure similarity index program computes molecule-molecule index as well.

The routine has been tested on a few pentacyclic triterpenoids of oleanane group.

References

[1] Dziubek, K. F. & Katrusiak, A. Z. Kristallogr., 219 (2004) 1–11.

[2] L. Fábián, A. Kálmán, Acta Cryst., B55 (1999) 1099-1108.

[3] Day, G. M., Cooper, T. G., et al.. Acta Cryst., B65 (2009) 107-125.

KRYSTALOGRAFIA ODKSZTAŁCENIA PLASTYCZNEGO PASMOWEJ STRUKTURY FERRYTU I AUSTENITU W BLACHACH ZE STALI TYPU DUPLEX

Janusz Ryś, Małgorzata Witkowska

Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Prezentowane badania dotyczą analizy procesu odkształcenia plastycznego pasmowej struktury ferrytu i austenitu w stali nierdzewnej typu duplex o silnej teksturze wyjściowej. Wytop modelowy ze stali ferrytyczno-austenitycznej 00H24N6 poddano obróbce cieplno-mechanicznej obejmującej kucie na gorąco oraz wyżarzanie i przesycanie z temperatury 1150°C a następnie walcowaniu na zimno w zakresie do 85% deformacji. Przeprowadzone badania obejmowały pomiary tekstur, analizę fazową oraz obserwacje mikrostruktury za pomocą mikroskopii świetlnej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Po obróbce wstępnej skład fazowy stali, tzn. udziały objętościowe ferrytu oraz austenitu wynosiły odpowiednio $V_V^F \sim 60\%$ i $V_V^A \sim 40\%$ [1,2]. W pasmach obu składowych fazach stwierdzono występowanie silnych tekstur wyjściowych. Ferryt wykazywał teksturę sześcienną {100}<001> a w teksturze austenitu dominującą składową stanowiła orientacja Gossa {110}<001> (Rys.1a). Relacje krystalograficzną pomiędzy głównymi składowymi tekstury obu faz opisywała zależność Baina (Rys.1b) [1,2].



Rys. 1 Wyjściowe tekstury po obróbce wstępnej: (**a**) - orientacja sześcienna ferrytu i orientacja Gossa austenitu, (**b**) - relacja Baina opisująca zależność pomiędzy głównymi składowymi tekstury.





Rys. 2 Schematyczna ilustracja płaszczyzn poślizgu symetrycznie nachylonych do kierunku walcowania w pasmach obu faz - (a) oraz rzuty stereograficzne przedstawiające aktywne systemy poślizgu - (b).

W wyniku równoczesnego odkształcenia plastycznego obu faz podczas walcowania na zimno obserwowano tworzenie się pasmowej morfologii struktury dwufazowej (Rys.3). Ze wzrostem odkształcenia następowało stopniowe zmniejszanie się grubości pasm ferrytu i austenitu, poniżej 1-2 µm przy odkształceniach sięgających 85% [1-4]. Jednocześnie w całym zakresie odkształceń stwierdzono stabilność głównych składowych tekstury, tzn.

orientacji sześciennej {100}<001> w ferrycie oraz orientacji Gossa {110}<001> w austenicie [1]. Obserwacje mikrostruktury ferrytu i austenitu po wybranych stopniach odkształcenia, prowadzone na przekrojach podłużnych walcowanych blach (KN_Z-KW_Z), uwidoczniły występowanie pasm poślizgu symetrycznych względem KW_Z w obszarach pasm obu faz (Rys.2a, 3).



Rys. 3 Mikrostruktura pasm ferrytu i austenitu po 60% odkształcenia z pasmami poślizgu w obu fazach symetrycznymi względem kierunku walcowania KW.

Podstawowe czynniki wpływające na przebieg procesu odkształcenia w badanej stali duplex to specyficzna struktura dwufazowa oraz orientacje wyjściowe składowych faz po obróbce wstępnej. Pasmowa morfologia ferrytu i austenitu stwarza odmienne warunki odkształcenia plastycznego w stosunku do stali jednofazowych ze względu na wzajemne oddziaływanie obu faz [1-4]. Z kolei orientacje wyjściowe zapewniły działanie systemów poślizgu symetrycznych względem kierunku walcowania KW_Z (Rys.2a,b), umożliwiając plastycznie zgodne odkształcenie pasm ferrytu i austenitu w szerokim zakresie deformacji. Obliczenia tensorów odkształcenia przeprowadzone dla czterech najwyżej naprężonych systemów poślizgu w każdej z faz (Rys.2a,b) a następnie ich zsumowanie wskazują, że składowe naprężeń odpowiadające za rotacje sieci wewnątrz pasm ferrytu i austenitu znoszą się wzajemnie [5]. W rezultacie ograniczonych rotacji sieci w obszarach obu składowych faz obserwowano stabilność głównych składowych wyjściowych tekstur ferrytu i austenitu, utworzonych na etapie wstępnej obróbki cieplno-mechanicznej (Rys.1a), do wysokich stopni odkształcenia.

Praca finansowana przez KBN w ramach projektu nr 10.10.110.720.

- [1] J. Ryś, W. Ratuszek, M. Witkowska, Arch. of Metall. & Mater., 50, 857 (2005).
- [2] J. Ryś, W. Ratuszek, M. Witkowska, Solid State Phenomena 130, 57 (2007).
- [3] J. Keichel, J. Foct, G. Gottstein, ISIJ International, 43, 1781 (2003).
- [4] J. Hamada, N. Ono, *Materials Transactions*, **51**, 635 (2010).
- [5] J. Ryś, Arch. of Metall. & Mater. to be published

BADANIA METEORYTU NWA 3118 ZA POMOCĄ ANALITYCZNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Marian Szurgot* i Krzysztof Polański**

 *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, kpolansk@uni.lodz.pl

Badania materii pozaziemskiej, zwłaszcza jej składu pierwiastkowego, mineralnego i izotopowego połączone z analizą mikrostruktury dostarczają cennych informacji o procesach tworzenia i ewolucji materii stanowiącej nasz układ planetarny. NWA 3118 to nowy meteoryt, znaleziony w grudniu 2003 roku w Maroku, który w 2005 roku został sklasyfikowany jako chondryt węglisty CV3 [1]. Nasze dotychczasowe badania skoncentrowano na wykrywaniu i analizie faz węgla w tym meteorycie [2]. Celem niniejszej pracy było określenie składu pierwiastkowego i mineralnego chondrytu NWA 3118.

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS produkcji Oxford Instruments, a do badań mikrostruktury skaningowy mikroskop elektronowy Tescan VEGA 5135. Badania prowadzono na okazie meteorytu w postaci wypolerowanej płytki (Rys. 1).



Rys. 1. Chondryt węglisty NWA 3118. (a) Widok meteorytu w świetle widzialnym, (b) obraz BSE meteorytu uzyskany pod mikroskopem elektronowym. Obrazy pokazują chondry i ciasto skalne z inkluzjami wysokotemperaturowymi CAI. Pole widzenia 20 mm x 14 mm.

Analiza średniego składu meteorytu NWA 3118 ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego chondrytu są: O (35.8 % wag.), Fe (25.8 %), Si (16.6 %) oraz Mg (12.9 %), które obejmują około 90 % całego składu mineralnego NWA 4435. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym około 10 % są: C (2.6 % wag.), Ca (2.4%), Al (2.4%), S (0.4), Cr (0.4%), Ni (0.4%) oraz Cl (0.2%). W cieście skalnym jest także obecny K (0.2 %) i Mn (0.2 %). Stosunki atomowe wybranych pierwiastków wynoszą: Mg/Si = 0.90, Fe/Si = 0.80 i Al/Si = 0.15. Ten skład i proporcje pierwiastków są zbliżone do składu wcześniej badanych chondrytów węglistych, ale stosunek Al/Si jest w NWA 3118 wyraźnie niższy.

Ujawniono i zanalizowano typowe dla tej klasy meteorytów struktury: chondry oraz inkluzje wysokotemperaturowe (Rys. 1 i 2). Stwierdzono, że najczęściej występują chondry porfirowe oliwinowe i porfirowe oliwinowo-piroksenowe. W niektórych chondrach obecne są globule troilitowe i troilitowo-kamacytowe (Rys. 1,3).

Oprócz oliwinów ((Mg,Fe)₂SiO₄), piroksenów rombowych ((Mg,Fe)SiO₃) i jednoskośnych (Mg,Fe,Ca)SiO₃) stanowiących główny składnik chondr i ciasta skalnego, wykryto także inne minerały: grafit, kamacyt, troilit i melilit. Głównym minerałem inkluzji wysokotemperaturowych (CAI) w cieście skalnym jest melilit. Stwierdzono, że w chondrycie NWA 3118 istnieją dwie populacje oliwinów: jedna z niską zawartością fajalitu (Fa6-15, wnętrze chondr)) i druga z jego wysoką zawartością (Fa26-58, ciasto skalne). Pirokseny wykazują skład: En90Fs6Wo4, En82Fs11Wo7,



En67Fs6Wo27, gdzie En to enstatyt, Fs to ferrosilit, a Wo to wollastonit.

Rys.2. Obrazy BSE chondr i ciasta skalnego w meteorycie NWA 3118. Oliwiny i pirokseny są reprezentowane przez kolor szary. Kolor ciemno-szary chondr i okruchów drobnokrystalicznej struktury ciasta skalnego świadczy o większej zawartości forsterytu (Fo) w oliwinie, kolor jasnoszary o dużej zawartości fajalitu (Fa) w oliwinie. Duży, ciemnoszary obiekt na Rys. (a) to inkluzja CAI.



Rys.3. (a) Globule troilitowo-kamacytowe wewnątrz chondry oliwinowej (oliwin - kolor ciemny, troilit i kamacyt - jasne). (b) Kryształ grafitu w obszarze ciasta skalnego (grafit - kolor czarny, oliwin o dużej zawartości fajalitu - jasny).

Skład pierwiastkowy i skład mineralny meteorytu NWA 3118: chondr, ciasta skalnego i inkluzji wysokotemperaturowych jak również mikrostruktura meteorytu potwierdzają pozaziemskie pochodzenie badanej skały oraz jej przynależność do grupy chondrytów węglistych CV3.

- [1] Meteoritical Bulletin, no. 89, MAPS **40** (2005) A2001.
- [2] M. Szurgot, A. Karczemska, M. Kozanecki, [w:] *Nanodiam*, S. Mitura, P. Niedzielski, B. Walkowiak (Eds.), PWN, Warszawa, 2006, Ch. 20.

BADANIA CHONDRYTU NWA 4560 ZA POMOCĄ ANALITYCZNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Marian Szurgot* i Krzysztof Polański**

 *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, kpolansk@uni.lodz.pl

Chondryty należą do grupy meteorytów, które utworzone w początkach formowania się Układu Słonecznego, zawierają zapis ewolucji naszego układu planetarnego, a analiza ich minerałów krystalicznych i amorficznych dostarcza wiedzy o historii, ewolucji oraz o przeobrażeniach materii Wszechświata. Meteoryt NWA 4560 został odkryty w 2006 roku w Maroku, a w roku 2010 został sklasyfikowany jako chondryt zwyczajny LL3.2 [1]. W naszych poprzednich pracach prezentowaliśmy wyniki badań minerałów meteorytu NWA 4560 uzyskane za pomocą spektroskopii Ramana [2] i techniki płytek cienkich [3]. Celem niniejszej pracy było określenie składu pierwiastkowego i składu mineralnego chondrytu NWA 4560 za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej.

Do określenia składu pierwiastkowego i mineralnego meteorytu zastosowano mikroanalizator rentgenowski EDX Link ISIS produkcji Oxford Instruments, a do badań mikrostruktury skaningowy mikroskop elektronowy Tescan VEGA 5135. Badania prowadzono na okazie meteorytu w postaci wypolerowanej płytki.

Rysunek 1(a) prezentuje okaz meteorytu NWA 4560 i jego mikrostrukturę widzianą w świetle przechodzącym, a rysunki 1 (b) i 2 ujawniają teksturę skały widzianą pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Cechą charakterystyczną tej grupy meteorytów jest obecność dobrze rozróżnialnych chondr, złożonych z agregatów kryształów oliwinów i piroksenów oraz drobnokrystaliczna struktura otaczającego chondry ciasta skalnego.



Rys. 1. Chondryt zwyczajny NWA 4560. (a) Widok płytki cienkiej meteorytu w świetle przechodzącym, niespolaryzowanym, (b) obraz BSE meteorytu uzyskany pod skaningowym mikroskopem elektronowym. Obrazy pokazują chondry i ciasto skalne.

Analiza średniego składu meteorytu NWA 4560 ujawniła, że głównymi pierwiastkami tworzącymi materię tego chondrytu są: O (42.7 % wag.), Fe (19.0 %), Si (19.1 %) oraz Mg (13.5 %), które obejmują około 94 % całego składu mineralnego NWA 4560. Istotnymi składnikami meteorytu o wkładzie łącznym około 6 % są: Al

(a)

(1.7 % wag.), Ca (1.5 %), S (0.8 %), Na (0.8 %), Cr (0.5%) i Ni (0.4%). Stosunki atomowe wybranych pierwiastków wynoszą: Mg/Si = 0.81, Fe/Si = 0.50 i Al/Si = 0.09, Ca/Si = 0.05, Ca/Al = 0.56, Ni/Si = 0.01. Ten skład i proporcje pierwiastków są zbliżone do składu wcześniej badanych chondrytów zwyczajnych grupy LL.

Stwierdzono, że najczęściej występują chondry porfirowe oliwinowe i chondry porfirowe oliwinowo-piroksenowe, których średnice są zwykle około 1 mm (Rys. 2). Czasem widoczne są euhedralne kryształy oliwinów (Rys. 2a). W niektórych chondrach obecne są globule i żyłki troilitowe i troilitowo-kamacytowe.

Oprócz oliwinów ($(Mg,Fe)_2SiO_4$), piroksenów rombowych ($(Mg,Fe)SiO_3$) i jednoskośnych (Mg,Fe,Ca)SiO₃) stanowiących główny składnik chondr i ciasta skalnego, zidentyfikowano także inne minerały: kamacyt, troilit oraz melilit.

Stwierdzono, że oliwiny w chondrycie NWA 4560 wykazują skład: Fo62-70Fa30-38, gdzie Fo oznacza forsteryt, a Fa to fajalit. Zawartość ferrosilitu (Fs) w piroksenach wynosi Fs9-35, a wollastonitu (Wo) wynosi Wo2-22. Skład: En89Fs9Wo2 oraz En64Fs32Wo4 to ortopiroksen, En82Fs13Wo5 i En76Fs17Wo7 to klinopiroksen pigeonit, a En61Fs17Wo22 to klinopiroksen augit. Enstatyt (En) we wszystkich piroksenach jest składnikiem dominującym, a jego udział molowy wynosi 61-89 %.



Rys. 2. Obrazy BSE chondr i ciasta skalnego w meteorycie NWA 4560. Oliwiny i pirokseny są reprezentowane przez kolor szary. Kolor ciemnoszary chondr i okruchów drobnokrystalicznej struktury ciasta skalnego świadczy o większej zawartości forsterytu (Fo) w oliwinie, lub większej zawartości ferrosilitu (Fs) w piroksenie, kolor jasnoszary oznacza dużą zawartość Fa lub/i Fs. Minerały jasne to kamacyt (Fe,Ni) i troilit (FeS). Wszystkie trzy obrazy pokazują chondry porfirowe oliwinowo-piroksenowe wraz z otaczającym je drobnokrystalicznym ciastem skalnym.

Meteoryt NWA 4560 to nowy ciekawy materiał pozaziemski. Analityczna mikroskopia elektronowa wzbogaciła naszą wiedzę o składzie mineralnym i mikrostrukturze tego chondrytu, jednocześnie potwierdziła nasze wcześniejsze ustalenia dokonane za pomocą mikrospektroskopii Ramana i techniki cienkich płytek.

- [1] M.K. Weisberg i in., Meteoritical Bulletin, no. 97, MAPS 45 (3) (2010) 449.
- [2] M. Szurgot, K. Kisiel, R. Kisiel, 51 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2009, Streszczenia komunikatów, s. 291.
- [3] M. Szurgot, 51 Konwersatorium Krystalograficzne, Wrocław 2009, Streszczenia komunikatów, s293.

IDENTYFIKACJA MINERAŁÓW EUKRYTU HaH 286 ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII RAMANA

Marian Szurgot^{*}, Anna Tomasik^{*} i Marcin Kozanecki^{**}

^{*}Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, mszurgot@p.lodz.pl ^{**}Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90 924 Łódź

Identyfikacja minerału za pomocą spektroskopii Ramana jest dokonywana przez porównanie otrzymanego widma Ramana z widmem wzorcowym minerału. Celem tej pracy było wykrycie i zidentyfikowanie minerałów obecnych w meteorycie HaH 286 za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Meteoryt Hammadah al Hamra 286 (HaH 286) znaleziony w marcu 2000 roku w Libii został sklasyfikowany jako eukryt [1], a to oznacza, że jest achondrytem należącym do grupy HED, pochodzącej prawdopodobnie z planetoidy Westa. Według aktualnych danych literaturowych zawartość anortytu w plagioklazie tego meteorytu wynosi 77-92 % mol. (An77-92) [1,2], zawartość ferrosilitu (Fs) w piroksenie wynosi 28-38 % mol. (Fs28-38), a zawartość wollastonitu w tym piroksenie wynosi 32-43 % mol (Wo32-43) [2]. Nasze dotychczasowe badania tego achondrytu dotyczyły składu pierwiastkowego i właściwości termofizycznych tej skały: ciepła właściwego, dyfuzyjności cieplnej oraz przewodności cieplnej [3-6]. Badania ramanowskie minerałów meteorytu HaH 286 przeprowadzono wykorzystując spektrometr T-64000 firmy Jobin-Yvon wyposażony w mikroskop konfokalny BX-40 Olympus.



Rys. 1. Eukryt HaH 286 z widocznymi minerałami tworzącymi substancję meteorytu. Główne minerały meteorytu to plagioklaz (biały), piroksen (ciemnoszary) oraz troilit (złocisty).

Okaz badanego meteorytu pokazano na Rys. 1, a przykładowe widma ramanowskie minerałów wzbudzonych linią 514.5 nm lasera argonowego są prezentowane na Rys. 2 oraz 3. Prezentowane widma ujawniają obecność: klinopiroksenu (Fe,Mg,Ca)₂[Si₂O₆] (Rys. 2) oraz skalenia sodowo-wapniowego plagioklazu NaAlSi₃O₈-CaAl₂Si₂O₈ (Rys. 3). Minerały mają swoje piki charakterystyczne umożliwiające ich identyfikację. W widmie klinopiroksenu z achondrytu HaH 286 liniami charakterystycznymi są piki 668

cm⁻¹ i 996 cm⁻¹ oraz tryplet z obszaru 320-400 cm⁻¹, a w widmie plagioklazu linie 487 i 505 cm⁻¹.



Rys. 2. Widmo Ramana ujawniające obecność klinopiroksenu w achondrycie HaH 286. Silne linie 668 i 996 cm⁻¹oraz słabsze linie 325, 368 i 399 cm⁻¹są dowodem na to, że minerałem tworzącym ten meteoryt jest augit lub pigeonit o znacznej zawartości wollastonitu.



Rys.3. Widmo Ramana z mikroobszaru zawierającego skaleń sodowo-wapniowy. Linie 487 i 504.6 cm⁻¹ są charakterystyczne dla plagioklazu zawierającego znaczną ilość anortytu.

Mikrospektroskopia Ramana achondrytu HaH 286 pokazuje, że zidentyfikowane w nim minerały są podstawowymi składnikami tego eukrytu, zgodnie z oczekiwaniami.

- [1] J.N.Grossman, J.Zipfel, Meteoritical Bulletin, no. 85, MAPS 36 (2001) A293.
- [2] Meteoritical Bulletin Database 2011.
- [3] M. Szurgot, [w:] II Seminarium Meteorytowe Olsztyn 2003, Olsztyn-Sosnowiec 2003, s.136.
- [4] M. Szurgot, 42nd Lunar & Planetary Science Conference (2011) #1150.pdf
- [5] M. Szurgot, T.W. Wojtatowicz, 78th Annual Meteoritical Society Meeting (2011) #5036.pdf
- [6] M. Szurgot, 78th Annual Meteoritical Society Meeting (2011) #5074.pdf

ZMIANY PARAMETRÓW SIECIOWYCH MONOKRYSZTAŁÓW ROZTWORÓW STAŁYCH Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ W ZAKRESIE 0,26 < x < 0,75

Robert Paszkowski, Krystyna Wokulska, Jan Dec

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

Ferroelektryczne monokryształy roztworów stałych niobianu strontowo barowego $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ (SBN) o grupie przestrzennej P4bm krystalizują w szerokim zakresie składów - 0,25 < x < 0,75 w temperaturze pokojowej [1]. Na podstawie wykresu równowagi fazowej układu SrNb₂O₆ - BaNb₂O₆ (rys.1) przeprowadzono pomiary parametrów sieciowych monokryształów wybranych składów z powyższego zakresu, ze szczególnym uwzględnieniem składów granicznych x = 0,26 i x = 0,75.





Pomiary wykonano z dużą precyzją na dyfraktometrze typu Bonda. Próbki przycięte były prostopadle i równolegle do osi Z układu tetragonalnego. Stosowano promieniowanie Cu K_{a1} o długości 0.15405929 ± 5 · 10⁻⁷ nm. Wyznaczono parametry sieciowe *a* i *c* w temperaturze pokojowej 298 ± 1 K. Widać na wykresie (rys. 2), że wraz ze wzrostem koncentracji strontu parametry sieciowe *a* i *c* maleją. Jest to związane ze stosunkiem promieni jonowych - *Sr/Ba* <1.





Ponieważ materiały te charakteryzuje występowanie relaksorowego przejścia fazowego, przeprowadzono temperaturowe pomiary parametrów sieciowych. Zaobserwowano wyraźną zależność charakteru przemiany od składu. Przy niskich zawartościach strontu obserwowano skokową zmianę parametru *c* sugerującą skokową zmianę uporządkowania w T_c . Natomiast w SBN75 obszar przejścia fazowego jest bardzo szeroki (rys.3), typowy dla relaksorów z rozmytą przemianą fazową. Dlatego określenie dokładnej temperatury przejścia fazowego wymagało dopasowania przy pomocy funkcji dc/dT i $d\alpha_c/dT$.



Rys. 3. Zestawienie zmiany parametru sieciowego i rozszerzalności termicznej w funkcji temperatury dla SBN75.

Wyznaczone wartości temperatury przejścia fazowego T_c badanych roztworów stałych zmieniały się w zakresie od 309,8 K dla SBN75 do 463 K dla SBN26.

Przypuszcza się, że zmniejszenie koncentracji Sr prowadzi do zmniejszenia nierównoważności pozycji Sr i Ba w komórce elementarnej, czyli wzrasta uporządkowanie. Obserwuje się zmniejszenie rozmycia przejścia fazowego. Równocześnie zmniejszenie stosunku Sr/Ba prowadzi do wzrostu niecentrycznej dystorsji oktaedrów tlenowych, tj. wzrasta przemieszczenie jonów Nb ze środka oktaedrów, co powodujące nieuporządkowanie w łańcuchach sieci krystalicznej 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] Ch.Nikasch, M.Göbbels, Phase relations and lattice parameters in the system SrO-BaO-Nb₂O₅ focusing on SBN (Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆), J. Crystal Growth, 269, 324 (2004).

BADANIA STRUKTURY KRYSTALICZNEJ WYGRZEWANYCH WARSTW Pd/C OSADZONYCH NA MONOKRYSZTALE KRZEMU

<u>Ryszard Diduszko</u>, Elżbieta Czerwosz

Instytut Tele- i Radiotechniczny, ul.Ratuszowa 11, 01-001 Warszawa

Warstwy Pd/C na podłożu monokrystalicznego krzemu były wytwarzane w ITR metodą PVD z zastosowaniem jako źródeł octanu palladu i fulerenu C_{60} . Następnie warstwy były poddawane procesowi CVD w temperaturze 650°C i w przepływie mieszaniny argonu i ksylenu. Struktura warstw była badana przed i po procesie wygrzewania w temperaturze 700°C w powietrzu, który to proces prowadził do wypalenia węglowej matrycy warstwy i odsłonięcia igiełkowych krystalitów Pd₂Si.

Pomiary dyfrakcyjne wykonywano na synchrotronie DESY w laboratorium Hasylab na linii pomiarowej W1. Zastosowano monochromatyzowaną długość fali promieniowania odpowiadającą linii miedzianej lampy rentgenowskiej $K_{\alpha 1}$ Cu. Zastosowano geometrię pomiarową typu GIXD – dyfrakcję przy ślizgowym padaniu wiązki pierwotnej. Kąt padania był stały i wynosił 2⁰.

Rezultaty pomiarów przedstawiono na dwóch dyfraktogramach. Próbki były przygotowane po procesach PVD/CVD, przed i po wygrzewaniu. Obserwowano głównie strukturę krystaliczną fazy heksagonalnej Pd₂Si, o grupie przestrzennej P-62m (189). Wyznaczone z pomiarów i analizy Rietvelda stałe sieci wynoszą a = 6.5452 Å, c= 3.4354 Å. Stała sieci a jest w przypadku naszych warstw większa o ok. 1% niż podawana w literaturze dla tej struktury, co świadczy o nieco innej stechiometrii.

Zdjęcie przedstawia obraz SEM igłowych krystalitów Pd₂Si na monokrystalicznym Si.





Dyfraktogramy warstwy Pd-C/Si wykonane metodą GIXD: lewy - po procesie CVD, prawy – po wygrzaniu w powietrzu.

RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA WARSTW TLENKOWYCH POWSTAŁYCH NA STALI 10CrMo9-10 DŁUGOTRWALE EKSPLOATOWANEJ

Monika Gwoździk

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Właściwości ochronne warstw tlenków powstających w czasie długotrwałej eksploatacji w podwyższonych temperaturach odgrywają równie istotny wpływ na właściwości użytkowe jak właściwości mechaniczne, w tym wytrzymałość na pełzanie i granica pełzania.

W ostatnich latach znaczny udział awaryjności elementów jest wynikiem korozji. Między innymi elementy takie jak wężownice przegrzewaczy wtórnych kotłów parowych ulegają uszkodzeniom z powodu nadmiernego korozyjnego ubytku grubości ścianki od strony zewnętrznej jak i wewnętrznej. Ubytek ten jest szeroko rozumianej korozji, do powstawania której przyczyniają się tworzące na powierzchni tlenki (lub ich brak), które nie zawsze pełnią ochronną rolę.

W prezentowanej pracy materiał do badań stanowiły próbki ze stali 10CrMo9-10 (10H2M) eksploatowanej w temperaturze 575°C w czasie 100000 godzin.

Analiza składu chemicznego stali została wykonana metodą emisyjnej spektroskopii iskrowej w emisyjnym spektrometrze iskrowym firmy Spectro. Natomiast analizę składu chemicznego poszczególnych warstw tlenkowych przeprowadzono na mikroskopie elektronowym skaningowym (SEM) JSM 5400 firmy JEOL, współpracującym z mikroanalizatorem rentgenowskim typu EDS.

Rentgenowską analizę fazową wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim SEIFFERT 3003T/T przy użyciu lampy kobaltowej o długości fali λ =0,17902nm. Parametry pracy dyfraktometru były następujące: napięcie zasilające 30kV, natężenie prądu 40mA, zakres kątów 20=15÷120°, krok kątowy 0,1°. W identyfikacji faz wykorzystano program komputerowy i bazę danych krystalograficznych DHN PDS. Badania przeprowadzono na powierzchni wewnętrznej rury, następnie powierzchnie warstwy spolerowywano na głębokość kilku mikrometrów i ponownie wykonywano pomiary rentgenowskie w celu określenia rodzaju poszczególnych warstw tlenkowych powstałych na badanej stali.

Wcześniejsze badania prowadzone na stali X10CrMoVNb9-1 (P91) eksploatowanej w temperaturze 535° C przez 70000 godzin wykazały, że warstwa tlenków powstała na tej stali złożona jest z trzech różnych warstw. Warstwa, która powstaje na granicy tlenek-przepływające medium to hematyt (Fe₂O₃). Pod tą warstwą występuje magnetyt (Fe₃O₄), pod którym z kolei znajduje się spinel, tj. mieszanina magnetytu i chromitu (Fe₃O₄).

- 1. Stachura S., Gwoździk M., Stradomski Z.: Energetyka 2/2010, s. 94-102.
- 2. Dobosiewicz J., Brunne K.: Energetyka 6-7/2007, s. 102-106.
- 3. Gwoździk M.: Inżynieria Materiałowa nr 2 (180), 2011, s. 69, 128-131.

IDENTYFIKACJA BLIZNIAKÓW AUSTENITYCZNYCH W MIKROSTRUKTURZE STALI TYPU TRIP

Magda Dryja, Blanka Kucharska

Instytut Inżynierii Materiałowej, Al. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa

Przemysł samochodowy należy do gałęzi gospodarki światowej, która ciągle stwarza zapotrzebowanie na materiały konstrukcyjne coraz bardziej wytrzymałe przy zachowaniu odpowiedniej podatności na kształtowanie technologiczne np. tłoczenie oraz odporność na korozję [1]. Duże korzyści płynące z przemiany martenzytycznej austenitu indukowanego odkształceniem plastycznym doprowadziły w ostatnim dziesięcioleciu do opracowania nowej grupy stali o strukturze wielofazowej, składającej się z ferrytu, bainitu oraz austenitu szczatkowego. Przemiana fazy γ o udziale od 10 do 15 % w martenzyt powoduje zwiększenie własności wytrzymałościowych wyrobu gotowego oraz zwiększenie plastyczności stali. Stale te noszą nazwę stali z efektem TRIP (Transformation Induced Plasticity) [2]. Podobnie jak dla materiałów kompozytowych, właściwości tego materiału są wypadkowa poszczególnych faz, ich udziału oraz morfologii. Bainit jest wytrzymała faza natomiast ciągliwy ferryt i austenit ułatwiają obróbkę plastyczną. Omawiana stal jest atrakcyjna pod względem wytrzymałościowym oraz z technologicznego punktu widzenia jednak jej niezwykłe właściwości ujawniają się w przypadku gwałtownego odkształcenia (wypadek samochodowy). W wyniku zderzenia następuje przemiana austenitu szczątkowego w martenzyt i pochłoniecie energii. Przy przemianie A→M dodatkowo pojawia się szczególna plastyczność zwana plastycznością przemiany [3].

Skład chemiczny analizowanej stali TRIP to: 0,15% wag. C; 1,5 % Mn (poprawa hartowności), dodatki Al 1,09% oraz Si 1,01%. Obróbka cieplna stali TRIP polega na wyżarzaniu w zakresie ferrytyczno-austenitycznym, szybkim chłodzeniu do temperatury przemiany bainitycznej, wytrzymaniu izotermicznym mającym na celu uzyskanie odpowiedniej ilości austenitu szczątkowego oraz powolnym chłodzeniu do temperatury otoczenia. Analizowana próbka była chłodzona z temperatury 850°C/60s z wytrzymaniem izotermicznym w temperaturze 400°C. Rys 1 przedstawia mikrofotografie cienkiej folii wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu optycznego (TEM). Uzyskana mikrofotografia przedstawia powstanie mikroblizniaków w stali TRIP.W wyniku rozwiązania dyfrakcji elektronowej stwierdzono występowanie fazy austenitycznej.



Rys. 1 Bliźniak austenityczny w stali typu TRIP, chłodzonej z temperatury 850°C/60s z wytrzymaniem izotermicznym w temp. 400°C, pole jasne, cienka folia TEM oraz odpowiadająca jej dyfrakcja elektronowa z rozwiązaniem.

- [1] M. Grządziel "Technologia wytwarzania stali wielofazowej, na przykładzie stali typu TRIP. Do zastosowań w przemyśle motoryzacyjnym" http://www.art2.com.pl/blog/2010/12/28/
- [2] A Grajcar, M. Opiela "Rozwój struktury stali typu TRIP podczas obróbki plastycznej na gorąco", Hutnik-wiadomości Hutnicze, nr 8, s. 402
- [3] J. Senkara, "Współczesne stale karoseryjne dla przemysłu motoryzacyjnego i wytyczne technologiczne ich zgrzewania", przegląd spawalnictwa 11/2009, s. 5

ASPEKTY FAZOWE PRZETAPIANIA WARSTWY WIERZCHNIEJ STALI SZYBKOTNĄCYCH

Józef Iwaszko

Instytut Inżynierii Materiałowej, Politechnika Częstochowska, ul. Armii Krajowej 19, 42-200 Częstochowa, e-mail: iwaszko@wip.pcz.pl

Modyfikacja warstwy wierzchniej spiekanych stali szybkotnących stanowi interesujące zagadnienie zarówno z utylitarnego, jak i poznawczego punktu widzenia czego dowodem są liczne prace i projekty badawcze realizowane w wielu ośrodkach naukowo-badawczych w kraju i na świecie [1-5]. Przetopienie warstwy wierzchniej wykonuje się najczęściej za pomocą wiązki lasera, strumienia plazmy bądź łuku elektrycznego. Ich użycie wywołuje w materiale bardzo duży gradient temperatury i w efekcie szybką krystalizację. Obecność struktur i faz nierównowagowych w przetapianym materiale jest w takim przypadku zjawiskiem często obserwowanym. Powstanie faz nierównowagowych wywiera znaczący wpływ na własności materiału i trwałość eksploatacyjną wyrobu. Mając zatem na uwadze znaczenie szybkiej krystalizacji w kształtowaniu struktury i własności materiału, podjęto próbę prześledzenia zmian w składach fazowych stali szybkotnących na poszczególnych etapach dokonywanych modyfikacji, a także po przetopieniu warstwy wierzchniej.

Materiał do badań stanowiły spiekana stal szybkotnące S390 firmy Böhler Edelstahl oraz stal szybkotnąca HS10-4-3-10 (SK10V) wytworzona w sposób klasyczny. Skład chemiczny stali S390 i HS10-4-3-10 prezentuje tabela 1. Próbki wymienionych stali poddano hartowaniu i trzykrotnemu odpuszczaniu, a następnie powierzchniowej obróbce przetopieniowej za pomocą metody GTAW (Gas Tungsten Arc Welding). Badania składu fazowego wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Seifert XRD3003. Zastosowano filtrowane promieniowanie lampy kobaltowej (λ =0,17902nm). Ustalono jednolite dla wszystkich próbek parametry pomiaru: tj. zakres kątowy 20-90°, krok kątowy 0.2°, czas zliczania impulsów 8s.

Stal	Zawartość pierwiastków [%]										
	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Mo	Ni	V	W	Co
S390	1,66	0,56	0,29	0,02	0,017	4,64	1,87	0,16	4,73	10,14	7,75
SK10V	1,2	0,5	0,4	0,03	0,03	4,00	3,30	0,4	3	10	10

Tab. 1. Skład chemiczny stali S390 i SK10V

Badania składu fazowego stali S390 w stanie wyjściowym (dostawy) wykazały obecność ferrytu stopowego oraz węglików typu M_6C (Co_3W_3C i $Fe_3W_3C - Fe_4W_2C$), MC (V_4C_3 i V_8C_7) i $M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$), z których dominującymi były węgliki M_6C (rys. 1a). Analogiczny skład fazowy stwierdzono także w stali HS10-4-3-10 (rys. 1b). Po hartowaniu strukturę stali spiekanej stanowił martenzyt z austenitem szczątkowym oraz węgliki pierwotne MC i M_6C nierozpuszczone w trakcie austenityzowania. Stal spiekana HS10-4-3-10 po hartowaniu posiadała analogiczną strukturę z tą jednak różnicą, że część węglików wykazywała lokalną segregację. Z kolei po obróbce cieplnej stal S390 uzyskała strukturę martenzytu odpuszczonego z równomiernie
rozmieszczonymi węglikami typu MC i M_6 C. Część węglików MC występowała w postaci silnie dyspersyjnych wydzieleń, dających efekt twardości wtórnej. Badania rentgenowskie nie ujawniły obecności austenitu szczątkowego, którego ilość w stali zahartowanej oszacowano na około 15%. Należy zatem sądzić, że w całości uległ przemianie w martenzyt. Odnotowany na tym etapie wzrost twardości to właśnie efekt wydzielenia się z przesyconego roztworu wysokodyspersyjnych węglików typu MC, ale także wpływ przemiany austenitu szczątkowego w martenzyt.



Rys. 1. Dyfraktogramy stali S390 (a) i HS10-4-3-10 (b)

Badania składu fazowego materiału przetopionego ujawniły na dyfraktogramach obecność refleksów od faz węglikowych, stwierdzono także występowanie martenzytu i znacznych ilości austenitu szczątkowego. Znamienną cechą stali przetopionych było ponadto przesunięcie kątowe refleksów od martenzytu spowodowane zmianą odległości międzypłaszczyznowych wywołaną silnym przesyceniem roztworu. Należy sądzić, że węgliki obecne w strukturze materiału przed przetopieniem zostały po przekroczeniu temperatury liquidus w znacznym stopniu rozpuszczone w stalowej matrycy, a następująca po tym szybka krystalizacja ograniczyła możliwość ich ponownego wydzielenia się, przyczyniając się do powstania silnie przesyconego nierównowagowego roztworu. Pod względem strukturalnym charakter zmian obserwowanych w stalach S390 i HS10-4-3-10 w strefie przetopienia był bardzo podobny, z tą jednak różnicą, że w przypadku stali proszkowej rozdrobnienie struktury było wyraźnie większe, co dowodzi, że szybkość chłodzenia była w tych próbkach wyższa.

Literatura

- R. Colaco, E. Gordo, E. M. Ruiz-Navas, M. Otasevic, R. Vilar, "A comparative study of the wear behaviour of sintered and laser surface melted AISI M42 high speed steel diluted with iron", Wear, 260 (2006) 949.
- [2] Bez autorów, "Chosing a surface treatment for P/M parts", May, MPR, (1996) 20.
- [3] M. Otasevic, R. Colaco, E. M. Ruiz-Navas, E. Gordo, R. Vilar, "Laser surface treatment of sintered M42 high-speed steel diluted with iron", Mater. Sci. Forum, 426-432 (2003) 2575.
- [4] S. Stolarz, B. Winsch, T. Narbutt, M. Czepelak, "Właściwości stali szybkotnących wytwarzanych metodą metalurgii proszków", Metalurgia proszków, (1996) 23.
- [5] M. Xian-xiu, H. Sheng-zhi, M. Teng-cai, W. Ying-min, L. Zhen-min, "Microstructure and wear resistance of high-speed steel treated with intense pulsed ion beam", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B239 (2005) 152.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF (R)-ETHYL 2-((3S,5aS,9aS,10aS)-3-METHYL-1,4-DIOXO-DECAHYDROPIRAZINE[1,2-a]INDOL-2(1H)-YL)PENTANOATE

J. Bojarska^a, L. Sieroń^a, W. Maniukiewicz^a, M. Remko^b

^aInstitute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łodź, Poland ^bDepartment of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University Bratislava, Odbojarov 10, SK-832 32 Bratislava, Slovakia

Perindopril (2*S*,3*aS*,7*aS*) - ((2-(1-(ethoxycarbonyl)-(*S*)-butylamino)-(*S*)-propionyl) octahydro-indole-2-carboxylic acid) and its pharmaceutically acceptable erbumine and arginine salts belong to the class of antihypertensive drugs, acting through the inhibition of angiotensin converting enzyme, a zinc metalloenzyme involved in the control of blood pressure [1,2]. The crystal structure of perindoprilat (pharmacologically active compound) has been determined in 1991 (see SIWBUV refcode in the CSD), [3].

The perindopril as an acid-ester prodrug plays an important role in the process of drug formulation and its bioavailability. Therefore it can be surprising that its threedimensional structure was unknown so long. Recently, we have published the crystal structures of two new forms (triclinic and monoclinic) of perindopril erbumine (CSD No. 818604 and 818605) [4]. In this context, at present we have focused interest on the structure of perindopril [5]. The preparation of pure perindopril is quite difficult [6] due to its sucsceptibility to degradation e.g. *via* intramolecular cyclization to form diketopiperazines. Therefore the resulting products are usually present as impurities in crude perindopril.

Here we report the first crystal structure of (*R*)-ethyl 2-((3S,5aS,9aS,10aS)-3-methyl-1,4-dioxo-decahydropyrazino[1,2-a]indol-2(1H)-yl) pentanoate, a degradation product of perindopril. Crystallographic data were recorded on the Bruker SMART APEXII CCD [7] diffractometer using Mo *K* radiation, at room temperature, up to a resolution limit of 0.93 Å. The absorption correction was applied using semi-empirical methods by SADABS program [8]. The structure was solved, by direct methods, with *R* = 0.029. E-map provided positions for all non-H-atoms.

The title compound ($C_{19}H_{26}N_2O_5$) crystallizes in space group $P4_12_12$ with a = 9.3574(2), b = 9.3574(2), c = 45.6369(9) Å, and Z = 8. The crystal packing exhibits weak C—H--O hydrogen bonds. No strong hydrogen bonds have been found.

Detailed discussion of the structural features concerning geometry and crystal packing will be presented.



ORTEP drawing of the title structure. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

References

- [1] L.H. Opie, Angiotensin Converting Enzyme Inhibitors, 2nd Edition. Wiley-Liss, New York, 1994.
- [2] S. Laurent, Am. J. Hypertens. 18 (2005) 155.
- [3] C. Pascard, J. Guilhem, M. Vincent, G. Remond, B. Portevin, M. Laubie, J. Med. Chem. 34 (1991) 663.
- [4] M. Remko, J. Bojarska, P. Jezko, L. Sieroń, A. Olczak, W. Maniukiewicz; "Crystal and molecular structure of perindopril erbumine salt", *J. Mol. Struct.*, May 2011, In press
- [5] M. Remko, J. Bojarska, P. Jezko, L. Sieroń, A. Olczak, W. Maniukiewicz, M.L. Główka; "Comparison of perindopril and its active metabolit – perindoprilat", In preparation.
- [6] Patent No US 2010/0016614 A1
- [7] Bruker (2002). SMART. Ver. 5.630 for WNT/2000. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA; Bruker (2003). SAINT-Plus (Ver. 6.45) and SHELXTL (Ver. 6.14). Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- [8] G.M. Sheldrick, SADABS. (2003) Ver. 2.10, University of Gottingen, Germany.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF OLANZAPINE PROPANONE SOLVATE MONOHYDRATE AND ISOSTRUCTURALITY STUDIES OF ALL OLANZAPINE FORMS

J. Bojarska, L. Sieroń, W. Maniukiewicz

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

Olanzapine,2-methyl-4-(4-methyl-1-piperazinyl)10H-thieno[2,3b][1,5]benzodiazepine, is one of the most important atypical antipsychotic agents of the new generation [1,2]. For this reason the crystal chemistry of olanzapine has been extensively explored. In particular, 14 olanzapine forms have been characterized by single X-ray diffraction studies (CSD Ver. 1.13, 2010) [3]. Our interest in the structure of the title compound was to examine its crystal packing and to use this information in conjunction with crystallographic data of other olanzapine forms, to study their isostructurality,which is a useful tool in the deeper understanding of close-packing principles.



Structure of olanzapine propanone solvate hydrate.

The crystal structure of olanzapine propanone solvate monohydrate, $[C_{17}H_{20}N_4S (H_2O) 0.5 (C_2H_6OC)]$, is very similar to the olanzapine dimethylsulfoxide solvate monohydrate $[C_{17}H_{20}N_4S (H_2O) 0.35(C_2H_6OS)]$ [4]. Both structures crystallized in the same space group (C_2/c) , have similar unit cell parameters and are stabilized *via* N-H \cdots O, C-H \cdots O hydrogen bonds and also C-H $\cdots \pi$ interactions, between the phenyl ring and the piperazine system, which is characteristic feature of all solid-state structures of olanzapine.

Detailed disscussion of isostructurality of known olanzapine forms in terms of the unit-cell similarity index [5] and volumetric index [6] will be presented.

References:

- [4] G.I. Polla, et al., International Journal of Pharmaceutics 301 (2005) 33.
- [5] A. Kalman, et al., Acta Cryst. B49 (1993) 1039.
- [6] L.Fabian & A. Kalman, Acta Cryst. B 55 (1999) 1099.

^[1] J.K. Chakrabarti, et al., J. Med. Chem., 23 (1980) 878.

^[2] H.Y. Meltzer, Curr. Opin. Pharmacol., 4 (2004) 53.

^[3] F.H. Allen; Acta Crystallogr., Sect.B, 58 (2002) 380.

ANALIZA DEPOZYTU WĘGLOWEGO W BADANIACH AKTYWNOŚCI KATALIZATORÓW Fe-Co/SiO₂ STOSOWANYCH W SYNTEZIE FISCHERA-TROPSCHA

J. Bojarska, P. Kwintal-Ogórek, W. K. Jóźwiak

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

Katalizatory Fe-Co należą do najbardziej aktywnych w syntezie Fischera-Tropscha (FT), która stanowi alternatywne źródło pozyskiwania paliw na drodze odpowiednich technologii (węgiel-CTL, gaz ziemny-GTL oraz biomasa BTL). Na aktywność katalizatorów mają wpyw warunki, w jakich zachodzi reakcja. Nieodpowiednio dobrane mogą prowadzić do ich dezaktywacji, gdyż na powierzchni katalizatora może odkładać się tzw. depozyt węglowy. Może on przybierać różne formy, np.: polimeryczną, atomową, powierzchniowych węglików, oligomeryczną lub grafitową [1,2,3].

Celem badań była jakościowa i ilościowa analiza depozytu węglowego powstającego w reakcji FT prowadzonej w naroście temperatury do 360, 370, 380° C (pod ciśnieniem 1 atm), przy zastosowaniu metod: XRD, TG-DTA-MS oraz TPH-MS. Katalizatory otrzymano metodami: mokrej impregnacji (34 % Fe / 51 % Co / SiO₂, 34% Fe / 51% Co / 1,5 % K / SiO₂), współstrącania przez osadzanie na nośniku (34 % Fe / 51 % Co / SiO₂) oraz przez odparowanie wody z mieszaniny azotanów żelaza i kobaltu (40 % Fe / 60 % Co). Katalizatory poddano suszeniu (w temperaturze ok. 100 ° C), kalcynacji (w temperaturze 400 °C) oraz redukcji (w 350 °C) w czystym wodorze.

Badania TG-DTA-MS pokazały, że węgiel odpowiedzialny za dezaktywację, odkłada się głównie w postaci grafitu. W przypadku katalizatorów otrzymanych metodą współstrącania występuje większy jego udział niż dla katalizatorów impregnowanych. Jednakże w wysokich temperaturach można zaobserwować obecność CO₂, którego zawartość waha się w przybliżeniu 60% dla wszystkich badanych katalizatorów.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów metodą TPH-MS, stwierdzono największy udział grafitu, blokującego dostęp do centrów aktywnych, co może prowadzić właśnie do dezaktywacji katalizatorów.

W celu określenia zmian powierzchniowych katalizatorów po reakcji w różnych temperaturach (360, 370, 380 ° C) próbki poddano analizie dyfraktometrycznej. Wykazała ona, że powierzchnia metaliczna pokrywa się depozytem węglowym. Nie zaobserwowano węglików żelaza ani kobaltu.

Podsumowując, głównym powodem dezaktywacji katalizatorów Fe-Co jest w głównej mierze grafit.

Literatura:

- [1] M. Luo, B.H. Davis; Appl. Catal. A., 246 (2003) 171.
- [2] Y. Bi, A.K. Dalai; J. Chem. Eng., 81 (2006) 230.
- [3] P. Kwintal, J. Bojarska, W.K. Jóźwiak, Polish J. Chem., 83 (2009) 1837.

DETERMINATION OF THE POLYMORPHIC PHASES OF THE NANOCRYSTALLINE ZIRCONIA POWDERS PREPARED BY PRECIPITATION METHOD

<u>J. Bojarska</u>^a, M. Kozanecki^b, A. C. Duque Salazar^c, I. Dobrosz-Gómez^c, M. A. Gómez-Garcia^c, W. Maniukiewicz^a, J. M. Rynkowski^a

^aInstitute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Łódź, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland ^bDepartment of Molecular Physics, Technical University of Łódź, Poland ^cG.I.A.N.T. Grupo de Investigación en Aplicación de Nuevas Tecnologías, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales

There is a great interest of nanomaterials science in zirconium oxide (ZrO_2) due to its extraordinary mechanical, electronic, and thermodynamic properties. This led to its various applications, such as solid-state electrolyte, thermal barrier coating, sensor, as well as catalyst and catalytic support [1,2]. ZrO_2 is an important material due to its excellent chemical resistance, refractory character, ionic conductivity and polymorphic nature, which has considerable technological importance [3].

In the previous report we presented the studies of the nanocrystalline ZrO_2 synthesized by the combustion method. Currently, the study of zirconia powders obtained by precipitation method was performed. Zirconium nitrate hydrate $(ZrO(NO_3)_2H_2O)$ was used as a zirconium source. The effect of the precipitating agent (NaOH / NH₄OH), its concentration (2M / 6.5M) as well as the sequence of its addition to the precursor solution (the base to the salt / the salt to the base) was studied. The powders were characterized qualitatively and quantitatively by X-ray diffraction and Raman Spectroscopy. The aim of this investigation was the comparison of the results obtained using both techniques. The X-ray study was performed by using a PANalytical X-ray diffractometer, with X^Ccelerator (with nickel-filtered Cu K_a radiation) and PDF-4 database [4]. Raman spectra were acquired at room temperature using FT-Raman spectrometer MultiRAM (Bruker GmbH) with spectral resolution 1 cm⁻¹. Nd:YAG laser (1064 nm, power 500 mW) was used to excite the samples. It was observed that zirconia presents tetragonal and monoclinic phases, the same as previously [5]. The tetragonal form of ZrO₂ was found to be dominant in the case of powders prepared using NaOH as a precipitating agent, while the mixture of monoclinic and tetragonal (to a considerable extent) is present in the case of using NH₄OH.

Detailed discussion of results will be presented at the conference.

References

- [1] I. Baldychev, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Appl. Catal. A: General. 356 (2009) 225.
- [2] I. Berkby, R. S. Key, Eng. Mater. 122 (1996) 527.
- [3] R. Heathcote, Zirconia, Am. Ceram. Soc. Bull. 72 (6) (1993) 123.
- [4] JCPDS PDF-4 release, 2004, ICDD Newton Square, PA,USA.
- [5] Book of Abstracts, Polish Crystallographic Meeting, Wrocław, A-66 (2010) 139.

Spis Uczestników i autorów prac List of participants and authors

(czcionką pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium)

Robert	Albrecht	Katowice	A-72
Ross J.	Angel	USA	B-13
Michalina	Anioła	Poznań	B-46
Michał	Babij	Wrocław	A-23
С.	Bähtz,	Niemcy	A-76
David	Baker	Czechy	<i>R-02</i>
Katarzyna	Banaszak	Poznań	R-05
J.	Baran	Wrocław	A-09
Piotr	Baran	Warszawa	<i>B-52</i>
Katarzyna	Baranowska	Gdańsk	A-35, A-52, A-53, B-11
Piotr	Barczyński	Poznań	B-16
Sławomir	Bartkowiak	Poznań	B-65
Elżbieta	Bartoszak-	Poznań	A-83
	Adamska		
Maciej	Barys	Wrocław	B-23, B-30
Julia	Bąkowicz	Wrocław	A-55
Barbara	Becker	Gdańsk	A-36, A-37, A-47
Izabela	Behrendt	Gdańsk	<i>R-04</i>
Wioletta	Bendzińska	Poznań	B-47
Marek	Berkowski	Warszawa	A-81, A-82
Michał	Białek	Wrocław	B-58
Wojciech	Białek	Poznań	A-05
Agata	Białońska	Wrocław	A-25, B-24, B-25
Monika	Biernacka	Wrocław	B-25
Zdzisław	Błaszczak	Poznań	B-65, B-66, B-67
Agata	Błażewicz	Warszawa	<i>B-52</i>
Dorota	Boczula	Wrocław	<i>B</i> -27
Włodzimierz	Bogdanowicz	Katowice	A-72, A-74
J.	Bojarska	Łódź	B-83, B-84, B-85, B-86
Dominika	Borek	USA	B-02, R-04
Elena	Borowska	Warszawa	A-20
Michał	Borysiewicz	Warszawa	A-71
Robert	Bronisz	Wrocław	B-24, B-25
Marta	Brożyńska	Wrocław	B-25
Iwona	Bryndal	Wrocław	A-46
К.	Brzezinski	USA	<i>B-01</i>
Anna	Bujacz	Łódź	B-03, R-03, A-01
Grzegorz	Bujacz	Łódź	R-03, A-01

Maciej	Bujak	Opole	B-13
Mateusz	Bulman	Gdańsk	A-35
Weizhao	Cai	Poznań	B-44
Alicja	Cały	Wrocław	B-27
<i>R</i> .	Caputo	Szwajcaria	<i>R-08</i>
Stefan	Carlson	Szwecja	A-78
Yngve	Cerenius	Szwecja	A-78
Elżbieta	Chełmecka	Katowice	B-61
Sylwia	Chmielewska	Poznań	B-14, B-15
Marek	Chmielewski	Warszawa	A-27
Jarosław	Chojnacki	Gdańsk	A-36, A-37, A-47, A-51, W-1,
			W-2
Paulina	Ciećwierz.	Warszawa	A-38
А.	Ciesielska	Poznań	B-01
Maria	Cieślak-	Wrocław	A-18
	Golonka		-
Zbigniew	Ciunik	Wrocław	B-23, B-30
Anthonv W.	Coleman	Francia	A-29
Seth	Cooper	USA	<i>R-02</i>
Ewelina	Czerniec-	Warszawa	B-21
	Michalik		
Karolina	Czerwińska	Warszawa	B-10
Elżbieta	Czerwosz.	Warszawa	B-79
Radosław	Czopnik	Wrocław	W-5
Ewelina	Czubacka	Łódź	A-10, A-11, A-12, A-13
Oksana	Danylyuk	Warszawa	A-29
Jolanta	Darul	Poznań	A-78
Marek	Daszkiewicz	Wrocław	A-18, A-69, A-70
М.	Dauter	USA	B-01
Z.	Dauter	USA	<i>B-01</i>
Agnieszka	Dabrowska	Gdańsk	A-47
Marek	Dabrowski	Warszawa	A-22
Jan	Dec	Katowice	B-78
Grzegorz	Dercz	Katowice	A-77, A-74
Ryszard	Diduszko	Warszawa	A-81, A-82, B-79
Frank	DiMaio	Czechy	<i>R-02</i>
Anna	Dobija	Kraków	A-49
Ι.	Dobrosz-Gómez	Kolumbia	B-86
Danuta	Dobrzyńska	Wrocław	<i>B-27</i>
Rafał	Dolot	Łódź	A-07
Anna	Dołęga	Gdańsk	A-35, A-52, A-53
Paulina	Dominiak	Warszawa	R-17
Viktor	Domukhovski	Warszawa	A-81, A-82
Krzysztof	Drabent	Wrocław	A-25
Maciei	Dranka	Warszawa	B-08, B-09
M.	Drozd	Wrocław	A-09
Henryk	Drozdowski	Poznań	R-09, B-63, B-64, B-65, B-66,
·			B-67, B-68, B-69

Pawel	Drożdżal	Poznań	B-05
Magda	Drvia	Czestochowa	B-81
Z.	Drzazga	Katowice	B-33
Aleksandra	Drzewiecka	Lublin	A-24, B-22
Marek	Duczmal	Wrocław	B-12
D.	Dudzic	Wrocław	A-09
A.C.	Duaue Salazar	Kolumbia	B-86
Krzysztof	Durka	Warszawa	A-21, A-20, A-22, A-38
Izabela	Dvhała	Lublin	A-08
Elżhieta	Dynowska	Warszawa	A-71
Kamil F	Dziuhek	Poznań	<i>B</i> -53
Rarhara	Filinowicz	Wrocław	A-25
Janbara	Fink-Finowicki	Warszawa	A-82
Jun	Foldit	Warldwide	R_{-02}
	Contenders	<i>monumue</i>	R-02
	Group		
Anno	Group	Doznań	B 50
Anna D	Corozorok	I Uznan Wroelow	D-37 D-42
I. Daniuar	Gaiczaick	Warszawa	D-43 1 82
Dariusz, Lakub	Gawryluk	vv ar szawa	A-02
Jakub	Cagar	Wnoolow	\mathbf{W} 5 A 64
Aima	Gągor Cilali	wrociaw Doznań	W-3, A-04
Mirek	Gliski	Poznań Doznań	R-02
D. Miahal	Glaser Closur ol-i	Poznan Waraz aru a	A-10
Micnai Manala I	Glowacki Clássika	warszawa	$\begin{array}{c} A-\delta I \\ D \ 1 \\ C \ D \ 1 \\ \end{array}$
Marek L.	Glowka		R-16, B-17
Monika	Gluch-Lutwin	Krakow	A-03
Sylwia	Godlewska	Gaansk	A-52
Jolanta	Gołka	Lodz	B-1/
1 omasz.	Goryczka	Katowice	A-08
<i>M.A.</i>	Gomez-Garcia	Kolumbia	<i>B-80</i>
Ludwik	Gorski	Otwock-Swierk	A-75
<i>T</i> .	Gron	Katowice	A-64
Izabela	Gryca	Katowice	B-35, B-36
Marlena	Gryl	Kraków	A-30
Ewa	Grzanka	Warszawa	S-3
M.	Grzesiak	Kraków	A-65
Lubomir D.	Gulay	Ukraina	A-69, A-70
Piotr A.	Guńka	Warszawa	<i>B-08</i>
Wojciech	Gurdziel	Katowice	A-74, A-77
Paweł	Gusin	Katowice	<i>R-06</i>
Philip	Gütlich	Niemcy	<i>R-19</i>
Monika	Gwoździk	Częstochowa	A-80, B-80
Andrzej K.	Gzella	Poznań	<i>B-59</i>
Barbara	Hachuła	Katowice	A-26, A-33
Sotiris K.	Hadjikakou	Grecja	B-50
Tomasz	Hałas	Poznań	B-63
Jerzy	Hanuza	Wrocław	A-46
<i>J</i> .	Heimann	Katowice	A-64

Zbigniew	Hnatejko	Poznań	B-16
М.	Hodorowicz	Kraków	A-31
St.	Hodorowicz	Kraków	A-31
Edward	Iller	Otwock-Świerk	A-75
Józef	Iwaszko	Częstochowa	B-82
Ryszard	Jakubas	Wrocław	W-5
Ε.	Jakubczyk	Częstochowa	A-73
Jan	Janczak	Wrocław	A-32, A-42, A-43, A-44, A-45,
			B-18, B-19, B-27, B-43, B-58
Elzbieta	Jankowska	Gdańsk	R-04
Anna	Jarczyk	Katowice	A-26
Artur	Jarmołowski	Poznań	A-02
Katarzyna N.	Jarzembska	Warszawa	R-13, R-17, A-22
Mariusz	Jaskólski	Poznań	R-02, R-03, R-04, S-3, W-3,
			A-01, A-05, B-01, B-05
Said	Jebors	Francja	A-29
Izabela	Jendrzejewska	Katowice	A-66, A-68
Lucjan B.	Jerzykiewicz	Wrocław	B-12
Maja	Jędrzejewska	Poznań	B-67
<i>W. K.</i>	Jóźwiak	Łódź	B-85
Kamila	Kacperczyk	Katowice	A-66
Dariusz	Kajewski	Katowice	A-66
Przemysław	Kalicki	Warszawa	A-27, B-28
Urszula	Kalinowska	Łódź	A-19
Radosław	Kamiński	Warszawa	R-13, A-21, A-22
Andrzej	Kapturkiewicz	Warszawa	R-14
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	B-28, B-49
Zbigniew	Kaszkur	Warszawa	S-1, S-4
Andrzej	Katrusiak	Poznań	A-67, B-20, B-26, B-44, B-45,
			B-46, B-48, B-53, B-70
Maciej	Kazmierczyk	Poznań	<i>R-02</i>
Michał	Kaźmierczak	Poznań	B-70
Leszek	Kępiński	Wrocław	B-62, S-2
Mateusz	Kęska	Wrocław	A-28
Firas	Khatib	Czechy	<i>R-02</i>
Ryszard	Kierzek	Poznań	<i>B-05, B-06</i>
Rusudan	Kikaleishvili	Warszawa	A-81, A-82
Agnieszka	Kiliszek	Poznań	B-06
Vasyl	Kinzhybalo	Wrocław	A-14
Marcin T.	Klepka	Warszawa	A-71
М.	Knapp	Hiszpania	A-76
Andrzej	Kochel	Wrocław	B-71
Dorota	Komornicka	Wrocław	A-63
Cezary	Kolan	Częstochowa	A-80
Robert	Kołodziejczyk	Poznań	R-04
Zofia	Kosturkiewicz	Poznań	R-01
Marcin	Kowiel	Poznań	B-59, B-73
Maciej	Kozak	Poznań	A-02, A-57, A-58, A-59, A-84

Anna	Kozakiewicz	Toruń	B-31
М.	Kozanecki	Łódź	<i>B-77, B-86</i>
Marcin	Kozieł	Kraków	A-41
Anna E.	Kozioł	Lublin	A-08, A-24, B-22
Mirosław	Kozłowski	Warszawa	A-82
L.	Krajczyk	Wrocław	A-73
Agnieszka	Krakowiak	Łódź	A-07
Jacek	Krawczyk	Katowice	A-74, A-77
Marta S.	Krawczyk	Wrocław	B-56
Monika K.	Krawczyk	Wrocław	B-56, B-57
Mirosława	Królikowska	Poznań	B-14, B-15
Rafał	Kruszyński	Łódź	A-10, A-11, A-12, A-13, B-39,
			<i>B-40, B-41</i>
Piotr	Krzeczyński	Warszawa	<i>B-21</i>
Szymon	Krzywda	Poznań	<i>R-02, A-05</i>
Włodzimierz	Krzyżosiak	Poznań	<i>B-06</i>
Teresa	Kubacka	Poznań	A-48
<i>A</i> .	Kubiak	Łódź	A-79
Krzysztof	Kubiak	Rzeszów	A-72
Ryszard	Kubiak	Wrocław	A-45
Maciej	Kubicki	Poznań	B-16, B-50
Marek	Kubiszewski	Warszawa	B-21
Marcin	Kubsik	Warszawa	R-17
Blanka	Kucharska	Częstochowa	B-81
Paweł	Kuczera	Kraków	<i>R-07</i>
<i>A</i> .	Kuna	Kraków	R-08
Arkadiusz	Kupczak	Kraków	R-08
Teresa	Kurc	Wrocław	A-42, A-43
Magdalena	Kurek	Poznań	B-66
Michalina	Kurnatowska	Wrocław	B-62
Katarzyna	Kurpiewska	Kraków	A-06, B-04
Joachim	Kusz	Katowice	R-19, A-26, A-33, A-34, B-60,
			B-61
Anna	Kwiecień	Wrocław	B-23, B-30
<i>P</i> .	Kwintal-Ogórek	Łódź	B-85
Christian	Lathe	Niemcy	A-78
Barbara	Latko	Wrocław	<i>B-12</i>
Janusz	Leciejewicz	Warszawa	B-29
Barbara	Leśniewska	Warszawa	A-29
Krzysztof	Lewiński	Kraków	A-06, B-04
Stefan	Lis	Poznań	<i>B-16</i>
Tadeusz	Lis	Wrocław	A-46, B-51, B-54, B-55, B-56,
			B-57
Joanna	Loch	Kraków	A-06, B-04
Lechoslaw	Lomozik	Poznań	<i>B-05</i>
Angelika	Losik	Poznań	B-47
K.	Luberda-	Kraków	A-54
	Durnaś		

Sergiusz	Luliński	Warszawa	A-38, A-21, A-20
Wiesław	Łasocha	Kraków	A-40, A-41, A-49, A-54, A-65
Marta	Łaszcz	Warszawa	B-21
Paweł	Ławniczak	Poznań	A-15, A-16, A-17
Krystyna	Ławniczak-	Warszawa	A-71
	Jabłońska		
Małgorzata	Łochyńska	Poznań	A-01
М.	Łoś	Kraków	A-54
Wojciech	Łuniewski	Warszawa	B-21
Barbara	Machura	Katowice	<i>B-33, B-34, B-35, B-36, B-37,</i>
			B-38, B-39, B-40, B-41
Ewa	Maciążek	Katowice	A-66, A-68
Izabela	Madura	Warszawa	B-10
Piotr	Malecki	Poznań	B-07
Е.	Malicka	Katowice	A-64
Maura	Malinska	Warszawa	R-14
J. G.	Małecki	Katowice	A-50
Hanna	Małuszyńska	Poznań	A-61
W .	Maniukiewicz	Łódź	A-79, B-83, B-84, B-86
Tomasz	Manszewski	Poznań	B-16
Mariusz	Marchewka	Wrocław	A-46
Anna	Maroń	Katowice	A-50
Wojciech	Marynowski	Gdańsk	A-53
Dariusz	Matosiuk	Lublin	A-08, B-28
Jan	Maurin	Warszawa	B-52
Adam	Mazurek	Warszawa	B-52
Adrian	Mermer	Wrocław	A-60
К.	Michalik	Katowice	<i>B-33, B-34</i>
Karolina	Michalska	Poznań	B-05
Anna	Michta	Katowice	B-60, B-61
Anna	Mietlarek-	Gdańsk	A-36, A-37
	Kropidłowska		
<i>R</i> .	Minikayev	Warszawa	A-76
Barbara	Mirosław	Lublin	<i>B-22</i>
Mariusz	Mojzych	Siedlce	B-49
Anna	Mondry	Wrocław	A-23
Izabella	Mossakowska	Wrocław	A-28
<i>J</i> .	Mroziński	Wrocław	B-41
Magdalena	Murawska	Poznań	A-84
Marian	Myskiv	Ukraina	A-14
Barbara	Nawrot	Łódź	A-07
Iwona	Nawrot	Katowice	B-33, B-34
Reinhard	Neder	Niemcy	R-19
Wojciech	Nitek	Kraków	A-31, A-39, A-41, A-49, A-65
Jacek	Nowacki	Warszawa	R-14
A. M.	Nowak	Wrocław	A-32
Maria	Nowak	Katowice	A-33, A-34, B-60, B-61
Krzysztof	Nowakowski	Poznań	B-68, B-69

Waldemar	Nowicki	Poznań	A-78, A-83
Justyn	Ochocki	Łódź	A-19
Andrzej	Okuniewski	Gdańsk	A-47
Andrzej	Olczak	Łódź	R-16, R-18, B-17
Joanna	Olejarz	Wrocław	A-56
Anna	Olejniczak	Poznań	<i>B-46</i> , <i>B-26</i>
Barbara	Oleksyn	Kraków	A-39
Arkadiusz	Onyszko	Rzeszów	A-72
Marta	Orlikowska	Gdańsk	B-02, R-04
Kinga	Ostrowska	Poznań	A-67
Kinga	Ostrowska	Warszawa	A-24
Marcin	Oszajca	Kraków	A-40
Marta	Otręba	Wrocław	B-51
Zbyszek	Otwinowski	USA	B-02, R-04
Anita M.	Owczarzak	Poznań	B-50
Magdalena	Ozga	Łódź	A-07
_ A. W.	Pacyna	Kraków	A-64
Joanna	Palion	Katowice	B-41
Damian	Paliwoda	Poznań	B-53
Santosh	Panjikar	Niemcy	A-01
W.	Paszkowicz	Warszawa	A-76
Robert	Paszkowski	Katowice	B-78
Ewa	Patyk	Poznań	B-45
Cz.	Pawlaczyk	Poznań	A-16
Katarzyna	Pawlus	Wrocław	B-54
Hanna	Pawłowska	Poznań	B-26
Jerzy	Pełka	Warszawa	S-6
Monika	Pędras	Katowice	A-33
Agata	Piaskowska	Kraków	A-31
Iva	Pichova	Czechy	R-02
Roman	Pielaszek	Warszawa	S-2
Joanna	Pieńkowska	Poznań	A-02
Zuzanna	Pietralik	Poznań	A-57, A-58, A-59
Adam	Pietraszko	Wrocław	A-09, A-15, A-17, A-63, W-4
Agnieszka	Pietrzyk D	Poznan	A-01
Paweł	Piszora	Poznan	A-/6, A-/8
Agnieszka	Pladzyk	Gdansk	B-11
Luis Aparici	Plaza Divisio de m	Gdansk Domenia	A-51
Agnieszka	Plulecka Dodaiadlo	Poznan Doznań	B-4/
Marcin	Poasiaaio	Poznan Doznań	B-4J
Katarzyna	Pogorzelec- Glaser	Poznan	A-13, A-10, A-17
Krzysztof	Polański	Łódź	B-75, B-76
Urszula	Polata	Wrocław	A-18
Łukasz	Ponikiewski	Gdańsk	B-11
Zoran	Popovic	USA	R-02
Mariola	Puszyńska-	Wrocław	A-18
	Tuszkanow		

<i>A</i> .	Rafalska-	Kraków	A-41, A-65
	Łasocha		
М.	Remko	Łódź	<i>B-83</i>
Rebeca	Torrente	Gdańsk	A-35
Magnolia	Rodriguez		
<i>J</i> .	Rogowski	Łódź	A-79
Anna	Romaniuk	Poznań	B-64
М.	Ruszkowski	Poznań	B-01
Urszula	Rychlewska	Poznań	B-47
<i>J.M</i> .	Rynkowski	Łódź	B-86
Wojciech	Rypniewski	Poznań	R-05, B-06, B-07
Janusz	Ryś	Kraków	B-74
Marzena	Rządkowska	Lublin	<i>B</i> -28
Dieter	Schollmeyer	Germany	A-14
Tomasz	Seidler	Kraków	A-30
Bartosz	Sekuła	Łódź	<i>B-03</i>
Janusz,	Serwatowski	Warszawa	A-20, A-21, A-22, A-38
V.Ya.	Shemet	Ukraina	A-70
Miłosz	Siczek	Wrocław	B-51, B-55, B-56
Jan	Sieniawski	Rzeszów	A-72
Tomasz	Sierański	Łódź	A-10, A-11, A-12, A-13
L.	Sieroń	Łódź	<i>B-83, B-84</i>
Magdalena	Sikora	Poznań	B-48
Wiesława	Sikora	Kraków	R-08
Michał M.	Sikorski	Poznań	B-01
<i>R</i> .	Sitko	Katowice	A-64
Piotr	Skowron	Gdańsk	<i>R-04</i> , <i>B-02</i>
Piotr	Sobota	Wrocław	<i>B-12</i>
Katarzyna	Stadnicka	Kraków	A-03, A-30, A-62
Wojciech	Starosta	Warszawa	B-29
Przemysław	Starynowicz	Wrocław	A-60, B-12
Janusz	Stefańczyk	Lublin	A-08
Walter	Steurer	Szwajcaria	<i>R-07</i>
Szymon	Stolarek	Warszawa	R-12
Kazimierz	Stróż	Katowice	R-20, B-72
Marta	Struga	Warszawa	<i>B-22</i>
Marzena	Suder	Kraków	A-03
Kinga	Suwińska	Warszawa	A-29
Elżbieta	Szacoń	Lublin	A-08, B-28
Marek	Szafrański	Poznań	A-48
Andrzej	Szczepaniak	Poznań	A-05
Małgorzata	Szczesio	Łódź	R-16, B-17
Robert	Szczęsny	Toruń	B-31
Barbara	Szechner	Warszawa	A-27
Daniel	Szulczyk	Warszawa	<i>B-22</i>
Marian	Szurgot	Łódź	B-75, B-76, B-77
Aneta	Szymańska	Gdańsk	<i>R-04, B-02</i>
Anna	Szyprowska	Warszawa	B-21

Katarzyna	Ślepokura	Wrocław	R-13, A-04
Małgorzata	Śliwińska-	Poznań	B-67
-	Bartkowiak		
Jan	Śliwiński	Kraków	A-39
А.	Świtlicka	Katowice	B-40, B-39, B-41
Kamila	Taczanowska	Wrocław	A-28
Michał	Taube	Poznań	A-02
А.	Tekin	Szwaicaria	R-08
Tadeusz	Tkaczvński	Lublin	A-08
Anna	Tomasik	Łódź	B-77
Paweł E.	Tomaszewski	Wrocław	S-5
Adam	Truchlewski	Łódź	R-15
Kinga	Trzcińska	Warszawa	B-21
Bartosz	Trzewik	Kraków	A-30
Ilona	Turowska-Tvrk	Wrocław	A-55 A-56
K	Tusnio	Poznań	<i>B-01</i>
Aleksandra	Tvl	Katowice	B-60 B-61
Malgorzata	Tyszka-	Kraków	A-03
11241501 2444	Czochara	III WHO IF	11 00
Zhioniew	Urhanek	Kraków	A-39
Zotghiew Zofia	Urbańczyk-	Warszawa	A-27 B-28
Zojtu	Linkowska	mu szamu	11 27, D 20
Iózef	Lipkowska Utko	Wrocław	B-12
Veneta	Videnova-	Wrocław	A-32 A-42 A-43 R-18 R-19
<i>i</i> chciu	A drahińska	mocum	1 52, 11 +2, 11 +3, D 10, D 17
Constantinos	Vorgias	Grecia	B-07
Maria	Wandas	Wrocław	A-46
Jerzy	Warczewski	Katowice	R-06
Danuta	Wawszczak	Otwock-Świerk	A-75
Magdalena	Welke	Toruń	B-32
Grzegorz	Wesela-	Warszawa	A-38
Gizegoiz	Bauman	v v ui beu v u	11.50
Marek	Weselski	Wrocław	B-24 B-25
Aleksandra	Weselucha-	Kraków	A-62
11000050000000	Rirczynska		
Andrzei	Wesek	Pszów	R-11
Magdalena	Wilk	Wrocław	B-18, B-19
Marcus J.	Winter	Wielka Brytania	R-10
Małgorzata	Witkowska	Kraków	B-74
Jakub	Woiciechowski	Łódź	A-19
Tomasz	Woiciechowski	Warszawa	A-29
Daniel	Woicieszyk	Katowice	R-06
Andrzei	Wojtczak	Toruń	B-32
Krystyna	Wokulska	Katowice	B-78
Zyomunt	Wokulski	Katowice	 A-77
Wojciech M	Wolf	Łódź	A-19
Marinsz	Wolff	Katowice	B-34, B-35, B-36, B-37, B-38
Janusz	Wolnv	Kraków	R-07
3 un un un un			

Anna	Wolska	Warszawa	A-71
Marek	Wołcyrz	Wrocław	A-63
Krzysztof	Woźniak	Warszawa	R-14, R-13, A-20, A-22, A-21,
			A-38
Grażyna M.	Wójcik	Wrocław	B-42
Agata	Wrońska	Częstochowa	A-80
Waldemar	Wysocki	Siedlce	B-28, B-49
Karol	Wysokiński	Warszawa	B-09
Helena	Zabranska	Czechy	<i>R-02</i>
Janusz	Zachara	Warszawa	B-08, B-09, B-10
Paweł	Zajdel	Katowice	A-66, A-68
Lucjan	Zarupko	Poznań	A-83
М.	Zdanowska-	Poznań	A-15
	Frączek		
Sylwia	Zelek	Kraków	A-62
Kamil	Zieliński	Łódź	B-03
Witold	Zieliński	Poznań	B-20
Jerzy	Zoń	Wrocław	B-27, B-43, B-58
Maciej	Zubko	Katowice	R-19, A-26, A-34
Joanna	Żwawiak	Poznań	A-83

Smarter, Brighter, More Reliable Than Ever

With significantly improved X-ray intensity, CSD integration and an enhanced cooling system, the Agilent SuperNova is better than ever. Find out more at www.agilent.com/chem/smarter

© Agilent Technologies, Inc. 2011



Agilent Technologies



Spot the difference?

Two protein crystals grow in the same drop. One diffracts, one doesn't. You have one chance of success, as disturbing the drop means the second crystal dies. Which would you choose?

TAKE THE AGILENT PX SCANNER CRYSTAL CHALLENGE AT www.agilent.com/chem/crystalchallenge





© Agilent Technologies, Inc. 2011



Agilent Technologies

The Measure of Confidence

____ notatki ____

____ notatki ____

ISBN 978-83-906218-4-5