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

59 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting

Warsztaty Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego

Wrocław, 28 - 30 VI 2017



59 Konwersatorium Krystalograficzne

Warsztaty, wręczenie nagrody i walne zebranie PTK Wrocław, 28 – 30 VI 2017 r.

> Program Streszczenia komunikatów Lista uczestników i autorów prac

Organizatorzy:

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





Główny sponsor: Rigaku Oxford Diffraction

Sponsorzy: Testchem/Rigaku, Labsoft/Bruker, PANalytical, IRTech

Komitet Organizacyjny Konwersatorium:

Marek Wołcyrz - przewodniczący, Ewa Bukowska, Marek Daszkiewicz, Vasyl Kinzhybalo, Dorota Kowalska, Volodymyr Medviediev, Małgorzata Kucharska, Tamara Bednarchuk, Edyta Piskorska-Hommel

Rigaku

oxford diffraction

Organizacja Warsztatów PTK:

Marek Główka, Anna Bujacz

Redakcja: Marek Wołcyrz, Marek Daszkiewicz, Małgorzata Kucharska

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

ISBN 978-83-939559-9-2

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 59 Konwersatorium Krystalograficznego oraz 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: przeskalowane krzywe przewodnictwa elektrycznego (NH₄)₃H(SeO4)₂ dla ciśnienia hydrostatycznego od 0.1 do 380 MPa w temperaturze ~290K. Autorzy: Paweł Ławniczak, Łukasz Lindner, Maria Zdanowska-Frączek, Antoni Pawłowski, Czesław Pawlaczyk, plakat **A-65**.

PROGRAM KONWERSATORIUM I WARSZTATÓW PTK

Środa, 28 czerwca 2017 r.

10:00 – 16:00 WARSZTATY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO "Pierwsze kroki z CSD i PDB" Prowadzą: <u>Marek Główka</u> (Wydział Chemiczny) i <u>Anna Bujacz</u> (Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności) Politechnika Łódzka

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

Czwartek, 29 czerwca 2017 r.

9:00 - 9:05	OTWARCIE KONWERSATORIUM	
9:05 – 9:35	<u>Krzysztof Woźniak</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski "A century after the Braggs – on precision and accuracy of single crystal X-ray results"	R-1
9:35 – 9:55	Tomasz Manszewski, Mariusz Jaskólski Zakład Krystalografii Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań; Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Poznań "Structural studies of S-adenosyl-L-homocysteine hydrolase from Bradyrhizobium elkanii"	R-2
9:55 – 10:15	K. Tanaka, <u>Zofia Urbańczyk-Lipkowska</u> Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita, Osaka, Japan; Instytut Chemiii Organicznej PAN, Warszawa "Struktura w fazie stałej i enancjoselektywne procesy zachodzące w przestrzeniach homochiralnych kryształów typu MOF z użyciem ligandów binaftylowych"	R-3
10:15 – 10:30	<u>Maria Rutkiewicz-Krotewicz</u> , Anna Bujacz, Grzegorz Bujacz Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka "Badania strukturalne β-D-galaktozydaz z organizmów zimnolubnych"	R-4

W

10:30 – 10:50	<u>Tadeusz M. Muzioł</u> , Grzegorz Wrzeszcz, Natalia Tereba Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu "Spontaniczny rozdział w układach [Co(NH ₃) _n (H ₂ O) _{6-n}] [Fe/Cr(C ₂ O ₄) ₃] – badania krystalograficzne i teoretyczne"		
10:50 – 11:00	Rahman Bikas, Mohammad Mahdi Najafpour, Tadeusz Lis Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran; Faculty of Chemistry, University of Wrocław "Easy synthesis of Mn(IV)-Ca(II) clusters as simple models for Photosystem II"	R-6	
11:00 – 11:30	PRZERWA		
11:30 – 11:50	Piotr A. Guńka, Kamil F. Dziubek, Maciej Dranka, Jacek Piechota, Michael Hanfland, Andrzej Katrusiak, Janusz Zachara Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej; LENS, European Laboratory for Non- Linear Spectroscopy, Florencja, Włochy; ICM, Uniwersytet Warszawski; Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Poznań; ESRF, Grenoble, Francja "Badania strukturalne warstwowych odmian tlenku arsenu(III) pod zwiększonym ciśnieniem"	R-7	
11:50 – 12:10	<u>Krzysztof Konieczny</u> , Julia Bąkowicz, Ilona Turowska-Tyrk Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska "Reakcja Norrisha-Yanga w kryształach soli kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesowego w warunkach wysokiego i atmosferycznego ciśnienia"	R-8	
12:10 – 12:30	<u>Marcin Stachowicz</u> , Maura Malińska, Jan Parafiniuk, Krzysztof Woźniak Department of Earth Sciences, The Natural History Museum, Cromwell Road, London, UK; Biological and Chemical Research Centre, Faculty of Chemistry, University of Warsaw; Institute of Geochemistry, Mineralogy and Petrology, University of Warsaw "Experimental observation of charge-shift bond in fluorite CaF ₂ "	R-9	
	Minisesja poświęcona problemom w stosowaniu wskaźników Millera w sieciach centrowanych		
12:30 – 12:50	<u>Edward Michalski</u> Instytut Optoelektroniki Wojskowej Akademii Technicznej, Warszawa "O nowej charakterystyce wskaźników Millera"	R-10	
12:50 – 13:00	<u>Kazimierz Stróż</u> Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice "Głos w dyskusji nt. wskaźników Millera w sieciach centrowanych"	R-11	
13:00 – 13:10	<u>Jarosław Chojnacki</u> Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska "Przykłady stosowania wskaźników Millera w sieciach centrowanych"	R-12	
13:10 – 13:20	<u>Andrzej Olczak</u> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka "Kilka uwag na temat płaszczyzn sieciowych, dyfrakcji i sieci odwrotnej"	R-13	

15:00 – 15:30	Marcus J. Winter Rigaku Oxford Diffraction, Abingdon, UK "Advances in X-ray crystallography"	R-14
15:30 – 16:00	Eric Hovestreydt Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany "Rotating anodes – are they still worth the investment?"	R-15
16:00 – 16:30	<u>Tadeusz Glenc</u> Testchem/Rigaku, Pszów " Dyfraktometry proszkowe firmy Rigaku: nowości"	R-16
16:30 – 16:50	Szymon Stolarek PANalytical, Almelo, Warszawa "AgCaVO4: Structure solution from a benchtop X-ray powder diffractometer"	R-17
16:50 – 17:05	Ireneusz Bugański, Radosław Strzałka, Janusz Wolny AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Kraków "The frozen phason in quasicrystals: moments' analysis and the analytical derivation"	R-18
17:05 – 17:30	PRZERWA	

- 17:30 19:00 SESJA PLAKATOWA A
- 19:00 21:00 SPOTKANIE TOWARZYSKIE ZAPRASZA RIGAKU OXFORD DIFFRACTION

Piątek, 30 czerwca 2017 r.

9:00 - 9:20	Tamara J. Bednarchuk, Vasyl Kinzhybalo, Adam PietraszkoFInstytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław,,Wybrane organiczno-nieorganiczne związki hybrydowez anionem siarczanowym"	
9:20 - 9:40	<u>Marcin Oszajca</u> , Wiesław Łasocha Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków; Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. J. Habera PAN, Kraków "Rentgenowska dyfraktometria proszkowa jako wsparcie w codziennej pracy chemika"	R-20
9:40 – 10:00	Zbigniew Kaszkur, <u>Maciej Zieliński</u> , Wojciech Juszczyk Instytut Chemii Fizycznej PAN, Warszawa "CLD – Co Liczy się w Dyfrakcji rentgenowskiej w badaniach nanomateriałów? Rzeczywiste tło i asymetria kształtu refleksów"	R-21
10:00 – 10:20	Paweł Tomaszewski Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław "Syndrom Nobla w krystalografii"	R-22
10:20 – 10:40	<u>Robert Albrecht</u> , Maciej Zubko Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Chorzów "Wysokorozdzielcze mapowanie dezorientacji materiałów monokrystalicznych"	R-23
10:40 – 11:00	<u>Kazimierz Stróż</u> Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice "Problemy graniczne klas Bravais'go"	R-24
11:00 – 11:30	PRZERWA	
11:30 – 13:30	SESJA PLAKATOWA – B	
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:10	WRĘCZENIE NAGRÓD PRZEWODNICZĄCEGO KOMITETU KRYSTALOGRAFII PAN ZA NAJLEPSZE PREZENTACJE PLAKATOWE ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM	
15:10 – 16:00	UROCZYSTE WRĘCZENIE NAGRODY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO ZA WYBITNE OSIĄGNIĘCIA W DZIEDZINIE KRYSTALOGRAFII	

WYKŁAD LAUREATA

16:00 – 18:00 WALNE ZEBRANIE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO

REFERATY PLENARNE ORAL SESSIONS

A CENTURY AFTER THE BRAGGS – ON PRECISION AND ACCURACY OF SINGLE CRYSTAL X-RAY RESULTS

Krzysztof Woźniak

Department of Chemistry, University of Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warszawa, Poland. kwozniak@chem.uw.edu.pl

Although everything seems to be already well known in the field of routine structural single crystal X-ray analysis and more than 1.4 mln organic, inorganic and macromolecular structures have been solved and refined so far, even commonly used approaches in X-ray diffraction and models of electron density applied should be critically re-evaluated from time to time. It is incredible that the Independent Atom Model (IAM) of electron density, effectively introduced a century ago, is still the most common model of electron density used in structural analysis. One would even say that its success has dominated the whole field of X-ray diffraction for the past century and for years now plays, in my opinion, quite a negative role. When IAM was introduced, Max von Laue, the Braggs, and their colleagues, were using home-made pieces of equipment which could have hardly supplied qualitative information on diffraction spots. In consequence, the errors associated with the model of electron density used were overshadowed by far larger diffraction hardware errors. However, within the past century, there has been an overwhelming progress in design and production of X-ray hardware which is made for needs of both small laboratories and large scale facilities. This progress in sophisticated X-ray hardware should also accelerate progress in the quality and complexity of models of electron density used to interpret experimental results. The use of the 100 years old IAM effectively proves that even with the most modern scientific tools, one can step backward and do ca. 100 years old crystallography.

In my lecture, I will discuss precision and accuracy of single crystal X-ray results obtained for multiple measurements of single crystals of oxalic acid as a function of resolution of X-ray data and quality of electron density model applied (IAM, multipole model (MM), Hirshfeld Atom Refinement (HAR) and Transferable Aspherical Atom Model of electron density (TAAM)). I will present a detailed comparison of structural, thermal and electronic parameters obtained for the same multiple diffraction data sets collected for single crystals of oxalic acid when different models of electron density are refined against collected intensities of reflections complemented by comparison to single crystal neutron diffraction and theoretical results[1]. Some practical suggestions will be presented how to estimate and improve the quality of single crystal X-ray diffraction structural results. Among others with the newer models, one can obtain more precise and accurate information on positions of H-atoms [2] or energy of intermolecular interactions in crystals.

References

1. R. Kamiński, S. Domagała, K. N. Jarzembska, A. A. Hoser, W. F. Sanjuan-Szklarz, M. J. Gutmann, A. Makal, M. Malińska, J. M. Bąk, K. Woźniak, *Statistical analysis of multipole-model-derived structural parameters and multipole-model-derived charge-density properties from high-resolution X-ray diffraction experiments*, Acta Crystallographica, A70 (2014) 72-91.

R-1

2. M. Woinska, S. Grabowsky, P. M. Dominiak, K. Woźniak, D. Jayatilaka, *Hydrogen atoms can be located accurately and precisely by routine X-ray crystallography*, Science Adv., 2 No. 5 (2016) e1600192.

Acknowledgments

Polish National Science Centre MAESTRO grant decision number DEC2012/04/A/ST5/00609 is acknowledged.

STRUCTURAL STUDIES OF S-ADENOSYL-L-HOMOCYSTEINE HYDROLASE FROM *BRADYRHIZOBIUM ELKANII*

Tomasz Manszewski¹, Mariusz Jaskólski^{1,2}

¹Zakład Krystalografii Centrum Badań Biokrystalograficznych, Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, ul. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań ²Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Komórkowe procesy metylacji takich związków jak kwasy nukleinowe, oligosacharydy, lipidy czy białka, wykorzystują jako donor grupy metylowej S-adenozylo-L-metioning (SAM). Produktem ubocznym tych reakcji jest S-adenozylo-L-homocysteina (SAH), która jest silnym inhibitorem metylotransferaz zależnych od SAM. Zachowanie odpowiedniego stosunku SAM:SAH jest kluczowe dla utrzymania aktywności metylacyjnej w komórce. SAH w komórce usuwana jest na drodze hydrolizy do adenozyny i homocysteiny, a cały proces katalizowany jest przez hydrolazę SAH (SAHazę). SAHazy są zwykle tetrametrami. Wyjątkiem są enzymy roślinne, które funkcjonuja jako dimery. Podjednostka SAHazy zbudowana jest z ok. 420-480 reszt aminokwasowych układających się w 3 zasadnicze części: domenę wiażącą substrat, domenę wiążącą kofaktor oraz małą domenę C-terminalną, biorącą udział w dimeryzacji. Dwie pierwsze domeny połączone są dwoma regionami zawiasowymi, co umożliwia enzymowi przyjmowanie różnych konformacji: zamknietej (stabilizowanej obecnościa cząsteczki substratu lub liganda w miejscu aktywnym oraz jednowartościowego kationu w pętli w pobliżu miejsca aktywnego); otwartej (w której domeny są oddalone, a miejsce aktywne jest nieobsadzone); oraz pośredniej (nazwanej także półotwarta). Dla zachowania aktywności enzymatycznej SAHazy wymagają czasteczki kofaktora, którym jest dinukleotyd nikotynoamidoadeninowy w formie utlenionej (NAD⁺), związany w stosunku 1:1 w każdej z podjednostek. Istotnym jest fakt, że mechanizm hydrolizy SAH przebiega przez pełen cykl redoks, co pozwala na powrót czasteczki kofaktora do stanu wyjściowego.

Przedmiotem badań była SAHaza z symbiotycznej bakterii wiążącej azot atmosferyczny, *Bradyrhizobium elkanii* (BeSAHaza). Określono dla niej pięć struktur krystalicznych w kompleksach z takimi ligandami, jak adenozyna,2'- i 3'-deoksyadenozyna oraz adenina. Wszystkie kompleksy wykrystalizowały w grupie przestrzennej *P*2₁2₁2. W czterech przypadkach w części asymetrycznej komórki elementarnej znajduje się pełen tetramer (dimer dimerów). W kompleksie z adeniną w części asymetrycznej występuje dimer, z którego oś krystalograficzna w kierunku *z* odtwarza cały tetramer. W każdym przypadku w tworzeniu dimerów bierze udział cząsteczka kofaktora, która oddziałuje z łańcuchami bocznymi reszt aminokwasowych zarówno z głównej podjednostki, jak i z łańcuchami bocznymi reszt Lys467 oraz Tyr471 wchodzących w skład domeny C-terminalnej drugiej podjednostki dimeru. Wysoka rozdzielczości zbadanych struktur (1.5-1.9 Å) oraz mnogość ligandów pozwalają na szczegółową analizę zmian konformacyjnych białka oraz architektury miejsca aktywnego, a także czynników stabilizujących strukturę, takich jak jony Na⁺.

STRUKTURA W FAZIE STAŁEJ I ENANCJOSELEKTYWNE PROCESY ZACHODZĄCE W PRZESTRZENIACH HOMOCHIRALNYCH KRYSZTAŁÓW TYPU MOF Z UŻYCIEM LIGANDÓW BINAFTYLOWYCH

K. Tanaka,^a Z. Urbańczyk-Lipkowska^b

^a) Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan ^{b)} Instytut Chemiii Organicznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa, Polska

Bogactwo potencjalnych zastosowań syntetycznych układów metaloorganicznych o porowatej strukturze, inaczej zwanych także polimerami koordynacyjnymi (MOF-y, ang. metal-organic frameworks) powoduje, że znajdują się one w centrum zainteresowania wielu grup badawczych. W szczególności, układy zawierające chiralne ligandy, mogą znaleźć bezpośrednie zastosowanie w syntezie organicznej, np. do rozdziału mieszanin racemicznych lub w katalizie heterogennej.

W komunikacie przedstawione będą synteza, struktura w fazie stałej i zastosowania homochiralnych kompleksów utworzonych na bazie kompleksów metali przejściowych i pochodnych dikarboksylowych binaftolu.



Chiralne polimery koordynacyjne ligandów **3** oraz **4**, pomimo podobnej struktury chemicznej mają zupełnie inne zastosowania. MOF skonstruowany na bazie ligandu **4** jest wydajnym katalizatorem asymetrycznej reakcji Diels–Alder'a w układzie heterogennym, pomiędzy izoprenem (**5**) i *N*-podstawionymi maleimidami (**6**) [1]. Natomiast homochiralny MOF skonstruowany z użyciem ligandu **3** jest jednym

z niewielu przypadków zastosowania jako faza stacjonarna do rozdziału małych racemicznych cząsteczek (np. sulfotlenków) metodą wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC). U podstaw każdego zastosowania leżą procesy rozpoznania chiralnego zachodzące w przestrzeniach porowatych substancji typu MOF [2].

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki, projekt UMO-2015/19/B/ ST503547.

Literatura:

[1] K. Tanaka, S. Nagase, T. Anami, M. Wierzbicki, Z. Urbanczyk-Lipkowska. RSC Advances, 2016, 6, 112: 111436-111439.

[2] K. Tanaka, T. Iwashita, E. Yoshida, Z. Urbanczyk-Lipkowska, H. Takahashi, 2017, wyniki nieopublikowane.

BADANIA STRUKTURALNE β-D-GALAKTOZYDAZ Z ORGANIZMÓW ZIMNOLUBNYCH

Maria Rutkiewicz-Krotewicz, Anna Bujacz, Grzegorz Bujacz

Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

β-D-galaktozydazy (βDG) są enzymami szeroko wykorzystywanymi w przemyśle spożywczym do hydrolizy naturalnie występującej w mleku laktozy. Usunięcie tego dwucukru wpływa dodatnio na organoleptyczne właściwości mleka i produktów mlecznych zwiększając ich słodycz oraz zapobiegając efektowi piaszczenia. Dodatkowo wykorzystanie w procesie produkcji βDG powoduje zmniejszenie higroskopijności, wpływając jednocześnie na poprawę jakości produktów takich jak np. białko serwatkowe. Obecnie, do hydrolizy laktozy na skalę przemysłową, najszerzej stosuje się mezofilną β-D-galaktozydazę z *Kluyveromyces lactis* [1]. Jednak, jak łatwo sobie wyobrazić, wprowadzenie enzymu mezofilnego, który wykazywałby porównywalną aktywność w obniżonej temperaturze (preferowane optimum temperaturowe to 10°C) wiązałoby się z szeregiem zalet.

Otrzymano kryształy natywne $Par\beta DG$ [2] oraz $Arth\beta DG$, a także ich kompleksy z produktem: $Par\beta DG$ -gal i $Arth\beta DG$ -gal. Dane dyfrakcyjne zostały zarejestrowane na synchrotronach Petra w Hamburgu i BESSY w Berlinie, Niemcy. Struktury natywne obydwu białek zostały rozwiązane metodą podstawienia cząstecz-kowego, wykorzystując jako model struktury białek o najwyższym podobieństwie sekwencyjnym: dla $Par\beta DG$ strukturę PDB ID: 3GM8, a dla $Arth\beta DG$ monomer struktury galaktozydazy PDB ID: 1YQ2 [3]. Dodatkowo, wykonano pomiary dyfrakcyjne kryształów natywnych $Arth\beta DG$ montowanych w kapilarze, w temperaturze pokojowej, a uzyskane dane przeprocesowano do rozdzielczości 3Å.

Na podstawie uzyskanych wyników zaprojektowano nieaktywny mutant *Arth*βDG E517Q, który pozwolił na otrzymanie kompleksu tego enzymu z sacharozą ukazując szczegóły strukturalne płytkiego wiązania substratu przez *Arth*βDG.



Fig. 5 Struktura ArthβDG uzyskana z pomiaru dyfrakcyjnego w temperaturze pokojowej. Elementy strukturalne pokolorowane na czerwono są najbardziej rozdrganymi (Bf~100Å²), a na niebiesko - najbardziej stabilnymi fragmentami białka (Bf~30 Å²).

Porównanie struktur krystalicznych otrzymanych z pomiaru dyfrakcyjnego kryształów *Arth*βDG w temperaturze pokojowej oraz w 100K ukazało odmienne zachowanie się labilnych łańcuchów znajdujących się na powierzchni białka.

Projekt finansowany jest z grantu NCN 2016/21/B/ST5/00555.

Literatura:

- [1] Kim C.S. et al. (2003) Biotechnol Lett. 25, 1769-1774.
- [2] Rutkiewicz-Krotewicz M., et al. (2016) Acta Cryst. D 72, 1049-1061.
- [3] Skalova, T. et al. (2005). J. Mol. Biol. 353, 282-294.

SPONTANICZNY ROZDZIAŁ W UKŁADACH [Co(NH₃)_n(H₂O)_{6-n}][Fe/Cr(C₂O₄)₃] – BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE I TEORETYCZNE

Tadeusz M. Muzioł¹, Grzegorz Wrzeszcz¹, Natalia Tereba¹

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Można oczekiwać, że materiały łączące chiralność z magnetyzmem, porowatością lub przewodnictwem będą znacząco się różnić pod względem właściwości od związków racemicznych o tym samym składzie ze względu na odmienne upakowania. Związki chiralne mogą być otrzymywane w różny sposób, np. popryey syntezę z użyciem czystych optycznie związków, rozdział chromatograficzny, homochiralną krystalizację. Alternatywnym i wygodnym, gdyż wymagającym minimalnego wkładu eksperymentatora, sposobem może być także spontaniczny rozdział – interesujące i wciąż nie w pełni zrozumiane zjawisko pozwalające na rozdział mieszaniny racemicznej na etapie krystalizacji. Podczas tego zjawiska sama natura pomaga nam w zwykle trudnym i pracochłonnym uzyskiwaniu czystych optycznie połączeń a w jego wyniku powstaje konglomerat [1]. Wiemy, które czynniki sprzyjają temu zjawisku, ale wciąż nie potrafimy przewidzieć, dla których związków ono wystąpi, co aktualnie bardzo utrudnia, czy wręcz uniemożliwia jego praktyczne wykorzystanie.

Zaobserwowaliśmy zjawisko spontanicznego rozdziału dla szeregu par jonowych o ogólnym wzorze: $[Co(NH_3)_n(H_2O)_{6-n}][Fe/Cr(C_2O_4)_3] \cdot nH_2O$ (n = 2, 3) [2]. Otrzymane związki zostały strukturalnie, spektroskopowo oraz magnetycznie scharakteryzowane. były prowadzone Syntezy wychodzac Z racemicznego K₃[Fe/Cr(ox)₃]·3H₂O. Na podstawie badań metodami dyfrakcji rentgenowskiej dla monokryształów stwierdziliśmy że większość związków krystalizuje w chiralnych grupach przestrzennych P6522, P6122, P65 oraz P61. W kilku przypadkach udało nam się znaleźć w tej samej próbce oba enancjomery, co wskazuje, że spontaniczny rozdział faktycznie wystąpił. Niskie parametry Flacka wskazują, że w danym krysztale opisywanym chiralną grupą przestrzenną występuje tylko jeden enancjomer (Δ or Λ). W układach tych zastosowane kompleksy kobaltu nie są chiralne, jednak prowadza do rozdziału mieszaniny racemicznej i są konglomeratorami. Sfera koordynacyjna kobaltu składa się z cząsteczek wody oraz amoniaku tworzących otoczenie oktaedryczne. Podobnie jony żelaza(III) bądź chromu(III) znajdują się w trygonalnie zniekształconym otoczeniu atomów tlenu pochodzacych oktaedrycznym sześciu z jonów szczawianowych. Stwierdziliśmy, że zgodnie z oczekiwaniami związki chiralne i racemiczne opisywane tym samym wzorem wykazują odmienne upakowania. Otrzymane połaczenia chiralne sa stosunkowo rzadkimi przypadkami spontanicznego rozdziału obserwowanego dla labilnych jonów żelaza(III). Analiza oddziaływań w sieci krystalicznej wykazała istnienie bogatej sieci wiązań wodorowych odpowiedzialnej za rozpoznanie chiralne. Stwierdziliśmy, że oddziaływania pomiedzy chiralnymi blokami [Fe/Cr(ox)₃]³⁻ w obrębie pojedynczej helisy jak i pomiędzy sąsiednimi helisami są przenoszone przez bloki kobaltu. Zaproponowaliśmy własny, raczej jakościowy sposób

analizy, by głębiej zanalizować zjawisko spontanicznego rozdziału oraz obserwowaną degradację w czasie materiału chiralnego. Porównaliśmy oddziaływania w sieci tworzone przez blok $[Fe(ox)_3]^{3-}$ o właściwej oraz odwróconej konfiguracji i na tej podstawie próbowaliśmy określić stabilność homochiralnej struktury. Analizie poddaliśmy zawadę przestrzenną, tworzone oraz zerwane wiązania wodorowe jak również przeprowadziliśmy obliczenia metodami DFT stosując funkcjonał B3LYP oraz bazę [6-31+G(d,p)] przy pomocy programu Gaussian.



Rys. 1. Upakowanie w racemicznej (po lewej) i chiralnej (po prawej) sieci krystalicznej [Co(NH₃)₆][Fe(C₂O₄)₃]·nH₂O

Literatura

- [1] Pérez-García, L.; Amabilino, D.B. Chem. Soc. Rev., 2007, 36, 941-967.
- [2] Muzioł, T.M., Wrzeszcz, G., Polyhedron, 2016, 109, 138-146.

EASY SYNTHESIS OF Mn(IV)-Ca(II) CLUSTERS AS SIMPLE MODELS FOR PHOTOSYSTEM II

Rahman Bikas,^{1,2} Mohammad Mahdi Najafpour,¹ Tadeusz Lis²

¹ Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan 45137-66731, Iran;
² Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw, Poland

Photosystem II (PSII) is a protein complex playing a major role in the lightdependent photosynthesis. PSII contains the Water Oxidizing Complex, also known as the Oxygen-Evolving Complex (OEC), which is responsible for the photosynthetic process and more specifically for catalytic oxidation of two water (H₂O) molecules to molecular oxygen (O₂) [1-3]. X-ray crystallography in combination with a variety of other spectroscopic methods (like EXAFS and EPR) has given a clear idea for the structure of OEC. In 2011, the OEC of PSII was solved to a level of 1.9 angstroms [4], which revealed that the core of the OEC consists of a metallo-oxido cluster comprising four manganese ions (in oxidation states ranging from +3 to +4) and one divalent calcium ion (see Fig. 1). OEC has a cubic Mn₃CaO₄ unit which is connected to the fourth manganese ion by oxido and carboxylate bridges.



Fig. 1. Proposed structure for Mn-Ca cluster in the oxygen-evolving complex of PS-II; His = Histidine, Glu = Glutamic acid, Asp = Aspartic acid, Ala = Alanine, Arg = Arginine [4].

We report synthesis, characterization and crystal structures of two new Mn(IV)-Ca(II) clusters, $[Mn_6Ca_4(\mu-O)_8(OAc)_2(Piv)_{16}(H-Piv)_2]$ (1) and $[Mn_6CaK(Piv)_9(\mu-O)_9(H_2O)_3(H-Piv)_3]\cdot 3(H-Piv)$ (2) where H-Piv is pivalic acid. The compounds have been synthesized by the reaction of pivalic acid, KMnO₄, Mn(OAc)_2·4H₂O and Ca(OAc)_2·H₂O in acetonitrile solvent with a simple procedure. Compound 1 contains two Mn_3CaO_4 units (connected together by two Ca(II) and two acetate groups) which have very similar structure to the cubane part of the native OEC. Compound 2 has a cyclic Mn₆ unit. One calcium and one potassium ions are connected to this Mn₆ cyclic unit by oxygen bridges. It was found that the nature of solvent (used in the reaction) has considerable effect on the formation of these clusters. The compounds have been characterized by elemental analyses, FT-IR spectroscopy and TGA analyses.

References

[1] S. Mukhopadhyay, S.K. Mandal, S. Bhaduri, W.H. Armstrong, Chem. Rev. 104 (2004) 3981-4026

[2] K.N. Ferreira, T.M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science* 303 (2004) 1831–1838.

[3] B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature* 438 (2005) 1040–1044.

[4] Y. Umena, K. Kawakami, J.R. Shen, N. Kamiya, Nature 473 (2011) 55-60.

BADANIA STRUKTURALNE WARSTWOWYCH ODMIAN TLENKU ARSENU(III) POD ZWIĘKSZONYM CIŚNIENIEM

<u>Piotr A. Guńka</u>, Kamil F. Dziubek, Maciej Dranka, Jacek Piechota, Michael Hanfland, Andrzej Katrusiak i Janusz Zachara

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; LENS, European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy, Via Nello Carrara 1, 50019 Florecnja, Włochy; ICM, Uniwersytet Warszawski, Pawińskiego 5A, 02-106 Warszawa; Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 89b, 61-649 Poznań; ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP 220, F-38043 Grenoble Cedex, Francja

Tlenek arsenu(III) występuje pod ciśnieniem atmosferycznym między innymi w postaci dwóch krystalicznych warstwowych odmian polimorficznych. Ze względu na podobieństwo strukturalne są one nazywane klaudetyt I i klaudetyt II. Pierwszy z nich jest minerałem występującym w przyrodzie, a drugi został otrzymany w latach 40. XX wieku w laboratorium i nie został do tej pory zaobserwowany w skorupie ziemskiej.

Modelowanie energii sieci obu tych odmian pozwoliło potwierdzić rezultat badań eksperymentalnych, że klaudetyt II ma wyższą energię sieci niż klaudetyt I w całym przebadanym zakresie ciśnień do 25 GPa. Ponadto wyniki obliczeń pozwoliły przypuszczać, że struktura klaudetytu II nie jest stabilna powyżej 15 GPa i odmiana ta będzie ulegać przemianie polimorficznej. W celu weryfikacji tych przewidywań wykonano pomiary dyfrakcji synchrotronowego promieniowania rentgenowskiego na monokrysztale klaudetytu II pod zwiększonym ciśnieniem.

Stwierdzono, że klaudetyt II ulega kilku odwracalnym przemianom polimorficznym zachodzącym w sposób monokryształ w monokryształ i wyznaczono struktury krystaliczne trzech nowych warstwowych odmian As₂O₃. Klaudetyt IIa (układ jednoskośny, grupa przestrzenna $P2_1/n$, Z = 4) trwały pod ciśnieniem atmosferycznym ulega przemianie ciągłej (przemiana II rodzaju) pod ciśnieniem 2 GPa do odmiany IIa' ($P2_1/a$, Z = 8) i następnie pod ciśnieniem 6 GPa następuje kolejna przemiana ciągła do odmiany IIa'' ($P2_1/a$, Z = 24). Pod ciśnieniem 11 GPa zachodzi przemiana nieciągła (I rodzaju) do polarnej fazy II β ($P2_1$, Z = 4). Przy obniżaniu ciśnienia faza II β przechodzi w fazę IIa' z pominięciem fazy II α '', a dalsze obniżanie ciśnienia prowadzi do odtworzenia fazy II α . Zmiany zachodzące w wyznaczonych strukturach polegają na zmniejszaniu odległości międzywarstwowych oraz rozciąganiu, spłaszczaniu i różnicowaniu sąsiednich warstw.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2012/05/N/ST5/00283. Eksperymenty dyfrakcyjne zostały przeprowadzone na synchrotronie European Synchrotron Radiation Facility w ramach czasu pomiarowego CH-4272.

REAKCJA NORRISHA-YANGA W KRYSZTAŁACH SOLI KWASU 4-(2,4,6-RIIZOPROPYLOBENZOILO)BENZOESOWEGO W WARUNKACH WYSOKIEGO I ATMOSFERYCZNEGO CIŚNIENIA

Krzysztof Konieczny, Julia Bąkowicz, Ilona Turowska-Tyrk

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

Reakcja Norrisha-Yanga jest przykładem wewnątrzcząsteczkowej reakcji fotochemicznej. Grupę związków ulegających tej reakcji stanowią niektóre sole kwasu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesowego (Schemat 1).



Schemat 1. Równanie reakcji Norrisha-Yanga dla badanego anionu.

Rodzaj kationu tworzącego sól wpływa na budowę sieci krystalicznej oraz na miękkie wewnątrzcząsteczkowe parametry geometryczne, co w znacznym stopniu decyduje o przebiegu reakcji fotochemicznej w kryształach. Mianowicie, cząsteczki substratu mogą tworzyć cząsteczki produktu na jeden lub więcej sposobów i z różną szybkością lub okazać się niereaktywne. Ponadto budowa sieci i cząsteczek wpływa na wielkość i kierunek zmian strukturalnych towarzyszących reakcji, takich jak:

- zmiany geometrii cząsteczek, w tym geometrii centrum reakcji,
- zmiany objętości wolnych przestrzeni w krysztale,
- zmiany oddziaływań międzycząsteczkowych,
- zmiany parametrów komórki elementarnej.

Kolejnym czynnikiem modyfikującym sieć krystaliczną, a co za tym idzie, mającym wpływ na przebieg reakcji Norrisha-Yanga jest wysokie ciśnienie. Techniki wysokociśnieniowe z wykorzystaniem komory z kowadłami diamentowymi umożliwiają wyznaczenie wysokociśnieniowych struktur krystalicznych, na podstawie których można monitorować zmiany strukturalne powodowane przez wysokie ciśnienie, a także wpływ wysokiego ciśnienia na przebieg reakcji Norrisha-Yanga w kryształach.

Powyższe aspekty zostaną omówione na przykładzie kryształów czterech związków badanych w warunkach ciśnienia 0.1 MPa - 1.0 GPa. Monitorowanie przebiegu reakcji Norrisha-Yanga pokazało, że szybkość reakcji maleje wraz ze wzrostem ciśnienia oraz pozwoliło poznać i zrozumieć strukturalne przyczyny różnej reaktywności anionu 4-(2,4,6-triizopropylobenzoilo)benzoesanowego w kryształach badanych soli [1-4].

Literatura

[1] K. Konieczny, J. Bąkowicz, I. Turowska-Tyrk, Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem., 71 (2015) 410-414.

[2] K. Konieczny, J. Bąkowicz, I. Turowska-Tyrk, CrystEngComm, 17 (2015) 7693-7701.

[3] K. Konieczny, J. Bąkowicz, R. Siedlecka, T. Galica, I. Turowska-Tyrk, *Cryst. Growth Des.*, **17** (2017) 1347–1352.

[4] K. Konieczny, J. Bąkowicz, R. Siedlecka, T. Galica, I. Turowska-Tyrk, CrystEngComm, 19 (2017) 3044-3050.

EXPERIMENTAL OBSERVATION OF CHARGE-SHIFT BOND IN FLUORITE CaF₂

Marcin Stachowicz^{a,b}, Maura Malińska^b, Jan Parafiniuk^c i Krzysztof Woźniak^b

^aDepartment of Earth Sciences, The Natural History Museum, Cromwell Road, London, SW7 5BD, United Kingdom ^bBiological and Chemical Research Centre, Faculty of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, Warszawa, 02-089, Poland ^cInstitute of Geochemistry, Mineralogy and Petrology, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 93, Warszawa, 02-089, Poland

On the basis of a multipole refinement of single-crystal X-ray diffraction data collected using an Ag source at 90K to a resolution of 1.63 Å⁻¹, a quantitative experimental charge density distribution has been obtained for fluorite (CaF₂). An Atoms-In-Molecules integrated experimental charges for Ca and F ions are +1.40e and -0.70e, respectively. The derived electron density distribution, maximum electron density paths, interaction lines, and bond critical points along Ca...F and F...F contacts revealed the character of these interactions. The Ca...F interaction is clearly a closedshell and ionic in character. However, the F...F interaction has properties associated with the recently recognised type of interaction referred to as "charge-shift" bonding. This conclusion is supported by the topology of Electron Localisation Function and the analysis of Quantum Theory of Atoms in Molecules and Crystals (QTAIMC) topological parameters. The Ca...F bonded radii - measured as distances from the centre of ion to the critical point are 1.21 Å for the Ca cation, and 1.15 Å for the F anion. These values are in a good agreement with the corresponding Shannon ionic radii. The F...F bond path and bond critical point is also found in the CaF₂ structure. According to QTAIMC theory, it appears that this interaction is attractive in character, which is additionally indicated by the topology of non-covalent interactions based on the reduced density gradient.



Figure 1 The Reduced Density Gradient-based Non Covalent Interactions isosurfaces (A, B, C) drawn at 0.4 level. Red colour of the isosurfaces (A, B) denotes attractive interaction, whereas blue indicates clash crystalline areas (C). The "A" isosurfaces correspond to four equivalent Ca...F interactions. The RDG isosurface "B" denoting F...F interaction shows attractive term at the centre of the bond. The blue RDG isosurfaces, "C" are located farther from the bond path.

R-10

O NOWEJ CHARAKTERYSTYCE WSKAŹNIKÓW MILLERA

Edward Michalski

Instytut Optoelektroniki, Wojskowej Akademii Technicznej, ul. Gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

W pracy zaproponowano i uzasadniono doprecyzowanie sieciowego opisu struktury kryształów w przypadku sieci centrowanych, dotyczące; graficznego i analitycznego kryterium istnienia rodziny płaszczyzn sieciowych opisywanych przez dane wskaźniki Millera (hkl), poprawnej charakterystyki wskaźników Millera, poprawnego sposobu użycia równania rodzin płaszczyzn hx + ky + lz = n, geometrycznego wyprowadzenia integralnych wygaszeń systematycznych, oraz rozróżnienia wskaźników Laue refleksów Bragga od wskaźników Millera rodzin płaszczyzn sieciowych. Prezentowane tezy istotnie różnią się od fragmentów, dotyczących tego tematu, zawartych w większości najbardziej wiarygodnych opracowań z chemii i fizyki ciała stałego oraz krystalografii, w tym w monografiach firmowanych przez IUCr oraz aktualnym wydaniu Międzynarodowych Tablic Krystalograficznych. Prezentowane tezy istotnie różnią się także od opublikowanych ostatnio dwu opracowań, zajmujących się tym tematem: Nespolo (2015) i Hermann (2011) i te różnice zostały w pracy wyeksponowane. Dodatkowo w pracy zwrócono uwage na fakt, że brak opisywanych pewnymi wskaźnikami (hkl) rodzin płaszczyzn sieciowych (i stowarzyszonych z nimi węzłów sieci odwrotnych) w sieciach centrowanych, nie jest kompatybilny z interpretacją sieci odwrotnej do cI jako sieci cF^* w przestrzeni odwrotnej lub sieci odwrotnej do cF jako cI* w przestrzeni odwrotnej, z parametrem komórki elementarnej równym 2/a. Zaproponowano także rozwiązanie usuwające tę wewnętrzną sprzeczność.

Literatura

- [1] M. Nespolo, J. Appl. Cryst. 48, (2015) 1290.
- [2] K. Hermann, Crystallography and Surface Structure. An Introduction for Surface Scientists and Nanoscientists. VILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2011).

R-11

GŁOS W DYSKUSJI NA TEMAT WSKAŹNIKÓW MILLERA W SIECIACH CENTROWANYCH

Kazimierz Stróż

Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice

Wskaźniki Millera (jako symbol rodziny równoodległych, zorientowanych w przestrzeni płaszczyzn) wykorzystywane są do opisów: postaci kryształów (płaszczyzn sieciowych układu, płaszczyzn sieciowych komórek Bravais'go, w tym centrowanych, wskaźników węzłów dyfrakcyjnych, płaszczyzn atomowych struktur, płaszczyzn niezmienniczych w geometrycznych opisach macierzy symetrii). Podczas budowy sieci 3d płaszczyzny sieciowe o określonej symetrii mogą zachować tę symetrię, gdy prostopadle nad punktem symetrii pojawi się taki sam punkt lub punkt o wtórnej symetrii (pełny symbol na szkicu). To wpływa na centrowanie komórki Bravais'go.



Z kolei obroty płaszczyzn sieciowych generują osie śrubowe nierozpoznawane przez symetrię translacyjną (ale przez dyfrakcję).

Całkowita wartość *n* i całkowite niewspółmierne wskaźniki Millera (*hkl*) gwarantują całkowite wartości węzłów [*uvw*] w równaniu diofantycznym:

$$(hkl)\begin{bmatrix} u\\v\\w\end{bmatrix} = n$$

Wspólna wartość *m*, czyli (hkl)' = m(hkl) powodują, że całkowite wartości *n* otrzymywane są też dla ułamkowych współrzędnych węzłów. Dla komórek Bravais'go m = 1, 2 lub 3. Wskaźniki (*hkl*)' pozwalają bezpośrednio wyliczać d_(*hkl*) bez względu na centrowanie, natomiast problem przenosi się na trudniejszy sposób wyznaczenia wskaźników, gdyż (hkl)' = m (hkl), gdzie *m* jest korektą pochodzącą z ogólnych reguł wygaszeń (związanych z centrowaniem lub bezpośrednio z opisem komórki centrowanej).

Jak wynika z niedawno opublikowanego artykułu (Nespolo, J. Appl. Cryst. (2015), 48) koncepcja (*hkl*)' jest znana od 80-ciu lat i pomimo jej spektakularnych zalet jest mało prawdopodobne, że będzie uznana jako standardowy opis płaszczyzn w komórkach Bravais'go.

PRZYKŁADY STOSOWANIA WSKAŹNIKÓW MILLERA W SIECIACH CENTROWANYCH

Jarosław Chojnacki

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

W wystąpieniu zaprezentowano przykłady przeliczania (transformacji) wskaźników Millera wszystkich płaszczyzn zawartych w sieci prymitywnej o indeksach zawartych w pewnej kostce *hkl* dla *h,k,l* \in (0, *n*) na indeksy odnoszące się do nowej bazy, dającej sieć centrowaną (typu *C*, *I*, *F* oraz *R*). Pokazano, że pewne stwierdzenia prawdziwe dla wskaźników Millera w sieciach prymitywnych, niekiedy uważane za ogólnie obowiązujące, przestają być słuszne dla sieci centrowanych. Przedyskutowano istotność stosowania indeksów względnie pierwszych w obu sytuacjach. Jest to głos w dyskusji na ten temat podjętej przez Nespolo i kontynuowanej przez Edwarda Michalskiego w poprzednim komunikacie ustnym.

Literatura

[1] M. Nespolo, J. Appl. Cryst. 48, (2015) 1290.

KILKA UWAG NA TEMAT PŁASZCZYZN SIECIOWYCH, DYFRAKCJI I SIECI ODWROTNEJ

Andrzej Olczak

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

1. Opis niektórych własności sieci przestrzennej jest niezależny od układu krystalograficznego, ponieważ nie wymaga wprowadzenia struktury metrycznej (pojęcia odległości). Dotyczy to między innymi opisu płaszczyzn sieciowych. Każda płaszczyzna należąca do rodziny (*hkl*) jest jednoznacznie identyfikowana przez podanie wartości parametru *n* występującego w równaniu hx+ky+lz=n, który to parametr jest rodzajem współrzędnej definiującej położenie płaszczyzny. Pojęcie odległości międzypłaszczyznowej staje się niezbędne dopiero do opisu dyfrakcji.

2. Nadmierne znaczenie jakie przypisuje się płaszczyznom sieciowym w opisie dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach jest konsekwencją upowszechnienia się podejścia braggowskiego do tego zagadnienia. Podejście to, na pozór atrakcyjne, stwarza spore problemy w praktyce dydaktycznej, gdyż do fizycznego uzasadnienia prawa Bragga niezbędne staje się odwołanie do analogii (niezbyt fortunnej) odbicia światła od powierzchni zwierciadlanej oraz utożsamienia węzłów sieci przestrzennej (konstruktu czysto matematycznego) z realnymi atomami.

3. Podejście Lauego – oparte od samego początku na opisie rozpraszania promieniowania przez atomy – wydaje się znacznie lepiej ugruntowane fizycznie. Warunek Lauego w postaci wektorowej (wektor dyfrakcji jest równy wektorowi sieci odwrotnej Δ **s**=**H**) będący kwintesencją opisu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na krysztale, podkreśla znaczenie sieci odwrotnej w przeciwieństwie do podejścia Bragga eksponującego znaczenie abstrakcyjnych płaszczyzn sieciowych.

4. W podejściu Lauego rola płaszczyzn (fizycznie istniejących, nie - sieciowych) ujawnia się w formule czynnika struktury, $F_{hkl} = \sum f_j \exp[2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)]$, w którym fazy fal rozproszonych przez atomy opisane są jako $\varphi = hx + ky + lx$ (równanie płaszczyzny), co oznacza, że wszystkie atomy leżące na jednej płaszczyźnie rozpraszają w zgodnej fazie.

5. W podejściu Lauego opartym na pojęciu sieci odwrotnej unikamy wszelkich problemów ze wskaźnikami Millera, które występują w opisie płaszczyzn sieciowych w sieciach centrowanych.

R-14

ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

Marcus J. Winter

Rigaku Oxford Diffraction Culham Innovation Centre, Abingdon, U.K. e-mail: marcus.winter@rigaku.com

Rigaku Oxford Diffraction formally commenced operations on the 29th April, 2015 and is now successfully operating for over two years. With the formation of the new organisation, the widest range of X-ray sources and X-ray area detectors are available. The clear objective is to build upon all existing technologies and the expertise of the earlier separate Rigaku and Oxford Diffraction entities to achieve optimal solutions covering all applications of crystallography: in chemical, biological, physical, mineralogical, and materials science structural applications. The first incarnations of this are our new XtaLAB Synergy-S and XtaLAB Synergy-R diffractometers, and the HyPix-6000HE hybrid photon counting (HPC) X-ray area detector. The range of instrument configurations will be summarised, and illustrated with a number of particular example applications.

As a complement to the crystallography instrument hardware, the data-collection software is fundamental to the achievement of best data quality, along with proper instrument calibration. The latest version of CrysAlis^{*Pro*} features the support of a number of Rigaku instruments (XtaLAB Pro, XtaLAB mini and others based on AFC goniometers). Pixel detectors are now supported with the new HPAD-IMS, a pipeline giving automatically optimal operating conditions for pixel detectors. Improved hard and software allow high speed data acquisition. Multi-threaded data acquisition and data reduction pipelines allow fast concurrent data reduction. The 'WhatIsThis?' tool gives chemical connectivity information in less than 1min. AutoChem^{3.0} offers a fine tuned structure completion algorithm and integrates the latest structure solution and refinement tools. It also offers a new structure visualizer called 'StructureExplorer'. StructureExplorer is closely linked to AutoChem^{3.0} and the Olex2 program: offering the user the easiest handling of the structure from solution to report.

R-15

ROTATING ANODES – ARE THEY STILL WORTH THE INVESTMENT?

Eric Hovestreydt

Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany eric.hovestreydt@bruker.com

It is well known that rotating anodes are relatively expensive, both in terms of capital cost and also operating costs; however, in applications requiring high intensity this expense has been justified by <u>higher intensity</u>. In the meantime, the intensity of micro-focus sealed tubes continues to improve while rotating anode technology is essentially mature.

In the real world there are two effects that reduce the typical intensity of a rotating anode; we thus must take into account that the *output of the rotating anode is not constant*.

We'll discuss the cause and effects of:

- the typical output of a rotating anode
- the effect of non-perfect alignment

DYFRAKTOMETRY PROSZKOWE FIRMY RIGAKU: NOWOŚCI

Tadeusz Glenc

Testchem sp. z o.o., Pszów, Polska www.testchem.eu

Japońska firma Rigaku Corporation aktywnie rozwija urządzenia do dyfrakcji proszkowej. Przedstawione zostaną najnowsze dyfraktometry SmartLab SE oraz Miniflex600 (szóstej generacji) z detektorami krzemowymi typu HyPix.



Miniflex 600 szóstej generacji to doskonały zamiennik dużych systemów do dyfrakcji proszkowej. Możliwość wyboru dwóch typów detektorów D/tex Ultra oraz HyPix-400 pozwala na skonfigurowanie dyfraktometru w zależności od wymagań analitycznych oraz budżetu. Nowy detektor krzemowy HyPix-400, to detektor do pomiarów 0D, 1D oraz 2D; umożliwia prowadzenie szybkich pomiarów o doskonałych parametrach intensywności oraz rozdzielczości. Szybki pomiar 0D, 1D oraz 2D powoduje, że są to rozwiązania uniwersalne z łatwym przejściem od detektora punktowego, poprzez paskowy, do dwuwymiarowego.

Do tej pory stosowany detektor paskowy D/tex (1D) został wyposażony w monochromator dla promieniowania CuK $_{\alpha}$. Zastosowane detektory, uzupełnione o przystawkę temperaturową BTS 150/500, stwarzają możliwości pomiarów szybkich przemian fazowych zachodzących w różnych temperaturach.

R-16



Dyfraktometr SmartLab SE to uzupełnienie luki rynkowej pomiędzy małym dyfraktometrem Miniflex oraz flagowym dyfraktometrem Rigaku SmartLab 9kW. Jest to uniwersalny dyfraktometr z generatorem 3kW oraz całą gamą przystawek do pomiarów cienkich warstw, pomiarów temperaturowych (w tym DSC) oraz pomiarów tekstury.

Firma Rigaku od wielu lat jest niekwestionowanym liderem innowacyjności w dziedzinie proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej.

AgCaVO₄: STRUCTURE SOLUTION FROM A BENCHTOP X-RAY POWDER DIFFRACTOMETER

Application Competence Centre XRD¹, Szymon Stolarek²

¹ PANalytical B.V., Lelyweg 1, Almelo, The Netherlands ² PANalytical B.V., Ostrobramska 101 A, Warszawa, Polska

The crystal chemistry of $A^{I}B^{II}XO_{4}$ (AI = alkali Ion, B^{II} = alkali earth Ion, X = P, V, As) is very rich and Leeds to numerous polymorphic phases chich belong to 8 different structures types: olivine (e.g. LiMnPO₄), arcanite (β -K₂SO₄), glaserite, tridymite, α -K₂SO₄, β -Na₂SO₄ and γ -Na₂SO₄ [1]. The phosphates have been widely investigated due to their ferroelectric and ferroelastic properties. Besides, more and more research is being carried out on this family of materials for possible applications as phosphorous for LEDs [2]. Within this crystal chemistry, the vanadate compounds remain poorly investigated and in particular the silver based materials. With this in mind, we started to investigate the crystal structures of some of these silver vanadets using the Aeris Research edition.

The synthesis of AgCaVO₄ was done in 2 consecutive steps. In the first step, we synthesized AgVO₃ from Ag₂O and V₂O₅ which were treated at 500°C for 24h. In a second step, AgVO₃ was reacted with CaCO₃ overnight at 450°C. Phase purity was checked by searching for the presence of the starting materials of their solid solutions. Pure phase was confirmed already after one single heat treatment at 450°C using the Aeris Reasearch edition. Further analysis was carried out in order to solve the structure of this material. A 24h measurement was recorded by repetitive scans of 45 minutes in the range $2\theta = 14-140^{\circ}$.

All steps necessary to solve the structure of AgCaVO₄ were carried out using the HighScore suite. After a peak search, an orthorhombic unit cell was found using Dicvol with a \approx 7.03 Å, b \approx 5.87 Å and c \approx 9.38 Å. The space group determination was done using the program ExtSym [3] after an intensity Pawley extraction method. The structural model was found using Superflip [4] as illustrated in Figure 1. The final Rietveld refinement was carried out using the HighScore suite as shown in Figure 2. The corresponding atomic coordinates are shown in Table 1.





Figure 2. Rietveld refinement of AgCaVO₄ after structure solution using Superflip.

Figure 1. Fourier map obtained from Superflip as implemented in the HighScore suite locating the atoms of AgCaVO₄ using the data collected with the Aeris Research edition.

Atom	Wyck.	x	У	z
Ag	4c	0.19623(6)	0.250000	0.06801(5)
V	4c	0.2361(1)	0.250000	0.3986(1)
Ca	4c	-0.0003(1)	0.250000	0.7256(1)
01	4c	0.5179(5)	0.250000	0.0258(4)
02	8d	0.2401(3)	0.5094(3)	0.7935(2)
O3	4c	0.3998(4)	0.250000	0.5292(4)

Table 1. Atomic coordinates obtained from the Rietveld refinement for AgCaVO_4.

The final crystal structure is shown in Figure 2. AgCaVO₄ crystallizes in the space group Pnma with cell parameters a = 7.03255(3) Å, b = 5.86684(2) Å and c = 9.38560(4) Å. This compound is made of one-dimensional chains of CaO₆ octahedra running along the a axis which are interconnected by VO₄ tetrahedra. The silver atoms are located in the voids of the structure. AgCaVO₄ exibits the arcanite structural type and is thus related to β -K₂SO₄. One can notice that not only a high precision is obtained on the heavy atoms positions but also on the lighter atoms such as the oxygen atoms.



Figure 3. Crystal structure of $AgCaVO_d$ projected in the ac plane. The Ca atoms are represented in green, the V atoms in blue, the Ag atoms in pink and the O atoms in red.

Structure solution from an X-ray powder pattern requires high-quality data in order to be able to find a meaningful structural model. With the Aeris Research edition, you can not only do phase identification to monitor the progress of your chemical reactions but also collect high-quality date enabling you to solve a crystal structure. This has been demonstrated here with the example of the new compound AgCaVO₄.

References:

- [1] Isupov, V. A. (2002). Ferroelectrics **274**, 203-283
- [2] Choi, S., Yun, Y. J., Kim, S. J. Jung, H.-K. (2013). Optical Letters 38, 1346-1348
- [3] Markvardsen, A. J., Shankland, K., David, W. I. F., Johnston, J. C., Ibberson, R. M., Tucker, M., Nowell, H. Griffin, T. (2008). J. Appl. Cryst. 41, 1177-1181
- [4] Palatinus, L. Chapuis, G. (2007). J. Appl. Cryst. 40, 786-790

THE FROZEN PHASON IN QUASIRYSTALS: MOMENTS' ANAYLYSIS AND THE ANALYTICAL DERIVATION

Ireneusz Bugański, Radosław Strzałka, Janusz Wolny

AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Kraków, Poland

The phason disorder is an intrinsic part of the non-periodic structures and is particularly important for quasicrystals. Phasons reveal themselves as single atomic jumps between geometrically equivalent positions and as a deviation from the perfect quasillatice (tiling). The significant effect of the tiling disorder on diffraction peaks' intensities was reported with a conclusion that the general Debye-Waller correction to the structure factor is invalid for small peaks in the case of non-random tiling structures [1]. Our group by means of the statistical approach developed two approaches to the phasonic disorder working in two regimes. The fully analytical derivation of the tiling disorder is made for small a deviation of the structure geometry from the perfect tiling. For more disordered structures the analysis of the distribution function's moments accurately approximates the structure factor [2]. However, peaks lying close to the origin of the reduced reciprocal space must be assumed. For random tiling structures the Debye-Waller correction is satisfying. Although the moments' analysis works in all enumerated regimes it gives comparable results with previously mentioned approaches and no limitation imposed on the value of the reduced scattering vector is needed. The theoretical prediction of the phasonic disorder for an i-Cd_{5.7}Yb quasicrystal is also presented.

References

- [1] Wolny J., Buganski I., Kuczera P. Strzalka R., J. Appl. Cryst. 49, 2106-2115, (2016)
- [2] Buganski I., Chodyn M., Strzalka R., Wolny J., J. All. Comp. 710, 92-101, (2017)
WYBRANE ORGANICZNO-NIEORGANICZNE ZWIĄZKI HYBRYDOWE Z ANIONEM SIARCZANOWYM

Tamara J. Bednarchuk, Vasyl Kinzhybalo i Adam Pietraszko

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

Od lat w Oddziale Badań Strukturalnych prowadzone są badania nad związkami hybrydowymi, w których występują przemiany fazowe.

Naszym celem było otrzymanie nowych związków organiczno-nieorganicznych z anionem siarczanowym, określenie ich struktury krystalicznej, analiza właściwości fizykochemicznych oraz opis zachodzących w nich przemian fazowych.

Szczególną uwagę poświęcono związkom hybrydowym, zawierającym w swojej strukturze metale przejściowe [1-3]. Dodatkowo, zbadano proste organiczne siarczany oraz wodorosiarczany [4-5], które mogą być potencjalnymi materiałami ferroicznymi, jak i wykazywać wysokie przewodnictwo jonowe, a w przypadku krystalizacji związków w niecentrosymmetrycznych grupach przestrzennych - posiadać nieliniowe właściwości optyczne.



Rys. 1. Struktura (a) $(C_5H_7N_2)[Fe^{III}(H_2O)_4(SO_4)_2]$ i (b) siarczanu 2-amino-4-metylo-3-nitropirydyny, $(C_6H_8N_3O_2)_2SO_4$.

- [1] T. J. Lukianova, V. Kinzhybalo, A. Pietraszko, Acta Cryst. E, 71 (2015) m191-m192.
- [2] T. J. Bednarchuk, V. Kinzhybalo, A. Pietraszko, Acta Cryst. C, 72 (2016) 432-441.
- [3] T. J. Bednarchuk, V. Kinzhybalo, O. Bednarchuk, A. Pietraszko, J. Mol. Struct, 1120 (2016) 138-149.
- [4] T. J. Bednarchuk, V. Kinzhybalo, A. Pietraszko, Acta Cryst. C, 72 (2016) 882-889.
- [5] T. J. Bednarchuk, D. Kowalska, V. Kinzhybalo, M. Wołcyrz, Acta Cryst. B, 73 (2016) 337-346.

RENTGENOWSKA DYFRAKTOMETRIA PROSZKOWA JAKO WSPARCIE W CODZIENNEJ PRACY CHEMIKA

Marcin Oszajca¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

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

Technika rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej stanowi bardzo potężne narzędzie w rękach naukowców zajmujących się badaniami dotyczącymi ciał stałych. Pozwala ona na pracę z rozległą grupą materiałów oraz problemów badawczych. Nie występuje w jej stosowaniu wymóg odnośnie występowania odpowiednio dużych kryształów jaki ma miejsce przy metodach dyfrakcji monokrystalicznej. Za pomocą dyfrakcji proszkowej bada się materiały syntetyczne jak również pochodzenia naturalnego, większe obiekty jak również drobne mikropróbki, elementy konstrukcji inżynieryjnych jak również materiały wykorzystywane w tworzeniu dzieł sztuki i wiele innych.

Metody analizy danych rejestrowanych w takich eksperymentach pozwalają na uzyskiwanie informacji o badanych próbkach określających ich skład fazowy, opisujących sposób uporządkowania czy strukturę krystaliczną. Eksperymenty dyfrakcji proszkowej pozwalają na badanie naprężeń, rozkładu wielkości krystalitów oraz ich kształtów jak również wielu innych cech analizowanych materiałów.

Należy pamiętać, iż dyfraktometria proszkowa ma swoje ograniczenia i mniejszą precyzję w porównaniu z dyfraktometrią monokrystaliczną. Wiąże się to z tym, że mimo iż informacja zawarta w obydwu rodzajach obrazów dyfrakcyjnych jest taka sama, to jej dostępność rozumiana jako możliwość rozdzielenia danych na wkłady od poszczególnych refleksów jest mniejsza dla danych proszkowych. Efekty związane z nakładaniem się maksimów dyfrakcyjnych w proszkowym obrazie dyfrakcyjnym, problemy ze wskaźnikowaniem danych czy doborem właściwej grupy symetrii stanowią cechy zniechęcające różnych badaczy do wykorzystania możliwości oferowanych przez tą technikę. Z drugiej strony możliwość badania związków nietworzących monokryształów (zeolity, liczne MOF-y) ze względu na warunki syntezy czy ich właściwości, umożliwia opis i analizę wielu ważnych struktur, które w przeciwnym wypadku pozostawałyby poza zasięgiem naukowców.

W ramach prezentacji przedstawione zostaną przykłady w których dyfrakcja proszkowa pozwoliła rozwiązać istotne problemy badawcze leżące w kręgach zainteresowań zarówno chemików organików jak i nieorganików[1-3].

Literatura

[1] Matoga D., Oszajca M., Molenda M., Chem. Comm., 51 (2015) 7637-7640

[3] Trzewik B., Chruszcz-Lipska K., Miłaczewska A., Opalińska-Piskorz J., Karcz R., Gryboś R., Oszajca M., Luberda-Durnaś K., Łasocha W., Fitch A., Sulikowski B., Borowski T., *New J. Chem.*, **40** (2016) 9291-9303

^[2] Matoga D., Roztocki K., Wilke M., Emmerling F., Oszajca M., Fitta M., Bałanda M., *CrystEngComm*, DOI: 10.1039/c7ce00655a – w druku

CLD – Co Liczy się w Dyfrakcji RENTGENOWSKIEJ W BADANIACH NANOMATERIAŁÓW? RZECZYWISTE TŁO I ASYMETRIA KSZTAŁTU REFLEKSÓW

Zbigniew Kaszkur, Maciej Zieliński i Wojciech Juszczyk

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Metoda wyznaczania rozkładu długości kolumn atomowych (z j. ang.: Column Length Distribution, CLD, Rys. 1) na podstawie analizy pojedynczego refleksu dyfrakcyjnego pochodzącego od nanokrystalicznego metalu wolnego od naprężeń [1] jest nowym narzędziem służącym do wnikliwej analizy struktury nanomateriałów. Obejmuje ona także precyzyjne określenie rzeczywistego przebiegu tła dyfrakcyjnego w oparciu o obiektywne fizyczne kryterium, jakim jest otrzymanie nieujemnych wartości CLD odpowiadających kolumnom o niezerowej długości. Metoda ta znajduje zastosowanie w badaniach materiałów wykazujących zależność wymiarów komórki elementarnej od rozmiaru kryształu oraz umożliwia oszacowanie tej zależności.

Wysokorozwinięta powierzchnia nanomateriałów wystawiona jest na działanie środowiska, w którym pracują, będąc nieustannie pod jego wpływem. Zmiany spowodowane tym oddziaływaniem są niezwykle ciekawym zjawiskiem świadczącym o dynamicznej strukturze nanocząstek. Obserwowane refleksy dyfrakcyjne są w tym przypadku zawsze asymetryczne. Prawostronna asymetria jest charakterystyczna dla cząstek słabo oddziałujących z inną fazą. Chcąc obniżyć swoją energię powierzchniową poddają się one ciśnieniu Laplace'a, które jest skutkiem napięcia powierzchniowego



Rys. 1. Wyznaczone rozkłady długości kolumn atomowych (CLD) na podstawie analizy refleksu (220) złota w przypadku katalizatora 20%Au/C w atmosferach wodoru, tlenu i helu, porównane z wynikami analizy wg Pielaszka (FW(1/5-4/5)M, [3]) oraz badaniami elektronomikroskopowymi (TEM).

i relaksują swoją strukturę. W przypadku silnego oddziaływania, np. chemisorpcji, można spodziewać się ekspansji powierzchni szczególnie istotnej dla najmniejszych nanokryształów. Asymetria lewostronna będzie rezultatem wzrostu średniej wartości stałej sieciowej i obniżenia kąta rozpraszania dyfrakcyjnego.

Występowanie asymetrii refleksów świadczy o nieprzestrzeganiu ścisłego prawa Bragga przez nanomateriały, których struktura krystaliczna zależy od ich rozmiaru i otaczającego środowiska. Kształt takich refleksów można przybliżyć sumą 2 – 4 funkcji Voigta reprezentujących rozpraszanie pochodzące od kolejnych frakcji rozmiaru nanokryształów (Rys. 2). Używane funkcje Voigta są splotem funkcji Cauchy'ego i Gaussa, których stosunek szerokości połówkowych musi być większy niż $\sqrt{\pi/2}$ w celu zachowania nieujemnego przebiegu CLD [2]. Postać matematyczna funkcji Voigta pozwala na wykonanie bezpośredniej transformacji Fouriera i przeprowadzenie dalszej analizy Warrena-Averbacha, której wynikiem jest analityczna postać CLD (Rys. 1).

Kształt refleksu dyfrakcyjnego dostarcza zatem cennych informacji strukturalnych, co wymaga jednak poprawnego oszacowania tła dyfrakcyjnego, gdyż zmiany poddawane analizie są subtelne. Prezentowana tutaj metoda zapewnia algorytm pozwalający na optymalne i jednoznaczne skalowanie wzorcowego dyfraktogramu tła w oparciu o poprawkę absorpcyjną.

Metoda wyznaczania rozkładu długości kolumn atomowych (CLD) została z sukcesem zastosowana w badaniach m.in. katalizatorów platynowych i złotowych, potwierdzając swój znaczący potencjał analityczny. Na podstawie otrzymanych wyników, możliwe jest oszacowanie rozkładu wielkości nanokryształów (z j. ang.: Crystal Size Distribution, CSD) porównywalnego z rozkładem wyznaczonym np. metodami elektronomikroskopowymi (Rys. 1.).



Rys. 2. Refleksy (220) katalizatora 20% Au/C w atmosferze helu, tlenu i wodoru opisane przez 2 (He, O₂) lub 3 (H₂) funkcje Voigta (linie przerywane). Wstawka: pozorna stała sieci (ALP, [4]) wyznaczona z profili Voigta w funkcji średniego rozmiaru frakcji kryształów wyznaczonej z równania Scherrera.

- [1] Z. Kaszkur, M. Zieliński, W. Juszczyk, J. Appl. Cryst., 50 (2017) 585-593
- [2] D. Balzar, J. Res. Natl Inst. Stand. Technol., 98 (1993) 321-353
- [3] R. Pielaszek, J. Alloys Compd., 382 (2004) 128–132
- [4] B. Pałosz et al., Z. Kristallogr., 217 (2002) 497–509

SYNDROM NOBLA W KRYSTALOGRAFII

Paweł E. Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk ul. Okólna 2, 53-333 Wrocław

Alfred Nobel - jak wiadomo - chciał pomóc górnikom, robotnikom w kamieniołomach, budowniczym dróg i linii kolejowych. Wymyślił więc dynamit jako bezpieczniejszą alternatywę dla nitrogliceryny. Okazało się, że wynaleziony przez niego dynamit to również śmiercionośna broń wykorzystana podczas wojen. Jako rodzaj zadośćuczynienia ufundował Nagrodę noszącą jego imię. Wiele innych wynalazków również znalazło zastosowanie inne niż zamierzone przez twórców.

Wydaje się, że podobne zjawisko obserwować można w krystalografii proszkowej. Starania wielu krystalografów doprowadziły do opracowania programów komputerowych, które znalazły dość powszechne zastosowanie w aparaturze produkowanej przemysłowo. Wystarczy "kliknąć", by otrzymać (jakiś) wynik. I takie postępowanie stało się bardzo popularne wśród fizyków, chemików, materiałoznawców i wszelkich innych użytkowników dyfraktometrów proszkowych. Znajomość krystalografii przestała być potrzebna - wystarczy "kliknąć" odpowiednią ikonkę i... już. Coraz częściej spotykam więc prace ze stwierdzeniem, że "metodą Rietvelda wyznaczono...". Tymczasem okazuje się, że nie było żadnego udokładniania struktury a tylko porównanie własnego dyfraktogramu z tym wygenerowanym dla poszukiwanego materiału. To nic, że niektóre piki nie zostały uwzględnione... I - jak widać - niektórzy recenzenci "kupują" takie prace.

Drugi przykład - osławiony wzór Scherrera używany, a dokładniej nadużywany, do wyznaczania wielkości krystalitów w próbkach nanokrystalicznych. Rzadko kto z autorów zastanawia się nad znaczeniem wzoru i jego składowych, i w pracach znajduje się proste stwierdzenie, że "zastosowano wzór Scherrera". Ale jak i jaki? Bliższa analiza pokazuje [1, 2, 3], że wzór wymyślony (bo nie wyprowadzony!) przez Scherrera daje dowolną (!) ilość wyników różniących się od siebie wielokrotnie. To powinno dyskwalifikować wzór, ale nadal jest on stosowany. Gorzej - został wprowadzony jako podstawowy (często jedyny) do programów zainstalowanych w dyfraktometrach proszkowych.

W ten sposób znaleźliśmy się w sytuacji Nobla - co zrobić, by nie wykorzystywano naszej pracy w sposób zły, bezmyślny? Co zrobić, by nie produkowano publikacji z błędami, by nie zaśmiecano baz danych wartościami wątpliwej jakości?

^[1] P.E. Tomaszewski, *Phase Transitions*, **86** (2013) 260-166.

^[2] P.E. Tomaszewski, Wiadomości Chemiczne, 67 (2013) 929-942.

^[3] P.E. Tomaszewski, 55. Konwersatorium Krystalograficzne. Materiały, (2013) 161.

WYSOKOROZDZIELCZE MAPOWANIE DEZORIENTACJI MATERIAŁÓW MONOKRYSTALICZNYCH

Robert Albrecht, Maciej Zubko

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75-go Pułku Piechoty 1A, Chorzów

Jedną z możliwości oceny doskonałości strukturalnej materiałów otrzymywanych w formie monokrystalicznej jest analiza jednorodności ich orientacji krystalograficznej (tzw. struktury mozaikowej), gdyż wpływa ona bezpośrednio na właściwości elementów z nich wykonanych. Dla przykładu określenie orientacji struktury monokrystalicznych łopatek nadstopów niklu jest podstawowym kryterium dopuszczającym ten element do eksploatacji.

rentgenowskie metody Stosowane obecnie pomiaru orientacii (oraz dezorientacji) krystalograficznej w monokryształach opierają się głównie na punktowych pomiarach metodą Laue [1] oraz na wizualizacji całych powierzchni kryształów metodami dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej [2]. Pomiary metoda Laue pozwalają określić odstępstwa orientacji krystalograficznej otrzymanego wyrobu od orientacji założonej w procesie technologicznym; pozwalają także określić wzajemną dezorientacje bloków mozaiki monokryształu w miejscach dokonywania pomiarów. Metody topografii rentgenowskiej pozwalają, w zależności od jakości kryształu, określić względną dezorientacji bloków krystalicznych, wizualizować dyslokacje, miejsca odkształcenia sieci krystalicznej oraz wtrącenia. Problemem jest interpretacja pomiarów w/w metodami w przypadku silnie zdefektowanych kryształów. Dla przykładu silne zmozaikowanie kryształu może uniemożliwić wykonanie prawidłowej analizy z uwagi na nakładanie się kontrastu w metodzie topografii rentgenowskiej lub rozmycie plamek dyfrakcyjnych na lauegramach.

Jedną z metod pozwalających na wizualizację struktury mozaikowej nawet silnie zdefektowanych kryształów jest nowa metoda wysokorozdzielczego mapowania dezorientacji opracowana w Instytucie Nauki o Materiałach Uniwersytetu Śląskiego [3]. Polega ona na otrzymywaniu kilkudziesięciu lub kilkuset obrazów dyfrakcyjnych powierzchni kryształu, a następnie poddaniu ich analizie graficznej. Analiza ta polega na przypisaniu poszczególnych kolorów każdej klatce obrazu dyfrakcyjnego, nałożeniu ich na jedną płaszczyznę, bądź prezentacji w trójwymiarze, gdzie kolor oraz trzeci wymiar obrazują kąt dezorientacji (Rys. 1). Rozdzielczość kątowa pomiaru dezorientacji jest na poziomie 0,001°, a obraz dyfrakcyjny rejestrowany jest z rozdzielczością 5 µm – zależne jest to jedynie od rodzaju użytego goniometru oraz kamery CCD. Na rysunku 1 przedstawiono otrzymane wyniki mapowania dezorientacji dla przekroju poprzecznego pręta wytworzonego metodą Bridgmana z nadstopu niklu CMSX-4.

R-23



Rys. 1. Przykład zastosowania nowej metody wysokorozdzielczego mapowania dezorientacji dla nadstopu niklu CMSX-4: a) zarejestrowany pojedynczy obraz dyfrakcyjny - topogram; b) rekonstrukcja (2D) złożona z wszystkich otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych; c) kolorowa rekonstrukcja (2D) złożona z wszystkich otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych – kolor odpowiada dezorientacji bloków mozaiki; d) Kolorowa rekonstrukcja (3D) złożona z wszystkich otrzymanych obrazów dyfrakcyjnych – kolor oraz przesunięcie w stronę osi Z odpowiada dezorientacji bloków mozaiki.

Literatura

F. H. Chung, D. K. Smith: "Industrial Applications of X-Ray Diffraction", CRC Press, USA, 1999
 D.R. Black, G. G. Long: "X-ray topography", special Publication (NIST SP) - 960-10, USA, 2004
 R. Albrecht, M. Zubko: "Sposób wysokorozdzielczego mapowania dezorientacji monokryształów", zgłoszenie patentowe nr P. 420296

PROBLEMY GRANICZNE KLAS BRAVAIS'GO

<u>Kazimierz Stróż</u>

Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Katowice

Pomimo głębokich analiz teoretycznych i ulepszeń programów do klasyfikacji sieci, rozpoznanie symetrii w pobliżu granicy klas i w obecności błędów pomiarowych nadal jest nie w pełni zadawalające [1]. Problem sprowadza się głównie do faktu, że w tzw. trudnych przypadkach (pobliże granic klas) drobne zmiany parametrów sieci prowadzą do skokowych zmian kątów w komórce zredukowanej. W związku z postępami metod dyfrakcyjnych i podwyższaniem precyzji pomiarowej zagadnienia graniczne będą nabierać coraz większego znaczenia (przykładowo sieć hR czy mC [2,3]), a dane zawarte w bazach krystalograficznych weryfikowane.

Pewnym ułatwieniem w trudnych przypadkach powinna okazać się koncepcja sieci prawie-zredukowanych [4], gdzie ciągłe deformacje sieci skokowo mogą zmienić symetrię, ale nie opis metryczny komórki elementarnej.

Najprostszym modelem granic klas (*hR*, *mC*), (*hR*, *cF*), (*hR*, *cP*), (*hR*, *cI*) jest sieć romboedryczna opisana jednym parametrem α (ograniczenie a=b=c=1 nie ma wpływu na symetrię). Długości 13 wektorów w komórce (3 wektory bazowe, 6 przekątnych ścian i 4 przekątne przestrzenne) wykazują następujące zależności:



Zredukowaną metrykę cieci opisują liczby M=(1,1,1,cos(α),cos(α),cos(α)), a grupy sieciowe złożone są z macierzy symetrii V o elementach {-1,0,1}, dla których metryka jest niezmiennicza M=V^TMV. Przybliżona niezmienniczość pozwala na wyznaczenie 7 wielkości niedopasowania $\Delta a/a[\%]$, $\Delta b/b[\%]$, $\Delta c/c[\%]$, $\Delta \alpha[°]$, $\Delta \beta[°]$, $\Delta \gamma[°]$ i δ – kąt Le Page, pomiędzy kierunkiem [*uvw*] a normalną do płaszczyzny (*hkl*) opisanymi w symbolu dualnym macierzy V.

Deformacja $\epsilon_{(hkl)}$ polegająca na zmianie odległości międzypłaszczyznowej $d_{(hkl)}$ powoduje modyfikację metryki:

$$M' = M + \varepsilon_{(hkl)} \begin{pmatrix} hh & hk & hl \\ kh & kk & kl \\ lh & lk & ll \end{pmatrix}$$

Dobierając płaszczyzny deformacji, można modelować "łamanie symetrii" decydując, które ortogonalności sieci (i operacje symetrii) mają pozostać. Wielkość $\varepsilon_{(hkl)}$ wpływa na parametry niedopasowania, a z drugiej strony może być powiązana ze zmianami $\Delta d/d$. Jeżeli założymy, że eksperyment charakteryzuje się czułością $\Delta d/d$, a więc określoną zdolnością do wykrycia względnej zmiany odległości międzypłaszczyznowej to metoda opisuje dopuszczalne wielkości odchyłek od idealnej symetrii.

Przykład. Symetria sieci *hR* dla α =56°, 80°, 115° (komórki Niggliego)

2[1,-1, 0]	(1,-1, 0)	2[0, 1,-1]	(0, 1,-1)		2[0, 1,-1]	(0, 1,-1)
2[1, 0, 0]	(2, 1, 1)	2[1,-1, 0]	(1,-1, 0)		2[1, 1, 2]	(0, 0, 1)
2[0, 1, 0]	(1, 2, 1)	2[-1, 0, 1]	(-1, 0, 1)		2[1, 2, 1]	(0, 1, 0)
3- [-1,-1, 3]	(0, 0, 1)	3+ [1, 1, 1]	(1, 1, 1)	3-	[1,0,0]	(3,-1,-1)
3+ [-1,-1,3]	(0, 0, 1)	3- [1, 1, 1]	(1, 1, 1)	3+	[1,0,0]	(3,-1,-1)
1[]	0	1[]	0		1[]	()

Zakładamy, że czułość eksperymentu jest na poziomie $\Delta d/d=1/1000$. Niech $\alpha=80^{\circ}$, (*hkl*)= (-101), $\epsilon=0,000827$. Wtedy oryginalna i zmodyfikowana metryka:

1	1	1	0,173648	0,173648	0,173648
1,000827	1	1,000827	0,173648	0,172821	0,173648

Dla zmodyfikowanej metryki idealna symetria opiera się na osi dwukrotnej 2[-101] (-101), a nie-idealna na pozostałych operacjach. Niedopasowanie jest rzędu 0,05.

∆a/a [%]	∆b/b [%]	∆c/c [%]	Δα [⁰]	$\Delta\beta$ [⁰]	Δγ [⁰]	δ [⁰]
0	0,041341	-0,04132	0	-0,05224	0,052243	0,049609
-0,04132	0,041341	0	0,052243	-0,05224	0	0,049609
0	0	0	0	0	0	0
-0,04132	0,041341	0	0,052243	-0,05224	0	0
0	0,041341	-0,04132	0	-0,05224	0,052243	0
0	0	0	0	0	0	0

Gdy czułość eksperymentu $\approx 0,001$ lub mniejsza to powyższe wyniki powinniśmy uznać za reprezentujące sieć *hR* z niepewnością pomiarową. Wyższa czułość pomiaru wskazuje na sieć *mC* z pseudosymetrią *hR*.

Literatura

[1] K.J. McGill, M. Asadi, M. T. Karakasheva, L. C. Andrews, H. J. Bernstein, J.Appl. Cryst. (2014), 47, 360.

[2] M. Stękiel, i in., Acta Cryst., B71 (2015), 203.

[3] R. Przeniosło, P. Fabrykiewicz, I. Sosnowska, Physica B 496 (2016) 49.

[4] K. Stróż, Acta Cryst., A71 (2015), 268

PLAKATY – SESJA A POSTERS – SESSION A

ODDZIAŁYWANIE TRÓJCYKLICZNYCH ANTYDEPRESANTÓW Z NOWYMI WARIANTAMI β-LAKTOGLOBULINY. CZĘŚĆ 1: AMOKSAPINA I CHLOROPROMAZYNA

Joanna Loch¹, Piotr Bonarek², Agnieszka Krawczyk¹, Agata Kwiatkowska¹, Krzysztof Lewiński¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Zespół Biokrystalografii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków ²Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Zakład Biochemii Fizycznej, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

Amoksapina (AMX) oraz chloropromazyna (CLP) to leki zaliczane do trójcyklicznych antydepresantów, a ich wspólnym elementem struktury są dwa pierścienie aromatyczne połączone przy pomocy pierścienia alifatycznego. Cząsteczki AMX oraz CLP, podobnie do innych antydepresantów, mają charakterystyczną zgiętą konformację i mimo, iż nie zawierają one asymetrycznego atomu węgla, są chiralne. Chloropromazyna ma działanie antypsychotyczne i jest silnym agonistą receptorów dopaminowych D2 (Rys. 1), natomiast amoksapina jest pochodną dibenzoksazepiny hamującą wychwyt zwrotny noradrenaliny i ma działanie antydepresyjne (Rys. 2).



Rys. 1. (A) Wzór chloropromazyny (CLP) i struktura kompleksu 105-39-41-CLP. Mapa Fouriera wokół liganda CLP w strukturze wariantu 105-39-41 (B) oraz 105-39-56 (C).

Zarówno AMX jak i CLP, ze względu na specyfikę chorób, do leczenia których są używane, należą do leków często świadomie nadużywanych. Ich przedawkowanie może mieć poważne konsekwencje dla zdrowia i życia, jednak obecnie nie ma uniwersalnej metody leczenia zatruć tymi lekami. Rekombinowane białka, które zdolne są do wiązania antydepresantów, mogą znaleźć potencjalnie zastosowanie w terapii, a także zostać wykorzystane do konstrukcji analitycznych biosensorów o potencjalnym zastosowaniu w analizie medycznej lub kryminalistycznej.

Zaprojektowano i otrzymano nowe warianty laktoglobuliny [1], białka z rodziny lipokalin, zawierające w rejonie miejsca wiążącego różne kombinacje pojedynczych mutacji w pozycjach: 39, 41, 56, 71, 105 oraz 107. Przeprowadzono szereg

eksperymentów krystalizacyjnych, w których otrzymano kompleksy wybranych wariantów z amoksapiną lub chloropromazyną.

W trakcie prowadzonych prac uzyskano kompleksy z chloropromazyną (Rys. 1) dla nowych wariantów laktoglobuliny: 56-39, 56-39-107, 105-39, 105-39-107, 105-39-56 oraz 105-39-41. Zaobserwowano, że kieszeń wiążąca większości wariantów z substytucją w pozycji 56 lub 105 wykazuje swoistą stereoselektywność, a każda seria mutantów wiąże inny chiralny konformer CLP. Kluczową rolę w stabilizacji CLP w kompleksie z białkiem odgrywa kształt kieszeni wiążącej determinowany obecnością mutacji, a szczególną rolę wydaje się mieć Phe56, która tworzy oddziaływania Cl- π oraz π - π stacking z ligandem. Stereoselektywność miejsca wiążącego została też potwierdzona pomiarami dichroizmu kołowego (CD), a parametry termodynamiczne wiązania CLP przez wybrane warianty wyznaczono przy pomocy ITC.



Rys. 2. (A) Wzór amoksapiny (AMX) i struktura kompleksu 105-39-41-AMX. Mapa Fouriera wokół liganda AMX w strukturze wariantu (B) 105-39-41 oraz (C) 56-39-107.

Występowanie stereoselektywności kieszeni wiążącej niektórych nowych wariantów laktoglobuliny zaobserwowano również przy wiązaniu amoksapiny (Rys. 2). Otrzymane struktury ujawniły, że AMX tworzy kompleksy z wariantami: 56-39-71, 56-39-107, 56-39-107-41 oraz 105-39-71. Położenie AMX i jej orientacja w kieszeni wiążącej zdeterminowane są przez kształt miejsca wiążącego. Umiejscowienie liganda w kieszeni wiążącej 56-39-71 oraz 56-39-107-41 jest niemal identyczne: atom chloru liganda skierowany jest w kierunku Phe56, a związany z nim pierścień aromatyczny znajduje się pomiędzy resztami 41 i 107. W kompleksie z wariantem 56-39-107, AMX stabilizowana jest przez oddziaływaniami π - π stacking, w które zaangażowane są reszty Phe56 oraz Phe107. W wariancie 105-39-71 AMX wiązana jest w β -baryłce głębiej niż w innych mutantach, a jej pierścień piperazynowy, w przeciwieństwie do pozostałych struktur, skierowany jest w kierunku dna kieszeni wiążącej.

Badania finansowane z grantu NCN, 2012/05/B/ST5/00278

Literatura

 J.I. Loch, P. Bonarek, M. Tworzydło, A. Polit, B. Hawro, A. Łach, E. Ludwin, K. Lewiński, Mol Biotechnol. 58 (2016) 605–618.

ODDZIAŁYWANIE TRÓJCYKLICZNYCH ANTYDEPRESANTÓW Z NOWYMI WARIANTAMI β-LAKTOGLOBULINY. CZĘŚĆ 2: AMITRYPTYLINA, DEZYPRAMINA, KLOMIPRAMINA

Joanna Loch¹, Piotr Bonarek², Agnieszka Krawczyk¹, Agata Kwiatkowska¹, Krzysztof Lewiński¹

¹Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Zespół Biokrystalografii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków ²Uniwersytet Jagielloński, Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii, Zakład Biochemii Fizycznej, ul. Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

Wspólnym elementem strukturalnym trójcyklicznych antydepresantów: amitryptyliny (AMT), dezypraminy (DES) oraz klomipraminy (CLO) jest obecność 7-członowego pierścienia alifatycznego homo- lub heterocyklicznego (Rys. 1). Mimo, iż w cząsteczkach AMT, DES oraz CLO nie ma centrum stereogenicznego, obecność elastycznego pierścienia alifatycznego oraz zgięta geometria cząsteczki powodują, że leki te wykazują chiralność aksjalną i występują w postaci chiralnych konformerów.



Rys. 1. Wzory (A) amitryptyliny (AMT), (B) dezypraminy (DES) oraz (C) klomipraminy (CLO). Cząsteczki leków w kieszeni wiążącej wariantów: (D) 105-39-41 (E) 105-39 oraz (F) 105-39-71.

AMT, DES oraz CLO mają działanie psychotropowe i przeciwdepresyjne. AMT jest inhibitorem wychwytu zwrotnego noradrenaliny i serotoniny. DES jest metabolitem imipraminy, hamuje wychwyt zwrotny noradrenaliny, natomiast CLO jest chloro-podstawioną pochodną imipraminy hamującą wychwyt zwrotny noradrenaliny

i serotoniny. Ze względu zastosowanie tych leków w leczeniu stanów depresyjnych oraz lękowych, są one często celowo nadużywane. Zaprojektowano i otrzymano [1] szereg nowych wariantów β -laktoglobuliny mogących wiązać trójcykliczne antydepresanty i testowano zdolność oddziaływania nowych białek z AMT, DES oraz CLO.



Rys. 2. Położenie DES w kieszeni wiążącej wariantu 105-39 (A) oraz 58-92-39 (B).

Przeprowadzone próby krystalizacyjne wykazały, że tylko nowe warianty białka posiadające mutacje w pozycji 105 oraz ich pochodne ko-krystalizują w obecności AMT i CLO. Analiza otrzymanych struktur ujawniła, że AMT wiązana jest w niemal identyczny sposób do wariantów: 105-39, 105-39-107, 105-39-71 oraz 105-39-41. Układ trzech pierścieni położony jest w rejonie reszty 107, natomiast część alifatyczna leku zawsze skierowana jest w kierunku pętli EF (Rys. 1D). Wszystkie mutanty wiążą ten sam chiralny konformer AMT. W celu ustalenia parametrów wiązania AMT do wybranych wariantów białka (105-39 oraz 105-39-107), przeprowadzono pomiary ITC. Otrzymane wyniki wskazują, że stabilność termodynamiczna wszystkich kompleksów (ΔG) jest podobna, jednak stałe wiązania wskazują na stosunkowo niskie powinowactwo AMT do białka (10³ M⁻¹), mimo iż bardzo dobrej jakości mapy Fouriera wskazują na pełne obsadzenia kieszeni wiążących badanych wariantów przez cząsteczki AMT.

Uzyskany dotychczas jedyny kompleks CLO z wariantem 105-39-71 wskazuje, że lek ten wiąże się do białka w sposób podobny do AMT, jednak w kieszeni wiążącej obecne są dwa różne chiralne konformery CLO (Rys. 1F). Wyznaczona struktura kompleksu DES z wariantem 105-39 (Rys. 1E) ujawniła, że lek ten wiązany jest do białka w sposób podobny do AMT oraz CLO. Zaobserwowano także, że DES tworzy kompleks z mutantem 58-92-39 jednak sposób jej wiązania jest inny niż w wariancie 105-39. DES położona jest głębiej w miejscu wiążącym, a inna lokalizacja leku zdeterminowana jest odmienną geometrią i kształtem kieszeni wiążącej (Rys. 2).

Badania finansowane z grantu NCN, 2012/05/B/ST5/00278

Literatura

 J.I. Loch, P. Bonarek, M. Tworzydło, A. Polit, B. Hawro, A. Łach, E. Ludwin, K. Lewiński, Mol Biotechnol. 58 (2016) 605–618.

NOVEL ALDO-KETO REDUCTASES FROM KLEBSIELLA PNEUMONIAE: CRYSTAL STRUCTURE AND INSIGHTS INTO THE REDOX PROPERTIES

<u>Joanna Lipowska^{1,2}</u>, Olga Gąsiorowska², Pawel Bącal³, Ivan Shabalin², Krzysztof Lewinski¹, Władek Minor²

¹Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Ingardena 3, 30-060 Cracow, Poland ²University of Virginia Department of Molecular Physiology and Biological Physics, 22903 Virginia, US

³Faculty of Chemistry, University in Warsaw, Pasteura 1, 02-093 Warsaw, Poland

Klebsiella pneumoniae is a pathogenic bacterium listed on the Global Priority List of Antibiotic-Resistant Bacteria, published by the World Health Organization (WHO) in February 2017 [1]. Currently, the proteome of *K. pneumoniae* still contains many proteins with unidentified functions. Given the pathogenicity of *K. pneumoniae*, it is highly important to understand the internal processes of this bacterium in order to aid developing effective antibiotics that may target some of the vital processes.

One of the proteins not fully characterized in K. pneumoniae is an oxidoreductase belonging to the aldo-keto reductase superfamily. Aldo-keto reductases are enzymes that catalyze the reduction of carbonyl groups to primary and secondary alcohols in a wide range of substrates, such as aldehydes, ketones, monosaccharides, ketosteroids, chemical carcinogens, and their metabolites. The reaction is preceded by binding NADPH, which induces conformational changes and allows the substrate to bind in the active site. [2,3]

In this study, the aldo-keto reductase from *K. pneumoniae* 342 was successfully expressed, purified, and crystallized. The crystal structure of the protein bound with NADP was determined by X-ray diffraction. Studies revealed that the AKR from *K. pneumoniae* 342 is a monomer containing 10 α -helices, 10 β -strands, and a TIM barrel



Figure 1. Crystal structure of AKR from *Klebsiella* pneumoniae 342

fold typical of AKRs. The cofactor binding pocket is situated in the Cterminal part of the TIM barrel. NADP is stabilized by hydrogen bonds with several residues and waters.

То identify substrate preferences, a kinetic study based on NADPH absorbance was performed. The activity of AKR from K. pneumoniae 342 with 80 different molecules that varied in size, shape, and chemical properties was tested. The enzyme demonstrated activity with 10 substrates, including 9,10phenanthrenequinone, isatin, ninhydrin and benzaldehyde. For 9,10-phenanthrenequinone, kinetic assays have been performed, and K_m and V_{max} (0.0084±0.0011 and 0.0084±0.0002, respectively) were calculated. We are in the process of conducting kinetic assays for the remaining substrates.

- [1] Tacconelli E., et al. "Global priority list of antibiotic-resistant bacteria to guide research, discovery, and development of new antibiotics" WHO 27 Feb. **2017**
- [2] Jez J.M., et al., *Biochem. J.* **1997**, 326, 625–636
- [3] Penning, T. M., Drury, J. E., Arch. Biochem. Biophys. 2007, 464, 241–250.

BADANIA STRUKTURALNE WIĄZANIA WYBRANYCH LEKÓW PRZEZ RBP

Joanna Lipowska, Agata Maruszak, Joanna Loch, Krzysztof Lewiński

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

Białko wiążącę ryboflawinę (Riboflavin-binding protein, RBP) pełni funkcję transportową. W jaju kurzym występuje w białku i żółtku. Podobne białka znaleziono w jajach innych ptaków. RBP z białka kurzego jest globularną glikoproteiną składającą się z 219 aminokwasów, tworzących dwie domeny: większą, N-końcową domenę wiążącą ryboflawinę, oraz mniejszą, ufosforylowaną domenę C-końcową, odpowiedzialną za transport białka do oocytu. Obie domeny połączone są przy pomocy mostka disiarczkowego [1],[2]. Struktura RBP przedstawiona została na rys. 1.



Rys. 1. Struktura białka wiążącego ryboflawinę.

Naturalnym ligandem RBP jest ryboflawina (witamina B2), wiążąca się w hydrofobowej kieszeni. Kieszeń ta jest szeroka na około 20 Å i głęboka na około 15 Å [3]. Kształt kieszeni, oraz strukturalna homologia RBP do białek wiążących kwas foliowy sprawiły, że RBP zyskało zainteresowanie badaczy jako potencjalny transporter leków Aby lepiej poznać mechanizm wiązania się i uwalniania cząsteczek z kieszeni wiążącej RBP, białko z jaj kurzych poddane zostało szeregowi prób krystalizacji z różnymi ligandami.

RBP wyizolowano z białka kurzego przy użyciu chromatografii FPLC na kolumnach DEAE Sepgarose oraz CM Sepharose. Czystość otrzymanych białek sprawdzono elektroforezą SDS-Page. Białko kokrystalizowano z ligandami techniką wiszącej kropli. Pomiary dyfraktometometryczne wykonano na dyfraktometrze *SuperNova* (120K CuKα). Struktury rozwiązano metodą podstawienia molekularnego.

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że RBP wiąże ligandy z płaskimi układami aromatycznymi w miejscu aktywnym białka. Otrzymano kryształy RBP ze

związaną ryboflawiną, fosforanem ryboflawiny, alloksazyną, chloropromazyną, flufenazyną, lidokainą i tetracykliną (Rys. 2).



Rys. 2. Struktury cząsteczek związanych przez RBP: A - ryboflawina, B = alloksazyna, C – chloropromazyna, D – flufenazyna, E = lidokaina, F – tetracyklina.

Wyniki eksperymentu wskazują, że RBP może zostać wykorzystane jako transporter nie tylko pochodnych kwasu foliowego, ale również innych cząsteczek, które w swojej strukturze zawierają układy pierścieni aromatycznych. Przypuszcza się, że RBP może wiązać również leki przeciwnowotworowe oddziaływujące z DNA.

- [1] Hamazume Y. Mega T., Ikenaka T. J Biochem 95 (2004)1633-1644.
- [2] M. Wasylewski. Biochim Biophys Acta. 1702 (2004)137-143.
- [3] H.T. Monaco. *EMBO J.* 16 (1999)1475-1483.

WPŁYW MUTACJI NA ZDOLOŚĆ WIĄZANIA LIGANDÓW PRZEZ NOWE WARIANTY BETA-LAKTOGLOBULINY POSIADAJĄCE MODYFIKACJE W REJONIE WEJŚCIA DO BETA-BARYŁKI

Monika Siuda¹, Magdalena Tworzydło², Piotr Bonarek², Agnieszka Polit², Krzysztof Lewiński¹, Joanna Loch¹

¹Wydział Chemii UJ, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, ²Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii UJ, Gronostajowa 7, 30-387 Kraków <u>moni.siuda@gmail.com</u>

 β -laktoglobulina (BLGB) to białko należące do rodziny lipokalin [1]. BLGB podobnie jak inne białka z tej rodziny, może zostać zmodyfikowana [2] poprzez wprowadzenie odpowiednich mutacji, podnoszących specyficzność i selektywność wiązania ligandów, w tym wybranych leków. Otrzymane w ten sposób nowe warianty laktoglobuliny mogą znaleźć potencjalne zastosowanie w medycynie oraz w toksykologii.



Rys.1.Zaznaczone miejsca wprowadzenia mutacji w BlgB

Celem pracy było otrzymanie i badania strukturalne nowych wariantów BLGB posiadających mutacje w rejonie wejścia do β-baryłki. Badano sześć różnych mutantów L39K, L39Y, E62R, E62K, W61Y oraz L39Y-M107L.

Ekspresję białek prowadzono w komórkach *Origami B(DE3)*. Komórki bakteryjne rozbijano przez sonikację. Białka znajdujące się w lizacie komórkowym frakcjonowano na kolumnie jonowymiennej (*Fractogel EMD TMAE (S)*), a następnie oczyszczano przez sączenie molekularne na złożu *Sephadex G-75*. Białka oraz ich kompleksy z modelowymi ligandami (kwas mirystynowy, laurynowy oraz tetrakaina) ko-krystalizowano techniką wiszącej kropli. Niskotemperaturowe pomiary dyfraktometryczne wykonywano na dyfraktometrze *SuperNova* (120K, CuK α). Struktury rozwiązywano metodą podstawienia molekularnego.

Mutacje wprowadzone w pozycjach 39, 61 oraz 62 nie wpłynęły na konformację łańcucha głównego. Substytucje polarnych aminokwasów w pozycjach 39, 61 oraz 62 nie wpłynęły na sposób wiązania do białka alifatycznych ligandów oraz nie zmieniły znacząco polarnych oddziaływań białka z takimi ligandami (kwas mirystynowy, kwas laurynowy). Struktura kompleksu wariantu L39K z tetrakainą ujawniła, że Lys39 powoduje zmianę położenia liganda w miejscu wiążącym. Podstawienie Tyr39 spowodowało zwężenie okolic wejścia do miejsca wiążącego, co skutkowało zatrzymywaniem alifatycznych endogennych ligandów w β -baryłce

- G.Kontopidis, C.Holt, L.Sawyer, The Ligand-binding Site of Bovine β-Lactoglobulin: Evidence for a Function?, J. Mol. Biol. (2002) 318, 1043–1055
- [2] A. Skerra, Alternative binding proteins: Anticalins harnessing the structural plasticity of the lipocalin ligand pocket to engineer novel binding activities, FEBS Journal 275 (2008) 2677–2683

AKTYWNOŚĆ ANTYBAKTERYJNA I ENZYMATYCZNA BIAŁKA TTPA

Anna Pyra¹, Ewa Brzozowska², Mirosława Dauter³, Zbigniew Dauter⁴

Uniwersytet Wrocławski, Wydział Chemii, Zakład Krystalografii, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Polska Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej Polskiej Akademii Nauk, ul. R. Weigla 12, 53-114 Wrocław Leidos Biomedical Research Inc., Basic Research Program, Argonne National Laboratory, Argonne, Il, 60439, USA Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne, Il, 60439, USA

Białko TTPA jest białkiem strukturalnym ogonka bakteriofaga *Klebsiella pneumoniae* KP32. Wraz z innymi białkami ogonkowymi, bierze ono udział w procesie infekcji bakterii przez wirusa. Wyniki naszych badań wskazują, że TTPA posiada aktywność lityczną wobec egzopolisacharydów (EPS) otoczek lekoopornych bakterii *Klebsiella pneumoniae*, PCM2713 [1]. TTPA jest zatem wirusowym białkiem o podwójnym działaniu, pełniącym funkcję strukturalną i enzymatyczną.

Badania krystalograficzne pozwoliły stwierdzić, że TTPA przyjmuje w krysztale strukturę tetrameryczną z α -helikalnymi domenami po jednej stronie a łańcuchami β i pętlami po drugiej stronie cząsteczki (Rys. 1). Struktura ta przypomina struktury białek gp11 z bakteriofaga T7 [2] i gp4 z bakteriofaga P22 [3]. Jednakże, TTPA posiada dodatkowo antyrównoległą strukturę β , zawierającą domenę lektynową (lectin-like), która prawdopodobnie odpowiedzialna jest za wiązanie egzopolisacharydów bakteryjnych. Na podstawie analizy struktury krystalicznej TTPA oraz informacji zawartych w bazach danych, stwierdzono, że aktywność enzymatyczna TTPA może wynikać z obecności domeny hydrolazy peptydoglikanu. Znajduje się ona w α -helikalnym regionie, obejmującym reszty aminokwasowe od 126 do 173 w łańcuchu polipeptydowym TTPA.



Rys. 1. Struktura krystaliczna TTPA.

Rys. 2. Aktywność antybakteryjna TTPA wobec bakterii *Klebsiella pneumoniae* PCM2713 - test na murawie bakteryjnej.

Stwierdziliśmy, że TTPA wykazuje aktywność antybakteryjną wobec patogennych szczepów *Klebsiella pneumoniae* PCM2713 (Rys. 2) i PCM2715, *Enterococcus faecalis* VRE i *Staphylococcus aureus* PCM519.

W celu potwierdzenia i określenia funkcji enzymatycznej TTPA, przeprowadzono testy aktywności hydrolitycznej względem dwucukrów, skrobi i egzopolisacharydów bakteryjnych. Otrzymane rezultaty dowodzą, że TTPA hydrolizuje maltozę i skrobię, a także EPSy bakteryjne.

Wyniki naszych dotychczasowych badań stanowią ważny wstęp do wyjaśnienia mechanizmu działania enzymatycznego TTPA względem polisacharydów.

- [1] A. Pyra, E. Brzozowska, K. Pawlik, A. Gamian, M. Dauter, Z. Dauter, *Sci. Reports.* 7 (2017), 2223/1.
- [2] A. Cuervo, M. Pulido-Cid, M. Chagoyen, R. Arranz, V.A. Gonzalez-Garcia, C. Garcia-Doval, J.R. Caston, J.M. Valpuesta, M.J. van Raaij, J. Martin-Benito, J.L. Carrascosa, *J. Biol. Chem.* 288 (2013), 26290.
- [3] A. S. Olia, P. E. Prevelige, J.E. Johnson, G. Cingolani, Nat. Struct. Mol. Biol. 18 (2011), 597.

CONFORMATIONAL CHANGES OF MTAP UPON SUBSTRATE BINDING AND PRODUCT RELEASE

Anna Bujacz, Maria Rutkiewicz-Krotewicz, Grzegorz Bujacz

Institute of Technical Biochemistry, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Lodz University of Technology, ul.Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

(MTAp) S-methyl-5'-thioadenosine phosphorylase is an important enzyme that belongs to the methionine salvage pathway III, where it degrades S-methyl-5'-thioadenosine (MTA) to S-methyl-5-thio- α -D-ribose-1-phosphate (MTRP) in a single step reaction. MTA is a side product, which inhibits the biosynthesis of polyamine synthesis and transmethylation reactions. Hence, for the proper functioning of the organism efficient way of MTA removal must be developed. [1] [2]

The investigated protein was isolated from the metagenomic library of Antarctic soil, and possesses biochemical characteristics typical for cold-adapted enzymes. [3]

The diffraction data of crystal complexes of MTAp with ligands, obtained by cocrystallization, were collected on BL14.2 line of BESSY Berlin, Germany. The data of MTAp complexes with: adenine and $PO_4^{3^-}$, $PO_4^{3^-}$, and MTA with $SO_4^{2^-}$ were processed in hexagonal space group *P* 6₃ up to the resolution of 1.7Å - 2.0Å. Crystal structures were solved by molecular replacement using the native structure of MTAp [3] as a model. The all structures of native enzyme complexes with ligands contained monomer in asymmetric unit.

MTAp is a "triangular" trimer with mixed α - β structure. The core of each monomer is constituted by mixed β -sheet formed with eight strands. The obtained crystal structures of complexes enabled the characteristics of active site and structural changes that accompany the conducted by enzyme reaction. The most important role is played by two highly flexible loops (I19-L30 and D222-D236) that modify the size and shape of the active site. The engineered mutants of MTAp were structurally investigated to explain the role of the particular residues taking part in enzymatic reaction.



Fig. 1 Crystal structure of MTAp active form - trimer.

A-7

This research is supported by grant 2016/21/B/ST5/00555 from the National Science Centre.

- [1] Kirovski et al., 2011 Am. J. Pathol. 178, 1145-1152
- [2] Sufrin et al., 1995 Antimicrob. Agents Chemother. 39, 2511-2516
 [3] Bartasun et al., 2013 PLoS One. 8, 55697-55708

WIĄZANIE CZĄSTECZEK ANS PRZEZ SUROWICZE ALBUMINY SSAKÓW

Maja Polak, Anna Bujacz

Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego, 91-867 Łódź

Albuminy to rozpuszczalne w wodzie białka transportowe występujące w płynach ustrojowych kręgowców. Spośród surowiczych albumin najlepiej poznana jest ludzka – HSA [1, 2]. Ssacze surowicze albuminy posiadają budowę helikalną o charakterystycznym kształcie serca i wyróżniają się specyficznym wiązaniem ligandów w zależności od organizmu, z którego pochodzą [3].



Rys. 1 Struktura owczej albuminy surowiczej w kompleksie z ANS

W celu sprawdzenia potencjalnych miejsc wiązania cząsteczek kwasu 1-anilinonaftaleno-8-sulfonowego (ANS) przeprowadzono kokrystalizację albumin: koziej, króliczej, owczej oraz końskiej, z tą fluorescencyjną sondą [4]. We wszystkich przypadkach z powodzeniem uzyskano kompleksy białka z ligandem. Struktury udokładniono za pomocą programu *Refmac* metodą najmniejszych kwadratów oraz największej wiarygodności. Każda z albumin związała kilka cząsteczek ANS zarówno w kieszeniach charakterystycznych dla wiązania leków, jak i na powierzchni białka. Ilość związanych cząsteczek ANS różni się pomiędzy poszczególnymi albuminami. Przyczyną tego mogą być zarówno różnice sekwencji pomiędzy albuminami, jak i skład roztworów krystalizacyjnych, których jony mogą rywalizować z cząsteczkami ligandu.

Badania finansowane były z grantu NCN 2013/11/B/ST5/02271

- [1] Theodore Peters Jr., Serum Albumin. (1985) 37, 161–245.
- [2] S. Curry, Drug Metab Pharmacokinet., 24 (2009) 342–357.
- [3] A. Bujacz, K. Zielinski, B. Sekula, Proteins, 82 (2014) 2199-2208.
- [4] Duncan H. Haynes, 1-Anilino-8-naphthalenesulfonate: A fluorescent indicator of ion binding and electrostatic potential on the membrane surface. Journal of Membrane Biology (1974), 17, 341–366.

INTERAKCJE ANTYBIOTYKÓW Z OWCZĄ I KOŃSKĄ SUROWICZĄ ALBUMINĄ

Julita Tałaj, Bartosz Sekuła, Anna Bujacz

Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Antybiotyki są grupą leków wykazującą działanie bakteriobójcze lub bakteriostatyczne. Substancje te zostały odkryte na początku XX wieku [1], a skala ich rozpowszechnienia jest ogromna. Ostatnimi laty obserwuje się coraz częstsze przypadki nabywania odporności na antybiotyki przez drobnoustroje chorobotwórcze. Sytuacja ta jest ogromnym wyzwaniem dla przemysłu farmaceutycznego, jak i dla naukowców. Istnieje niezaprzeczalna potrzeba projektowania i wprowadzania do użycia nowych skutecznych antybiotyków oraz optymalizacja sposobu ich dawkowania.

Albumina surowicza jest białkiem osocza krwi wykazującym właściwości wiążące wobec szerokiego spektrum molekuł, jak kwasy tłuszczowe, hormony, metabolity czy leki [2,3], a wśród nich również antybiotyki. Pełni ona kluczową rolę w procesie dystrybucji tych substancji w krwioobiegu, zapobiegając występowaniu efektu ich nadaktywności w miejscu wprowadzenia do organizmu. Poznanie sposobu oddziaływania między albuminą a cząsteczkami antybiotyków pozwala na wgląd w mechanizm transportu tych leków, a także pozwala przewidzieć występowanie ewentualnych reakcji krzyżowych z innymi farmaceutykami.



Rys. 1. Cząsteczki antybiotyków związane przez owczą i końską surowiczą albuminę: ampicylina, ampicylina ze zhydrolizowanym pierścieniem β-laktamowym i chlorotetracyklina.

Metodą krystalografii rentgenowskiej uzyskane zostały struktury kompleksów owczej (OSA) i końskiej (ESA) surowiczej albuminy z ampicyliną i chlorotetracykliną, antybiotykami należącymi do dwóch grup wykazujących odmienne mechanizmy działania. Struktury te ukazują oddziaływania antybiotyku β-laktamowego oraz jego zhydrolizowanej formy w kieszeniach wiążących obu białek. Obie surowicze albuminy wykazują to samo miejsce wiążące dla badanych penicylin, natomiast chlorotetracyklina posiada powinowactwo do znacznie większej liczby kieszeni.

Badania finansowane są z grantu NCN 2013/11/B/ST5/02271

- [1] A. Kent, M.D. Sepkowitz, New England Journal of Medicine, 365 (2011) 291–293.
- [2] D. Carter, J.X. Ho, Adv. Protein Chem., 45 (1994) 153-203.
- [3] Bujacz, A., Zielinski, K., Sekula, B. Proteins, 82 (2014) 2199-208.
- [4] Sekula, B., Zielinski, K., Bujacz, A. Int. J. Biol. Macromol. 60 (2013) 316-324.

CENTRUM AKTYWNE PSYCHROFILNEJ AMINOTRANSFERAZY W KOMPLEKSIE Z HYDROKSYANALOGIEM FENYLOALANINY

Patrycja Gralewska, Maria Rutkiewicz-Krotewicz, Anna Bujacz

Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź

Aminotransferazy (AT) są szeroko wykorzystywane w przemyśle chemicznym oraz farmaceutycznym do syntezy czystych stereochemicznie aminokwasów poprzez reakcję transaminacji. Enzymy pozyskiwane z organizmów psychrofilnych zyskały ogromne zainteresowanie z powodu ich potencjału biotechnologicznego. Najbardziej pożądaną grupą enzymów psychrofilnych są te, które prowadzą reakcję w znacznie niższej temperaturze, w porównaniu do ich mezofilnych odpowiedników, ale ich termostabilność oraz aktywność enzymatyczna pozostaje na poziomie zbliżonym [1].

Badana aminotransferaza pochodzi z psychrofilnej bakterii *Psychrobacter* sp.B6 i jest PLP zależną AT aminokwasów aromatycznych, katalizującą reakcję transaminacji w dwóch etapach. W pierwszym etapie aminokwas oraz cząsteczka wody reaguje z kompleksem enzym–PLP, tworząc odpowiedni 2-oksokwas oraz kompleks enzym–PMP. Natomiast w drugim etapie, 2-oksokwas reaguje z kompleksem enzym–PMP, uwalniając odpowiedni aminokwas oraz cząsteczkę wody [2].

Kwas 3-fenylomlekowy (PLA) jest analogiem fenyloalaniny - jednego z substratów badanej *Psy*ArAT, posiadającym grupę hydroksylową zamiast grupy aminowej. Jest on inhibitorem kompetycyjnym i wiąże się w centrum aktywnym enzymu podobnie jak substrat, jednakże nie może uczestniczyć w reakcji transaminacji.

Dane dyfrakcyjne kompleksu *Psy*ArAT/PLA zostały zarejestrowane na lini 14.2 synchrotronu BESSY w Berlinie i przeprocesowane w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej P 2₁ do rozdzielczości 2.73 Å. Struktura kompleksu została rozwiązana metodą podstawienia cząsteczkowego wykorzystując jako model strukturę natywną *Psy*ArAT (PDB ID: 4RKC) [3].

Otrzymanie struktury przestrzennej kompleksu tej *Psy*ArAT z hydroksyanalogiem aminokwasu aromatycznego umożliwia charakterystykę centrum aktywnego enzymu jakie może mieć miejsce podczas oddziaływania z fenyloalaniną.

Badania są finansowane z grantu NCN 2016/21/B/ST5/00555.

Literatura

[1] Cavicchioli R., Siddiqui K.S., Andrews D. Current Opinion Biotech 13 (2002) 253-61.

- [2] Woźniak M., Koziołkiewicz M. Biotechnologia 4 71 (2005) 63-81.
- [3] Rutkiewicz-Krotewicz M., et al. Acta Cryst. D 72, (2016) 1049-1061

BONDING IN POLYIODIDES UNDER HIGH PRESSURE

Tomasz Poręba^{1,2}, Piero Macchi¹, Nicola Casati²

 ¹ Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Freiestrasse 3, Bern, Switzerland
 ² Laboratory for Synchrotron Radiation, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen – PSI, Switzerland

High-pressure structures of tetraethylammonium diodide triodide (TEAI) were determined in the range up to 12 GPa. Electrophilic I₂ and nucleophilic I₃⁻ moieties significantly approach as a function of pressure. This eventually leads to the formation of pentaiodide units at 6.8 GPa, heptaiodides at 7.6 GPa and infinite inorganic polymeric chain at 11.9 GPa. This catenation is anticipated by single crystal- single crystal phase transition at about 5.7 GPa, reducing the lattice symmetry from orthorhombic to monoclinic. The process is reversible; though with a large hysteresis (transition back to orthorhombic system occurs at 1.5 GPa).

Iodine atoms form a zigzag pattern where neutral iodines act as linkers between triodiode units. Intermolecular interactions between donor and acceptor are asymmetric. Formed higher polyiodide anions repulse each other increasing the distance, whilst they get closer to electrophilic I_2 on the opposite side of the iodine-chain block. Eventually, high pressure drives units as long as heptaiodides to react with each other, forming two-dimensional net at 11.9 GPa. The nature of these bonds, stabilized under pressure, is investigated by comparing features observed in ambient pressure polyiodides.



Fig. 1. Structures of polyiodide chains in TEAI at ambient and high pressure.

STRUKTURA WYSOKOCIŚNIENIOWA DIMETYLOFORMAMIDU

Paulina Ratajczyk, Szymon Sobczak, Andrzej Katrusiak

Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, ratajczykpaula@gmail.com

N,N-dimetyloformamid (DMF) jest jednym z najprostszych amidów [1]. Jest powszechnie wykorzystywany w syntezie organicznej jako polarny rozpuszczalnik aprotyczny. Przemysłowo wykorzystuję się go do produkcji włókien akrylowych oraz tworzyw sztucznych. Ostatnio znajduje także coraz szersze zastosowanie przy syntezie związków typu MOF (*ang. metal-organic framework*) [2]. Podczas hydrostatycznego ściskania mogą one wykazywać szereg zaskakujących właściwości takich jak: ujemna linowa ściśliwość (*ang. negative linear compressibility*) [3], ujemna ściśliwość termiczna (*ang. negative area compressibility*) [4] oraz ujemna rozszerzalność termiczna (*ang. negative thermal expansion*) [5]. MOFy są porowatymi materiałami o 3-wymiarowej strukturze [6], niejednokrotnie zawierającymi w lukach cząsteczki rozpuszczalnika. Liczne są przypadki, w których cząsteczki DMFu uwięzione są wewnątrz luk tych związków, dlatego niezwykle istotne jest zbadanie właściwości oraz struktury DMFu w warunkach wysokiego ciśnienia.



Rys.1. Upakowanie cząsteczek w sieci krystalicznej DMFu w 0.78 GPa

W celu określenia struktury wysokociśnieniowej, roztwór DMFu umieszczono wewnątrz komory z kowadełkami diamentowymi typu Merrilla-Bassetta [7]. Następnie w wyniku izotermicznej kompresji, powyżej 0.78 GPa, otrzymano monokryształ, którego ściśliwość została określona do 1.52GPa. DMF w warunkach wysokiego ciśnienia, podobnie jak w niskiej temperaturze [8] krystalizuje w grupie przestrzennej *P*-1 posiadając dwie cząsteczki w niezależnej części komórki elementarnej.

- [1] N. Biliškov, G. Baranović, J. Mol. Liq., 144 (2009) 155-162.
- [2] S. Kitagawa, H. Zhou, Chem. Soc. Rev., 43 (2014) 5415-5418.
- [3] W. Cai, A. Katrusiak, Nature communications, 5 (2014).
- [4] R. H. Baughman, S.Stafström, C. Cui, S. O. Dantas, Science, 279 (1998) 1522-1524.

- [5] G. D. Barrera, J. A. O.Bruno, T. H. K. Barron, N. L. Allan, J. Phys.: Condens. Matter, 17 (2005) R217.
- [6] S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O'Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk, *CrystEngComm*, 14 (2012) 3001-3004.
- [7] C. H. Polsky, E. Van Valkenburg, The diamond anvil cell. John Wiley and Sons, Ltd. (2002).
- [8] H. Borrmann, I. Persson, M. Sandström, C. M. Stalhandske, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2 (2000) 393-402.

CL…**CL INTERACTIONS UNDER PRESSURE**

Karolina Fercz, Kacper W. Rajewski, Andrzej Katrusiak

Department of Material Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University Umultowska 89b, 61-649 Poznań, Poland, fercz.karolina@gmail.com

The halogen-halogen $(X \cdots X)$ interactions have been commonly used for designing molecular systems of desired properties [1]. However the information about the influence of high-pressure at such structures are still relatively scarce.

Structure of 4,5-dichloroimidazole (dClIm) at ambient pressure was published in 2015 [2]. At ambient pressure it crystallize in tetragonal space group $P4_12_12$. Crystal structure of dClIm at 0.1MPa is built of zig-zag NH····N bonded perpendicular chains connected with halogen- π interactions.

We investigated influence of high pressure on the structure of 4,5dichloroimidazole. The high-pressure studies was performed inside the diamond-anvill cell (DAC) [3]. High pressure *in situ* recrystallization at 0.15GPa revealed new β phase that crystallize in triclinic space group *P*-1 with two parallel zig-zag NH····H bonded chains connected with two types of Cl····Cl interactions.



Figure 1. Unit cell packing of ambient pressure 4,5-dichloroimidazole phase α (left side) and high-pressure phase β at 0.15 GPa (right)

- [1] Metrangolo, P.; Resnati, G.; Pilati, T.; Liantonio, R.; Meyer, F. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2007, 45, 1–15.
- [2] M. Andrzejewski, J. Marciniak, K. Rajewski, A. Katrusiak, Halogen and hydrogen bonds architectures in switchable chains of di- and trihaloimidazoles, *Cryst. Growth Des.* 2015 15 1658-1665
- [3] Merrill, L., Bassett, W.A. Review of Scientific Instruments, 1974, 45 (2), 290-294

PRESSURE EFFECT ON THE COMPLICATION OF CRYSTAL STRUCTURES THE CASE STUDY ON 6-CHLORO-4,4,5,7-TETRAMETHYLDIHYDROCOUMARIN

Ida Bukalska, Kacper W. Rajewski, Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-649 Poznań, Poland, ibukalska@wp.pl

6-Chloro-4,4,5,7-tetramethyldihydrocoumarine (1) at ambient pressure crystalize in monoclinic space group P2₁/c Z'=4 [1], phase α . In polymorph α two out of four symmetry independent molecule (A and B) are disordered due to their C3 atoms stretched out to the opposite sides of the lactone rings. High-pressure is ordering the structure and above 0.7 GPa is fully ordered.

High-pressure *in-situ* recrystallization inside Diamond-Anvil Cell (DAC) [2] at about 0.75 GPa revealed a new β phase with Z' reduced to 2 and triclinic space group $P\overline{1}$. What is more, isothermal compression of 1 lead to phase transition to phase β at 1.65 GPa. High-pressure polymorph is unstable after releasing the pressure and reversible phase transition was observed at around 0.5 GPa. The hysteresis of phase transitions is very surprising due to numerous similarities of both structures.



Figure 1. Interactions CH···O between symmetry independent molecules in phase α (a) ad β (b)

- [1] Katrusiak, A. Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun. 1989, 45 (2), 275–278.
- [2] Merrill, L.; Bassett, W. A. Review of Scientific Instruments, 45 (1974) 290-294.

CO-CRYSTAL OF GLYCINE AND DIPICOLINIC ACID – STUDIES ON THE NON-COVALENT INTERACTIONS

Barbara Bankiewicz, Sławomir Wojtulewski

Institute of Chemistry, University of Bialystok, K. Ciolkowskiego 1K, 15-245 Bialystok, Poland

Glycine is the simplest endogenic amino acid. At a neutral pH as well as in the crystal structure, it exists as zwitterion [1]. As a consequence the molecule has two functional groups with formal charge: ammonium cation and carboxylate anion. The possibility of forming non-covalent interactions of the biological significance makes this simple molecule an interesting object of the scientific research.

Dipicolinic acid (pyridine-2,6-dicarboxylic acid) is an aromatic acid naturally occurring in the bacterial spores. It is responsible for the high temperature resistance of the spore [2]. The molecule is built of the pyridine ring and two carboxylic groups. The proximity of the COOH groups and the aromatic nitrogen atom allows to bind the water molecules [3] or metal cations such as calcium [4].

The new co-crystal of the two aforementioned compounds was obtained. A suitable crystal was selected and X-ray data were collected on the SuperNova diffractometer at room temperature and 100 K. The crystal structure was solved and refined.

Our investigation focus on the description of the non-covalent interactions in the crystal structure. Application of the Hirshfeld surface analysis allows us to gain information on the kind and quantities of the non-covalent interactions. This research has been enriched with the results of the DFT and QTAIM calculations.



Fig. 1. Crystal packing of the co-crystal.

- [1] R. Bonaccorsi, P. Palla and J. Tomasi, Journal of the American Chemical Society 1984, 106, 1945-1950.
- [2] T. A. Slieman and W. L. Nicholson, Applied and Environmental Microbiology 2001, 67, 1274-1279.
- [3] B. Das and J. B. Baruah, Crystal Growth & Design 2011, 11, 278-286.
- [4] W. Starosta, H. Ptasiewicz-Bak and J. Leciejewicz, Journal of Coordination Chemistry 2002, 55, 469-478.

POCHODNE POLIYNÓW Z AMINOWĄ GRUPĄ KOŃCOWĄ: CHARAKTERYSTYKA I ANALIZA RENTGENOSTRUKTURALNA

Patrycja Męcik, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

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

Poliyny posiadają szereg interesujących właściwości, a ich synteza była przedmiotem wielu badań w ostatnich latach [1]. Najnowsze prace nad tymi związkami koncentrowały się na ich zastosowaniu jako materiały organiczne o potencjalnych zastosowaniach w optyce nieliniowej i elektronice molekularnej [2]. Ynaminy również są ważnymi substratami w wielu reakcjach. Są użyteczne w syntezie organicznej do otrzymania między innymi amidów [3] czy tioamidów [4].

Przedmiotem badań było otrzymanie poliynów z aminową grupą końcową, które w dalszych etapach wykorzystano w syntezie podstawionych tiofenów oraz adduktów z TCNE (tertracyjanoetylen). Oba procesy zachodziły regioselektywnie, co zostało potwierdzone charakterystyką fizykochemiczną produktów w tym rentgenografią strukturalną.



Rys.1. Reakcja otrzymywania.

Otrzymano monokryształy i wyznaczono struktury w ciele stałym dla zaprezentowanych związków. Badania rentgenograficzne potwierdziły obecność otrzymanych produktów. Przeprowadzono analizę długości wiązań pomiędzy atomami i oddziaływań jakie występują w tych związkach.



Rys. 2. Struktury badanych związków.
- [1] S. Szafert, J.A. Gladysz, Chem. Rev., 103 (2003) 4175.
- [2] A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. Int. Ed., 40 (2001) 2581.
- [3] Z.-W. Chen, H.-F. Jiang, X.-Y Pan, Z.-J. He, *Tetrahedron*, **67** (2011) 5920.
- [4] Y. Sun, H. Jiang, W. Wu, W. Zeng, J. Li, Org. Biomol. Chem., 12 (2014) 700.

STABILNE HEMIAMINALE ZAWIERAJĄCE PIERŚCIEŃ 1,2,4-TRIAZOLOWY

Filip Moskal, <u>Robert Wróbel</u>, Zbigniew Ciunik

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

Nukleofilowy atak aminy pierwszorzędowej na karbonylowy atom węgla prowadzi do powstania zasady Schiffa. Reakcja ta przebiega dwuetapowo: pierwszym z nich jest powstanie nietrwałego produktu pośredniego nazywanego hemiaminalem, następnym etapem jest odłączenie cząsteczki wody i utworzenie produktu końcowego [1].

W wyniku reakcji 4-amino-4*H*-1,2,4-triazolu z benzaldehydem zawierającym grupę nitrową w rozpuszczalniku aprotycznym zostały otrzymane i wyizolowane stabilne hemiaminale [2]. Stosując benzaldehydy zawierające podstawniki o dodatniej stałej Hammeta, zachodzi zmiana profilu energetycznego reakcji [3], która prowadzi do uzyskania hemiaminalu. Otrzymane związki są trwałe w ciele stałym przez lata a w roztworze DMSO- d_6 z okresem połowicznego rozpadu przez około ½ roku. Niektóre ze związków wykazują właściwości biologiczne zbliżone do erytromycyny [5] a także wykazują działanie antybakteryjne wobec *P. gingivalis* [6]. Reakcja hydrazyny z nitrylami prowadzi do powstania 3,5-dipodstawionych-4-amino-4*H*-1,2,4-triazoli, które następnie są stosowane do syntezy trwałych hemiaminali [7, 8].



Schemat 1. Ścieżka syntezy stabilnych hemiaminali.

Otrzymane aminy poddano kondensacji z benzaldehydami, w efekcie tych reakcji uzyskano nowe hemiaminale, które charakteryzują się dużą trwałością w roztworze DMSO-d₆, jak również aktywnością biologiczna. Istotna cechą kryształów badanych związków jest międzycząsteczkowe wiązanie wodorowe O-H-N a w przypadku tytułowych hemiaminali zawierających podstawniki: etylowy (1), propylowy (2) i butylowy (3), dodatkowym czynnikiem stabilizującym jest wewnątrzcząsteczkowe wiazanie wodorowe. W czasteczkach hemiaminalu wystepuja dwa centra stereogeniczne: na aminowym atomie azotu i alkoholowym atomie węgla. W przypadku hemiaminali uzyskanych z 4-amino-4H-1,2,4-triazolu obserwowane były dwie konformacje: zgięta i rozciągnięta. Zastosowanie dużych podstawników w części aminowej uniemożliwia występowanie konformacji zgiętej związku [2]. Ściśle z konformacja czasteczki powiazana jest konfiguracja centrów stereogenicznych - w przypadku konformacji rozciągniętej centra miały przeciwne konfiguracje a w przypadku konformacji zgiętej miały takie same konfiguracje.

Dotychczas otrzymane hemiaminale z grupami alkilowymi w pierścieniu triazolowym w ciele stałym tworzyły dimery [7,8] (Rys 2a), w których występowało dodatkowe oddziaływanie stakingowe pierścieni triazolowych. W przypadku hemiaminalu otrzymanego w reakcji benzaldehydu z 3,5-dibutylo-4-amino-4H-1,2,4-triazolu (3) międzycząsteczkowe wiązania wodorowe tworzą nieskończenie długi łańcuch cząsteczek związku (Rys 2b).



Rys 2. Oddziaływania wodorowe O-H-N w cząsteczkach hemiaminali: a) 2 b) 3.

Badania finansowane w ramach wsparcia działalności naukowej w zakresie realizacji nowych projektów badawczych KNOW konkurs nr 12 (obszar 1, poddziałanie 4)

- [1] M. B. Smith, J. March, Marchs Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure, 6th Edition 2007, 1281
- [2] M. Barys, Z. Ciunik, K. Drabent, A. Kwiecień, New J. Chem. 2010, 34 2605-2611
- [3] S. Berski, L. Z. Ciunik, Mol. Phys. 2015, 113, 765–781
- [5] M. Barys, Z. Ciunik, K. Drabent, B. Szponar, A. Gamian, Patent, 2013, PL 214249 B1, PL 382801 A1.
- [6] T. Olczak, M. Śmiga, A Kwiecień, M. Bielecki, R. Wróbel, M. Olczak, Z. Ciunik, Anaerobe 2017, 44.
- [7] K. Wajda-Hermanowicz, D. Pieniążczak, A. Zatajska, R. Wróbel, K. Drabent, Z. Ciunik, Molecules 2015, 20, 17109-17131.
- [8] K. Wajda-Hermanowicz, D. Pieniążczak, R. Wróbel, A. Zatajska, Z. Ciunik, S. Berski ,J. Mol. Struct. 2016, 1114, 108-122.

ROZDZIAŁ RACEMICZNY ESTRÓW KWASU 3,5-DINITROBENZOESOWEGO

Agata Białońska, Zbigniew Ciunik, Emilia Ganczar

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

Chiralność jest własnością związków chemicznych, której konsekwencję jest występowanie molekuł w postaci stereoizomerów, m.in enancjomerów. Ze względu na fakt, iż przeciwne enancjomery różnią się pod względem niektórych właściwości, a w szczególności mogą wykazywać odmienną aktywność biologiczną, w ostatnim czasie dużą uwagę poświęca się na otrzymywanie związków enancjomerycznie czystych, co ma wpływ na rozwój metod ich otrzymywania [1, 2].

Synteza czystego enancjomeru niejednokrotnie jest wieloetapowym i kosztownym procesem, dlatego częściej stosuje się metody rozdziału mieszanin racemicznych. Jedną z najczęściej stosowanych metod jest frakcyjna krystalizacja diastereomerów. Inną możliwością jest spontaniczny rozdział racemiczny, jednak tylko niewielka grupa związków organicznych ulega takiemu rozdziałowi. Przykładami są winian amonowo-sodowy oraz asparagina lub jej pochodna 3,5-dinitrobenzoilo asparagina [2,3].

Na posterze prezentowane będą wyniki wstępnych prób krystalizacji, które pokazały, że brucyna - jedna z najbardziej powszechnych amin stosowanych do rozdziałów racemicznych kwasów - może współkrystalizować z estrami kwasu kokryształy 3,5-dinitrobenzoesowego tworzac nietypowe, solwatowane 3.5-dinitrobenzoesanem etvlu. Dodatkowo prezentowane wyniki Z będą 3,5-dinitrobenzoesanu spontanicznego rozdziału 2-pentylu próby oraz współkrystalizacji innych estrów kwasu 3,5-dinitrobenzoesowego z brucyną.



- [1] A. Białońska, Z. Ciunik, Od Rozpoznania Molekularnego do Rozdziału racemicznego Metodą Frakcyjnej Krystalizacji Soli Diastereometycznych, Wiadomości chemiczne, 2014, 68, 5-6.
- [2] J. Jacques, S.Collet, S.H. Wilen, Enantiomers, Racemates, and Resolutions, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1991.
- [3] A. Białońska, Z. Ciunik, Spontaneous racemic resolution towards control of molecular recognition nature, CrystEngComm, 2013, 15, 6448-6452.

STRUKTURA KRYSTALICZNA ZWIĄZKU KOORDYNACYJNEGO MIEDZI(II) Z 4-AMINO-4*H*-1,2,4-TRIAZOLOWĄ POCHODNĄ ALDEHYDU CYNAMONOWEGO

Sebastian Koniarz, Agata Białońska

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

Ligandy 1,2,4-triazolowe wykazują zdolność mostkowania jonów metali przejściowych tworząc w ten sposób wielordzeniowe związki o unikalnych właściwościach magnetycznych [1]. Szczególną grupą tych ligandów są *N*-podstawione-4*H*-1,2,4triazolo-4-aminy, gdzie została zablokowana pozycja *N4* donorowego atomu azotu wymuszając przez to wyłącznie dwa sposoby koordynacji: monodentnie atomem *N1* oraz bidentnie atomami *N1*, *N2*. W zależności od warunków syntezy *N*-podstawione-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminy w reakcji z jonami miedzi(II) tworzą liniowe, trójrdzeniowe związki koordynacyjne z potrójnymi mostkami triazolowymi [2] lub jednowymiarowe polimery koordynacyjne z pojedynczymi lub potrójnymi mostkami triazolowymi [3][4]. W 1D polimerach koordynacyjnych, gdy jony Cu(II) połączone są pojedynczym mostkiem triazolowym obserwuje się dodatkowe mostkowanie jonów metalu małymi anionami m.in. OH⁻ [3].

Na posterze będzie prezentowana struktura krystaliczna trójrdzeniowego związku koordynacyjnego miedzi(II) Z ligandem N-cynamalideno-4-amino-4H-1,2,4triazolowym (Hcintrz) [5] o wzorze sumarycznym $[Cu_3(\mu-OH)_2(\mu-SiF_6$ $Hcintrz)_2(H_2O)_4$ 2MeCN. Układ ten składa się z dwóch terminalnych • pieciookoordvnacyjnych i jednego centralnego, sześciokoordvnacyjnego jonu Cu(II). Każdy z jonów miedzi(II) jest mostkowany jednym ligandem Hcintrz, a także anionami OH^{-} oraz SiF₆²⁻. Sfera koordynacyjna terminalnych jonów Cu(II) uzupełniona jest cząsteczkami wody, a wolne przestrzenie między trójrdzeniowymi jednostkami są wypełnione cząsteczkami acetonitrylu.



Rys. 1 Struktura molekularna związku kompleksowego miedzi(II)

- [1] Haasnoot, J. G. Coord. Chem. Rev. (2000), 200, 131-185
- [2] A.-J. Zhou, M. Li, J.-J. Liang, J.-C. Chen, J.-H. Zhang, S. Ding, M.-L. Tong Polyhedron (2012), 48, 117–124
- [3] K. Drabent, Z. Ciunik, A. Ożarowski, Inorg. Chem. (2008), 47, 3358-3365
- [4] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Verdaguer, F. Villain, P. Gütlich Eur. J. Inorg. Chem. (2007), 4481–4491
- [5] H. S. Scott, T. M. Ross, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. M. Neville Eur. J. Inorg. Chem. (2013), 803–812

BADANIE PRZEJŚCIA PORZĄDEK-NIEPORZĄDEK W PRZEWODNIKU PROTONOWYM SZCZAWIANIE PIRAZOLU

Małgorzata Widelicka¹, <u>Katarzyna Pogorzelec-Glaser¹</u>, Adam Pietraszko², Paweł Ławniczak¹, Radosław Pankiewicz³, Andrzej Łapiński¹

¹Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań ²Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław ³Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Obiektem naszych badań jest przewodnik protonowy zsyntetyzowany na bazie cząsteczki pirazolu i kwasu szczawiowego. Wykrystalizował on w układzie trójskośnym z grupą przestrzenną P $\overline{\mathbf{I}}$, o parametrach komórki elementarnej: *a*=3,6202 Å, *b*=9,8258 Å, *c*=10,4146 Å, *α*=117,336°, β=95,831°, γ=94,177°.

Prezentowany przez nas związek charakteryzuje się strukturą warstwową. W płaszczyźnie ($\overline{112}$) występują kationy pirazolu oraz aniony kwasu szczawiowego połączone siecią wiązań wodorowych N-H...O oraz O-H...O o średniej sile, odległości pomiędzy warstwami wynosi 3,5 Å. Wiązania wodorowe, zostały przez nas scharakteryzowane na podstawie kryteriów geometrycznych oraz kwantowej teorii atomów w cząsteczkach (QTAIM – Quantum Theory Atoms in Molecules).

Z pomiarów przewodnictwa elektrycznego wynika, że szczawian pirazolu przewodzi protonowo do 433 K (σ_{max} =1,5 · 10⁻⁵ Sm⁻¹ dla 433 K). Poza tym, w temperaturze 380 K można zaobserwować zmianę charakteru przewodzenia oraz dwukrotny wzrost energii aktywacji (Rys. 1).



Głównym celem naszej pracy stało się zbadanie tej anomalii poprzez wyjaśnienie mechanizmu transportu protonów oraz natury obserwowanych zmian we własnościach przewodzących. Z analizy strukturalnej można się spodziewać, że przewodnictwo protonowe może zachodzić w obrębie warstw, wzdłuż jednowymiarowych ścieżek przewodzenia, równolegle do kierunku [111]. W pracy przeanalizowano możliwe

ścieżki przewodzenia protonów w krysztale uwzględniające przeskok protonu pomiędzy cząsteczkami w mostkach wodorowych, obroty grup funkcyjnych oraz całych cząsteczek w sieci (mechanizm Grotthussa). Zaproponowaliśmy istnienie drugiego, konkurencyjnego mechanizmu przewodzenia, który dominuje w wysokich temperaturach, a związany jest z możliwością tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy warstwami. Anomalię obserwowaną w temperaturze 380 K zinterpretowaliśmy jako przejście porządek–nieporządek. Wnioski z analizy teoretycznej zostały potwierdzone badaniami widm oscylacyjnych oraz elektronowych w funkcji temperatury.

STRUKTURA KRYSTALICZNA *N*-TLENKU 2-MERKAPTOPIRYDYNY Z CZĄSTECZKĄ I₃-

<u>Kinga Wzgarda-Raj¹</u>, Agnieszka Rybarczyk-Pirek¹, Sławomir Wojtulewski², Marcin Palusiak¹

¹Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
²Wydział Biologiczno- Chemiczny Uniwersytetu w Białymstoku, Zakład Chemii Teoretycznej, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

W ostatnich latach wiązanie halogenowe wzbudza duże zainteresowanie ze względu na swoje podobieństwo do wiązania wodorowego. Wiązanie to [1] jest niekowalencyjnym oddziaływaniem pomiędzy atomami chlorowców (kwasami Lewisa) a elektroobojętnymi lub anionowymi zasadami Lewisa. Liczne badania wskazują, że ma ono znaczenie w stabilizacji struktury cząsteczkowej w stanie stałym [2] oraz ma wpływ na właściwości fizyczne, chemiczne i biologiczne związków chemicznych [3].

W ramach pracy nad syntezą nowych kokryształów stabilizowanych wiązaniem halogenowym otrzymane zostały dwie nowe struktury różniące się charakterem kompleksu I_3^- . Pierwsza z nich (I) krystalizuje w układzie trójskośnym w grupie przestrzennej P1 a druga (II) w układzie jednoskośnej w grupie P2₁/c. Różnice w otrzymanych strukturach krystalicznych, w odniesieniu do obserwowanych oddziaływań międzycząsteczkowych, będą omówione na plakacie.



Podziękowania

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe ze strony Narodowego Centrum Nauki Polskiej (Grant No. 2015/19/ B/ST4/01773).

Dyfraktometr Oxford Diffraction SuperNova został sfinansowany przez EFRR w Programie Rozwoju Polski Wschodniej w latach 2007-2013 w ramach projektu nr: POPW.01.03.00-20-004 / 11. **Literatura**

- [1] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 6114.
- [2] R.W. Troff, T. Makela, F. Topić, A. Valkonen, K. Raatikainen, K. Rissanen, Eur. J. Org. Chem. (2013) 1617-1637.
- [3] A.C. Legon, Angew. Chem., Int. Ed., 38 (1999) 2686-2714.

NOWE KOKRYSZTAŁY N-TLENKU PIRYDYNY Z KWASEM TRITIOCYJANUROWYM

<u>Kinga Wzgarda-Raj¹</u>, Agnieszka Rybarczyk-Pirek¹, Sławomir Wojtulewski², Marcin Palusiak¹

¹Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź
²Wydział Biologiczno- Chemiczny Uniwersytetu w Białymstoku, Zakład Chemii Teoretycznej, ul. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

W ostatnich latach wzrosło zainteresowanie syntezą wieloskładnikowych kryształów (kokryształów, solwatów, soli) [1]. Często ich strukturę stabilizują słabe niekowalencyjne oddziaływania międzycząsteczkowe.

W ostatnim czasie, w naszym zespole, badano właściwości *N*-tlenku pirydyny w roli donora, w oddziaływaniach międzycząsteczkowych. Stwierdzono, że atom tlenu grupy *N*-tlenkowej może działać jako skuteczny akceptor wiązań wodorowych [2,3]. Aromatyczne *N*-tlenki z powodzeniem wykorzystano jako cząsteczkowe elementy bazowe w syntezie nowych wieloskładnikowych struktur krystalicznych [4].

W ramach prowadzonych przez nas badań zostały zsyntetyzowane dwie nowe struktury: kokryształy *N*-tlenku pirydyny (**I**) i jego 2-merkapto pochodnej (**II**). Poster przedstawia wyniki prowadzonych badań krystalograficznych oraz omawia różnice w architekturze kryształów wynikające ze zmiennego charakteru oddziaływań międzycząsteczkowych.



Podziękowania

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe ze strony Narodowego Centrum Nauki Polskiej (Grant No. 2015/19/ B/ST4/01773).

Dyfraktometr Oxford Diffraction SuperNova został sfinansowany przez EFRR w Programie Rozwoju Polski Wschodniej w latach 2007-2013 w ramach projektu nr: POPW.01.03.00-20-004 / 11.

- [1] Zaworotko, M.J. Cryst. Growth Des. (2007), 4.
- [2] Rybarczyk-Pirek A.J, Łukomska-Rogala M., Wojtulewski S., Palusiak M. (2015) Cryst. Growth Des 5802.
- [3] Łukomska M, Rybarczyk-Pirek A.J, Jabłoński M, Palusiak M (2015) Phys Chem Chem Phys 17:16375
- [4] Łukomska-Rogala M, Rybarczyk-Pirek A.J., Ejsmont K., Jasiński M., Palusiak M. (2017) Struct Chem, in press, DOI 10.1007/s11224-017-0935-x

EVIDENCE FOR POLYMORPHISM OF ZOLENDRONIC ACID MONOHYDRATE

W. Maniukiewicz^a, J. Bojarska^a, W. Cieśliński^b

^(a)Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland; ^(b)IFOTAM, 92-550 Łódź, ul. Andrzejewskiej 3.

Polymorphs are defined as different arrangement and/or conformations of the molecules within the crystal lattice [1]. The investigation of the drug polymorphism is crucial because it may have a considerably influence on solid state physical properties, which can alter the biopharmaceutical behavior of the APIs. Bisphosphonates, such as zolendronate, are an important class of biologically active substances that are currently widespread used to treat a variety of bone resorption diseases [2]. It has also been found that they have considerable *in vitro* activity against a variety of trypanosomatid parasites, including *L. donovani*, *Trypanosoma cruzi* and *Trypanosoma brucei* [3], as they are potent inhibitors of farnesyl pyrophosphate synthase [4]. Bisphosponates have also been found to stimulate $\chi\delta$ T cells of the immune system [5], which can be of interest in the context of cancer immunotherapy.



Scheme. Zolendronic acid structure.

The polymorphism of zolendronic acid (*Scheme*) monohydrate has been investigated. Three polymorphs (I, II, III) have been prepared by recrystallization from water in different conditions. The different solid form of zolendronic acid monohydrate have been characterized using X-ray diffraction analysis, differential scanning calorymetry (DSC), thermomogravimetric analysis (TG), IR spectroscopy and optical microscopy.

- [1] Grant, D.J. W. *Polymorphism in Pharmaceutical Solids;* Brittain H.G.; Ed.; Marcel Dekker; New York (1999) 1-34.
- [2] Reszka, A.A., Rodan, G.A, Mini-Rev. Med. Chem. 4 (2004), 711-719.
- [3] Martin, M. B., Grimley, J. S., Lewis, J. C., Heath, H. T., Bailey, B. N., Kendrick, H., Yardley, V., Caldera, A., Lira, R., Urbina, J. A., Moreno, S. N., Docampo, R., Croft, S. L., Oldfield, E., J. Med. Chem. 44 (2001) 909-916.
- [4] Sanders, J.M., Ghosh S., Chan, J.M., Meints, G., Wang, H., Raker, A.M., Song, Y., Colantino, A., Burzynska, A., Kafarski, P., Morita, C.T., Oldfield, E., *J. Med. Chem.* 47 (2004) 375-384.
- [5] Montalvetti, A., Bailey, B. N., Martin, M., Severin, G., Oldfield, E., Docampo, R., J. Biol. Chem. 276 (2001) 33930-33937.

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF (R,S)- AND (R)-BACLOFEN

W. Maniukiewicz^a, J. Bojarska^a, M.Oracz^b, L.Sieroń^a

 ^(a)Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland
 ^(b)Polpharma SA Pharmacutical Works, Pelplińska 19, 83-200 Starogard Gdański, Poland

The spasticity is very common potentially disabling and bothersome complications affecting individuals with spinal cord lesion [1]. It may be defined as a motor disorder characterized by an overactivity of stretch reflexes [2]. Clinically, this can cause for instance, weakness of voluntary movement, increased muscle tone, and increased tendon reflexes. Baclofen (Fig. 1), γ -aminobutyric acid (GABAB) receptor agonist, was found to be the most active one and now is regarded as a drug of choice in the treatment of spasticity and trigeminal neuralgia [3]. It is thus somewhat surprising that, despite the fact of using the title compound as a drug by more than 30 years no crystal structure of baclofen has yet been reported.



Fig. 1. Chemical structure of Baclofen.

In the course of looking for structural characterization of baclofen, the crystals have been grow and crystal structures of the R,S-baclofen (I) [4] and R-baclofen (II) were solved by single crystal X-ray diffraction analysis.

Crystal data:

(**I**) a= 9.2704(5), b=7.0397(4), c=30.4015(15) Å, Orthorhombic, Pbca, Z=8, **R= 0,086**, S=1,156, T=100(2)K

(II) a=5.7648(3), b=6.9820(4), c=24.0905(14)Å, Orthorhombic, P2₁2₁2₁, Z=4, **R= 0,025**, S=1,019, T=100(2)K

Detailed comparison of the structural features, concerning molecular geometry and crystal packing will be presented.

- [1] Biering-Sorensen, F., Nielsen, J.B., and Klinge, K. Spinal Cord, (2006), 44, 708-722.
- [2] Young, RR. Neurology, (1994), 44, (Suppl 9), S12-20.
- [3] Davidoff RA. Ann. Neurol. (1985), 17, 107-116.
- [4] Maniukiewicz, W., Oracz, M., Sieroń, L., Journal of Molecular Structure (2016), 1123, 271-275.

ALENDRONATE ALKALI METAL SALTS: ANALYSIS OF SUPRAMOLECULAR INTERACTIONS

W. Maniukiewicz, J. Bojarska

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

Alendronate acid, [4-amino-1-hydroxybutylidene-1,1-bisphosphonic acid] is a member of bisphosphonate class of compounds used for treatment of skeletal diseases, such as osteoporosis [1]. This molecule also offers various opportunities for crystal engineering because of a number of accessible protonation points and a carbon chain with a terminal ammonium group, that allow the formation of strong PO–H…O and N–H…O hydrogen bonds. In order to provide a detailed analysis of the supramolecular arrangement for such systems, a new polymorph of anhydrous sodium alendronate obtained in our laboratory was compared with other known alendronate alkali salts. A search of CSD (Ver. 5.38, May 2017 release) reveled the following salts: with sodium [2-4], lithium [5], potassium, rubidium and cesium [3]. The Hirshfeld surface analysis [6] was employed to gain insight into interactions responsible for packing. These evidently simple systems showed a diverse complexity, in particular with the larger K⁺, Rb⁺, and Cs⁺ cations.



HS and decomposed FPs of a new polymorph of sodium alendronate. It highlights that O···H/H···O and H···H and Na⁺···H/H···Na⁺ contacts play an influential role..

- [1] F. Karamustafa, N. Celebi, J. Pharm. Sci., 31 (2006) 31.
- [2] M. Asnani et al., J. Pharm. Sci., 98 (2009) 2113.
- [3] G.B. Deacon et al., Cryst. Growth Des., 15 (2015) 4646.

A-25

- [4] D. Vega *et al.*, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 52 (1996) 2198.
 [5] G.B. Deacon *et al.*, *J. Coord. Chem.* 64 (2011) 179.
 [6] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, *CrystEngComm*, 11(1) (2009) 19.

CRYSTAL STRUCTURE INVESTIGATION OF FLAVANONE DERIVATIVES

Magdalena Pruska¹, Mariusz Zapadka², Bogumiła Kupcewicz², Magdalena Małecka¹, Joachim Kusz³

 ¹ Department of Theoretical and Structural Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, Łódź, 90-236, Poland
 ² Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Collegium Medicum, Nicolaus Copernicus University, Jurasza 2, 85-089 Bydgoszcz, Poland
 ³Department of Physics of Crystals, University of Silesia, A. Chełkowski Institute of Physics Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland magdalena.pruska@uni.lodz.pl

Flavanones belong to the group of flavonoid compounds rarely found in the plant world, which are simultaneously constituents of the daily human diet and medicinal plant raw materials. The importance of heterocyclic compounds and interest in derivatives of flavanone, which belong to the flavonoid group, have increased significantly due to their a broad spectrum of biological activity [1].

In our work crystal structure investigation of series flavanones will be presented. The crystal structures of flavanone derivatives were determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The crystal packing is determined by different intermolecular interactions: O-H...O, C-Cl...O, C-H...O. The crystal packing for FL-5 shows characteristic zig-zag chain motif along b axis.



Figure 1. Molecular structure of FL-5 with crystal packing in the unit cell.

FL-5
monoclinic P2 ₁ /c
a= 6.4760(2)Å
b= 16.2902(4)Å
c = 11.6755(4)Å
$\beta = 97.953(3)^{\circ}$
Z=4
$R_1 = 0.0472$ for 3629 observed refl.

References

[1] Li-Weber, M. Cancer Treat. Rev. 2009, 35, 57

BADANIA TERMICZNE I STRUKTURALNE KOKRYSZTAŁÓW IMIDAZOLU Z KWASEM BURSZTYNOWYM

<u>Bartłomiej Rogalewicz,</u> Sylwia Kałużyńska, Małgorzata Szczesio, Agnieszka Czylkowska

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

W syntezie połączenia koordynacyjnego bursztynianu niklu(II) z imidazolem otrzymano kompleks niklu(II), zaś z przesączu kryształy, których struktura została określona metodą rentgenografii strukturalnej. Okazało się, że są to kokryształy protonowanego imidazolu z anionem kwasu bursztynowego (Rys. 1). Podstawowe parametry krystalograficzne: grupa przestrzenna P-1, a=6,603(5)Å, b=7,221(3)Å, c=9,597(1)Å, α =68,855(5)°, β =73,749(5)°, γ =81,113(5)°, V=409,05(4)Å³, R₁=4,15%, wR₂=0,1156 i GooF=1,050.



Rysunek 1: Część niezależna komórki elementarnej prezentowanej struktury

MacDonald i inni [1] określili tę strukturę w temperaturze pokojowej. Pomiar naszego kryształu został wykonany w temperaturze 100K, dzięki czemu parametry jego struktury zostały określone dokładniej.

Dla otrzymanych monokryształów wykonane zostały badania termiczne metodą TG-DTG w dynamicznej atmosferze powietrza przy szybkości przepływu gazu 20 mL/min. Pomiar prowadzony był w zakresie temperatur 25-1000°C z szybkością ogrzewania 10°C/min.

Literatura

[1] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein and M. M. Pilley, Cryst.Growth Des. (2001), 1, 29.

STRUKTURY KRYSTALICZNE 3-BROMO-7AZAINDOLU, 4-BROMO-7-AZAINDOLU I 5-BROMO-3-CHLORO-7-AZAINDOLU

<u>Karolina Dysz¹</u>, Ilona Turowska-Tyrk², Danuta Michalska² Barbara Morzyk-Ociepa¹

¹Instytut Chemii Ochrony Środowiska i Biotechnologii, Akademia im. Jana Długosza, Al. Armii Krajowej 13/15, 42-200 Częstochowa ²Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Smoluchowskiego 23, 50-370 Wrocław

Pochodne 7-azaindolu cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na ich aktywność przeciwnowotworową [1]. Dotychczas opublikowano struktury krystaliczne dla 4-chloro-7-azaindolu [2], 3-chloro-7-azaindolu [3] i 5-bromo-7-azaindolu [4,5].

W prezentowanej pracy otrzymano kryształy dla trzech halogenopochodnych 7-azaindolu: 3-bromo-7-azaindolu (3Br7AI), 4-bromo-7-azaindolu (4Br7AI) i 5-bromo-3-chloro-7-azaindolu (5Br3Cl7AI). Zbadano ich struktury krystaliczne i molekularne. Wszystkie krystalizują w układzie jednoskośnym. 3Br7AI i 4Br7AI mają jednakową grupę przestrzenną: 3Br7AI (P2₁/n, a = 12.6586(3), b = 3.98664(12), c = 14.1189(4)Å, β = 100.901(2)°, Z = 4), 4Br7AI (P2₁/n, a = 5.38136(13), b = 9.2262(2), c = 13.9806(4)Å, β = 90.052(2)°, Z = 4), 5Br3Cl7AI (C2/c, a = 22.9444(10), b = 3.91953(12), c = 17.8500(6)Å, β = 102.621(4)°, Z = 8).

Badane halogenopochodne 7-azaindolu tworzą centrosymetryczne dimery połączone poprzez podwójne wiązania wodorowe N–H…N, w których atom azotu w pierścieniu pirolu działa, jako donor, natomiast atom azotu w pierścieniu pirydyny jest akceptorem protonów. Dodatkowo, struktury krystaliczne 4Br7AI i 5Br3Cl7AI są stabilizowane przez międzycząsteczkowe oddziaływania C–H…Br.



Rys. 1. Fragment sieci krystalicznej (a) 3Br7AI, (b) 4Br7AI i (c) 5Br3Cl7AI z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi N-H…N i oddziaływaniami C-H…Br.

- [1] P. Starha, Z. Travnícek, L. Pazderova, Z. Dvorak. J. Inorg. Biochem. 162 (2016) 109-116.
- [2] D. K. Hazra, A. K. Mukherjee, M. Helliwell, M. Mukherjee, *Cryst. Eng. Comm.* **14** (2012) 993–1000.
- [3] B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, Spectrochim. Acta Part 136A (2015) 405–415.
- [4] P. Starha, Z. Travnicek, Acta Cryst. E. 69 (2013) 381.
- [5] B. Morzyk-Ociepa, K. Dysz, I. Turowska-Tyrk, D. Michalska, J. Mol. Struc. 1101 (2015) 91-100.

ZMIANY STRUKTURALNE INDUKOWANE CIŚNIENIEM ORAZ PROMIENIOWANIEM W KRYSZTAŁACH TRZECH POCHODNYCH KWASU CYNAMONOWEGO

Tomasz Galica, Julia Bąkowicz, Krzysztof Konieczny, Ilona Turowska-Tyrk

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

Kryształy kwasu 2,5-difluorocynamonowego (1), 3,5-difluorocynamonowego (2) i 2,6-difluorocynamonowego (3) [1, 2] zostały w warunkach ciśnienia atmosferycznego oraz wysokiego ciśnienia poddane naświetlaniu wiązką UV/vis stopniowo wywołującą reakcję fotodimeryzacji [2+2]. Wzory cząsteczki monomeru oraz fotodimeru zostały przedstawione na rysunku 1.



Rys.1. (a) Wzór cząsteczki badanego związku. (b) Wzór cząsteczki dimeru uzyskanej wskutek reakcji fotodimeryzacji [2+2].

W warunkach różnych ciśnień monitorowane były: zawartość produktu w krysztale, parametry komórki elementarnej oraz inne zmiany strukturalne wywołane zachodzącą reakcją. Przeanalizowano wpływ ciśnienia na wielkość oraz kierunek owych zmian. Dla związku (1) w ciśnieniu atmosferycznym period *a* wydłużał się wraz z reakcją fotochemiczną, jednak po zwiększeniu ciśnienia ta charakterystyka ulegała zmianie i period malał. Zaobserwowany został także wpływ ciśnienia na objętość komórki elementarnej – wysokie ciśnienie nie pozwalało na duże zmiany objętości. Zależności te zostały przedstawione na rysunku 2.



Rys. 2. Zmiany periodu *a* oraz objętości komórki elementarnej wraz z postępem reakcji fotodimeryzacji [2+2] w krysztale związku (1).

Zaobserwowano różnicę w reaktywności pomiędzy badanymi związkami. Szybkość reakcji w monokryształach zmieniała się w następujący sposób: (1) > (2) >> (3). Aby uzasadnić to zjawisko przeanalizowane zostały parametry mogące wpłynąć na reaktywność: parametry geometryczne w obrębie pary monomerów, oddziaływania sąsiednich monomerów z otoczeniem, wielkość i kształt wolnych przestrzeni w krysztale, a także efekty podstawnikowe. Dosyć istotny wpływ miały efekty podstawnikowe, rzadko uwzględniane w badaniach fotodimeryzacji [2+2] w materiałach krystalicznych [3].

Dla związku (1) oraz (3) został zaobserwowany wzrost szybkości reakcji wraz ze zwiększającym się ciśnieniem, aczkolwiek tylko do pewnej wartości ciśnienia. Przyczyną tego był charakter zmian odległości pomiędzy monomerami oraz wolnych przestrzeni w kryształach. Zmiana objętości wolnych przestrzeni dla 0.1 MPa i 0.9 GPa w kryształe związku (1) została przedstawiona na rysunku 3.



Rys. 3. Objętość wolnych przestrzeni między cząsteczkami w krysztale związku (1).

- [1] Galica T., Bąkowicz J., Broda P., Turowska-Tyrk I., "Monitoring photo-induced transformations in crystals of 2,6-difluorocinnamic acid in ambient conditions", Acta Cryst., C72, 593–599 (2016).
- [2] Galica T., Bąkowicz J., Konieczny K., Turowska-Tyrk I., *"Structural transformations in crystals induced by radiation and pressure. Part. 5. The influence of pressure on the course of the photochemical reaction in crystals of 2,6-difluorocinnamic acid*", CrystEngComm, 18, 8871–8879 (2016).
- [3] Jenkins S. L., Almond M. J., Atkinson S. D. M., Drew M. G. B., Hollins P., Mortimore J. L., Tobin M. J., "The kinetics of the 2π+2π photodimerisation reactions of single-crystalline derivatives of trans-cinnamic acid: A study by infrared microspectroscopy", J. Mol. Struct., 786, 220–226 (2006).

STRUCTURAL INVESTIGATION OF NEW ORGANIC-ORGANIC HYBRID SALTS OF α-KETOGLUTARIC ACID WITH 2-AMINOPYRIDINE AND ITS METHYL DERIVATIVES

Iwona Bryndal

Department of Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Food Technology, Faculty of Engineering and Economy, University of Economics, Komandorska 118/120, 53 - 345 Wrocław, Poland

Alpha-ketoglutaric acid (α -KG) is an important intermediate of the tricarboxylic acid cycle and amino acid metabolism. It is also has been found to have potential for assorted biological and pharmaceutical applications. For example, as a dietary supplement, component of infusion solutions or wound healing compounds and as a starting material for the chemical synthesis of novel pharmaceutical products [1]. In addition, the presence in its structure two carboxyl groups as well as a carbonyl group in the alpha position makes this oxoacid extremely attractive as a building block for a formation of organic-organic hybrid salts. Such acid–base adducts possess hydrogen bonds which increase the thermal and mechanical stability of the crystal. Particularly, 2-aminopyridine and its derivatives together with carboxylic acids are interesting for crystal engineering and the prospective nonlinear optical applications [2].

As a continuation of our studies of hybrid organic-organic salts formed by 2-amino-4-methyl-3-nitropyridine and trifluoroacetic acid [3] or oxalacetic acid [4], we have prepared seven new acid-base adducts, namely, 2-aminopyridinium hydrogen α -ketoglutarate (I), 2-amino-3-methylpyridinium hydrogen α -ketoglutarate (II), 2-amino-4-methylpyridinium hydrogen α -ketoglutarate (III), 2-amino-5-methylpyridinium hydrogen α -ketoglutarate (IV), 2-amino-6-methylpyridinium hydrogen α -ketoglutarate (V), bis(2-aminopyridinium) α -ketoglutarate (VII) and bis(2-amino-5-methylpyridinium) α -ketoglutarate (VII), and presented their crystal structure here.



Fig. 1. The structure and atom-numbering schemes for 2-amino-5-methylpyridinium cations and α -ketoglutarate dianion joined by hydrogen bonds (dashed lines) in the asymmetric unit of (**VII**).

 α -KG reacts with the 2-aminopyridine and its methyl derivatives, and deprotonates them to form anions with different valencies and different supramolecular networks. In the crystals, the α -ketoglutarate residue occurs in the mono- (I-V) and dianions (VI-VII). An analysis of Cambridge Structural Database identified only five structures that contain α -ketoglutarate monoanion [5-8]. Although, the CSD search on α -ketoglutarate dianions did not show any structures.

- [1] B. Beer, A. Pick, V. Sieber, Metab. Eng., 40 (2017) 5.
- [2] J.A. Bis, M.J. Zaworotko, Cryst. Growth Des., 5 (2005) 1169.
- [3] J. Lorenc, I. Bryndal, W. Syska, M. Wandas, M. Marchewka, A. Pietraszko, T. Lis, M. Mączka, K. Hermanowicz and J. Hanuza, *Chemical Physics*, **374** (2010) 1.
- [4] I. Bryndal, E. Kucharska, M. Wandas, J. Lorenc, K. Hermanowicz, M. Mączka, T. Lis, M. Marchewka, J. Hanuza, *Spectrochim. Acta, Part A*, **117** (2014) 434.
- [5] T. Lis, J. Matuszewski, Acta Cryst., C40 (1984) 2016.
- [6] I. L. Karle, D. Ranganathan, V. Haridas, J. Am. Chem. Soc., 119 (1997) 2777.
- [7] S. W. Ng, Acta Cryst., C51 (1984) 1143.
- [8] H. Allouchi, R. Céolin, L. Berthon, F. Tombret, I.B. Rietveld, Ann. Fharm. Fr., 72 (2014) 238.

CRYSTAL STRUCTURE INVESTIGATION FOR SERIES OF SALTS OF 2ME-3NA WITH DIFFERENT ACIDS

V.V.Medviediev, M. Daszkiewicz

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 50-950 Wrocław 2, P.O.Box 937, Poland

The many of nitroaniline derivatives are materials with nonlinear optical (NLO) properties [1]. The molecules of nitroanilines contain the amino group which can be protonated and some new compounds can be obtained in acidic conditions. Therefore, a search of compounds with NLO properties can be expanded for a large group of organic ionic compounds. Previously, some complexes of 2-methyl-4-nitroaniline with inorganic acids were studied [2]. As a continuation of those studies, here we present crystal structure of five salts of 2-methyl-3-nitroaniline (2Me-3NA) with inorganic acids.



Fig. 1. Molecular structure of complex (H-2Me-3NA)₂SO₄.

The obtained crystals have centrosymmetric space groups: (H-2Me-3NA)Cl•H₂O (P2₁/c), (H-2Me-3NA)Br (P2₁/c), (H-2Me-3NA)I (Pbcm), (H-2Me-3NA)₂SO₄ (P2₁/c) and (H-2Me-3NA)H₂PO₄ (P2₁/n). Structures of all the compounds are stabilized by N–H•••A⁻ hydrogen bonds between -NH₃⁺ group and inorganic anion.

Literature

- B. F. Levine, C. G. Bethea, C. D. Thurmond, R. T. Lynch, J.L Bernstein, J. Appl. Phys. 50 (1979), 2523-2527.
- [2] M. Daszkiewicz, Cryst. Growth Des., 13 (2013), 2277–2285.

STRUKTURA KRYSTALICZNA I WŁAŚCIWOŚCI SPEKTROSKOPOWE AZOTANU 2-NITROANILINY

<u>Piotr Rejnhardt</u>, Marek Daszkiewicz

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

Celem badań było poszukiwanie nowych związków krystalizujących bez środka symetrii jako potencjalnych źródeł generującji drugiej harmonicznej światła.

W temperaturze pokojowej azotan 2-nitroaniliny krystalizuje w rombowym układzie krystalograficznym, w niecentrosymetrycznej grupie przestrzennej *Pmn*2₁ z parametrami sieci a = 6.5093(5), b = 8.1550(5), c = 7.8409(4) Å (300 K). Pomiary dyfrakcyjne pokazały, że wraz z obniżaniem temperatury zmienia się symetria kryształu na skutek przemiany fazowej. Z fazy rombowej kryształ przechodzi do fazy jednoskośnej (grupa przestrzenna *P*112₁). Przy chłodzeniu kryształu pierwsze efekty dyfrakcyjne zaobserwowano w temperaturze 249 K. W tych warunkach pomiarowych pojawiły się refleksy łamiące regułę wygaszeń dla płaszczyzny poślizgu typu *n* oraz uległy rozszczepieniu refleksy wysokokątowe związane ze zbliźniaczeniem się kryształu w trakcie przemiany fazowej. Parametry sieci dla fazy niskotemperaturowej wynoszą: a = 6.4398(10), b = 8.0432(14), c = 7.8125(11) Å, $\gamma = 91.114(17)^{\circ}$ (100 K).



Rysunek 1. Struktura molekularna azotanu 2-nitroaniliny w temperaturze 300 K.

W fazie wysokotemperaturowej, anion azotanowy obsadza pozycję szczególną, na płaszczyźnie zwierciadlanej *m* prostopadłej do kierunku głównego *a*. Płaszczyzna ta przechodzi przez atom azotu i jeden atom tlenu anionu. Kation H2NA⁺ również znajduje się w płaszczyźnie *m*. W wyniku przemiany fazowej znika płaszczyzna zwierciadlanej *m*, na której leżały oba jony H2NA⁺ i NO₃⁻ w fazie wysokotemperaturowej. W komórce elementarnej fazy niskotemperaturowej jony te leżą w pozycji ogólnej. Porównanie struktur dwóch faz wskazuje, że wszystkie atomy w strukturze niskotemperaturowej zmieniły swoje pozycje względem swojego poprzedniego położenia w fazie wysokotemperaturowej. W związku z tym zaobserwowano zmianę sieci wiązań wodorowych. Widma w podczerwieni oraz Ramana pokazały przesunięcie się pasm w stronę wyższych częstości dla drgań zginających grupy amoniowej, δ_{NH3} , co sugeruje zwiększenie energii oddziaływania dla wiązań wodorowych w fazie niskotemperaturowej.



Wykres 1. Zależność intensywności drugiej harmonicznej światła przez azotan 2-nitroaniliny od czasu ekspozycji próbki.

Pomiar wydajności generacji drugiej harmonicznej światła dla azotanu 2nitroaniliny wykazał, że związek ten jest bardzo dobrym jej generatorem z wydajnością $1.1\cdot I_{KDP}$ (Wykres 1). Próbka azotanu niestety ulega szybkiemu rozkładowi pod wpływem powietrza i działania lasera, co powoduje stopniowe zmniejszenie intensywności drugiej harmonicznej światła.

MODELOWANIE ROZPRASZANIA DYFUZYJNEGO W WODOROSIARCZANIE 2-AMINO-3-NITROPIRYDYNIOWYM

Dorota Kowalska, Tamara J. Bednarchuk, Vasyl Kinzhybalo, Marek Wołcyrz

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

Nowy materiał polarny – wodorosiarczan 2-amino-3-nitropirydiowy, $C_5H_6N_3O_2$ (HSO₄) – scharakteryzowano pod względem strukturalnym za pomocą rentgenowskiej dyfrakcji monokrystalicznej i proszkowej [1]. Związek krystalizuje w niecentrosymetrycznej, nieuporządkowanej fazie **I** w rombowej grupie przestrzennej *Pna*2₁. Podczas chłodzenia poniżej temperatury 298 K występuje odwracalne przejście fazowe do zbliźniaczonej, uporządkowanej fazy **II** (układ jednoskośny, grupa przestrzenna *P*2₁).

W fazie I obserwowane jest rozpraszanie dyfuzyjne, które zanika w temperaturze ok. 365 K. Ma ono kształt smug rozciągających się równolegle do kierunku a^* . Obecność tego rodzaju efektów na obrazie dyfrakcyjnym jest spowodowana występowaniem krótkozasięgowego porządku pojawiającego się w nieuporządkowanej strukturze fazy I.



Rys. 1. (*a*) Upakowanie struktury w fazie **II** – widok wzdłuż [100]. (*b*) Faza **I** widziana wzdłuż [010]. (*c*) Płaszczyzna *h*0.5*l* przestrzeni odwrotnej ze smugami rozpraszania dyfuzyjnego wzdłuż kierunku *a**.

Implementacja modelu, w którym występuje uporządkowanie bliskiego zasięgu (w kierunku a oraz w płaszczyźnie bc) pomiędzy wstęgami ułożonymi wzdłuż kierunku c, prowadzi do uzyskania odwzorowania lokalnej struktury. Wyniki symulacji Monte Carlo wykorzystującej dwuwymiarowy model Isinga pokazują formowanie się domen wydłużonych wzdłuż kierunku b i relatywnie wąskich wzdłuż kierunku a. Lokalne ułożenie wstęg w domenach odwzorowuje ich uporządkowanie występujące w nisko-temperaturowej fazie **II**.

Literatura

[1] T. J. Bednarchuk, D. Kowalska, V. Kinzhybalo, M. Wołcyrz, Acta Cryst. B., 73 (2017) 337-346.

BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH FLAWONOIDÓW

Joanna Grupa¹, <u>Anna Kozakiewicz¹</u>, Magdalena Wujak², Magdalena Welke¹, Andrzej Wojtczak¹

¹Zakład Krystalochemii i Biokrystalografii, Wydział Chemii UMK Gagarina 7, Toruń. ²Zakład Biochemii, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, UMK Lwowska 1, Toruń.

Flawonoidy to związki pochodzenia roślinnego. Obecność fragmentu chromenowego i grup hydroksylowych powodują silne właściwości antyutleniające. Flawonoidy wykazują także zdolność chelatowania jonów Fe(II) lub Cu(II), co bezpośrednio zapobiega zwiększaniu produkcji reaktywnych form tlenu (RFT). Dlatego flawonoidy mogą być jednym z kluczowych czynników zapobiegających chorobom cywilizacyjnym związanym z RFT takich jak: miażdżyca, cukrzyca, nowotwory czy choroba Alzheimera [1,2]. Największe znaczenie jako antyoksydanty mają flawony i antocyjany, a ich właściwości są porównywalne lub silniejsze od właściwości witamin C i E [3]. Flawonoidy (np. kwercetyna) wykazują silne działanie przeciwzapalne przez hamowanie syntezy prostaglandyn.



Obiektami badań były iminy otrzymane przez wiązanie α-aminokwasów w pozycji 4 flawonów z zastosowaniem zmodyfikowanej literaturowej metody syntezy [4]. Określono strukturę tych flawonoidów 1-4 oraz właściwości antyutleniające metodą CUPRAC (Cupric Reducing Antioxidant Capacity). Wszystkie badane flawonoidy posiadają jedną grupę –OH, dlatego ich właściwości antyutleniające są zbliżone. Największą aktywność antyutleniającą wykazał flawonoid (3). Zamiana aminokwasu mniej rozbudowanego (alanina) na bardziej rozbudowany (leucyna) spowodowała niewielki spadek aktywności antyutleniających. Badane związki 1-4 wykazały słabsze właściwości antyutleniające niż witamina C. Efekty indukcyjne i mezomeryczne podstawników Cl/Br w związkach 3-4 znacząco wpływają na geometrię fragmentu chromenowego. Obserwowane sprzężenie flawon-imina i efekt mezomeryczny podstawników w związkach 3-4 powodują przeniesienie protonu na grupę iminową z utworzeniem jonów obojnaczych. Przy braku podstawnika w pozycji 6 obserwowano nieuporzątkowanie pozycyjne protonu dla pochodnej alanylowej a dla pochodnej (2) jedyną formą jest jon obojnaczy.

- [1] Du, Hongxu et al. PLoS ONE. 12 (2017) 4, 1.
- [2] N. Shobeir et al. Eur J Med Chem 114 (2016) 14.
- [3] W. Wiczkowski, M.K. Piskuła, Food flavonoids. Pol. J. Food Nutr. Sci. 13/54 (2004), 101.
- [4] V.V. Ishchenko, T.S. Shulyak, V.P. Khilya. Chemistry of Heterocyclic Compounds 38 (2002) 3, 274.

CHARAKTERYSTYKA STRUKTURALNA I SPEKTROSKOPOWA KRYSZTAŁU TRIFLUOROMETANOSULFONIANU L-WALINY

Łukasz Wołoszyn, Maria M. Ilczyszyn

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

Aminokwas białkowy L-walina (Val) tworzy bardzo ciekawe połącznia z kwasami organicznymi i nieorganicznymi. Wiele z takich związków wykazuje przemiany fazowe [1,2], jak również nieliniowe właściwości optyczne [3,4].

Celem niniejszej pracy było określenie struktury krystalicznej i odpowiadających jej właściwości spektroskopowych badanego kryształu z wykorzystaniem XRD, spektroskopii oscylacyjnej i badań kalorymetrycznych.

Trifluorometanosulfonian L-waliny (ValOTf) krystalizuje w temperaturze pokojowej w układzie jednoskośnym, typ grupy przestrzennej $C2 = C_2^3$ (a = 19.856(5) Å; b = 5.133(2) Å; c = 10.848(3) Å; $\beta = 95.34(3)^\circ$; Z=4). Jednostka asymetryczna składa się z protonowanej formy L-waliny oraz anionu trifluorometanosulfonianowego. Kryształ nie wykazuje przemian fazowych.

W prezentowanym krysztale występują następujące typy wiązań wodorowych: (1) - średnio silne wiązanie O-H[…]O (2.668(5) Å) między grupami karboksylowymi kationów L-walinianowych, łączące je w nieskończone łańcuchy, równoległe do osi krystalograficznej *b* (Rys. 1); (2) – słabe wiązania N-H[…]O i C-H[…]O, łączące łańcuchy aminokwasowe, poprzez aniony trifluorometanosulfonianowe, w trójwymiarową sieć.



Rys. 1. Motyw łańcucha kationów L-walinianowych w krysztale ValOTf.

W widmie w podczerwieni widoczne jest silne i szerokie pasmo z maksimum przy ok. 3050 cm^{-1} , które odpowiada drganiu vOH. Natomiast w widmie Ramana pasmo to występuje przy ok. 3178 cm^{-1} , jest szerokie i ma słabą intensywność. Ponadto w widmie IR zaobserwowano szerokie i słabe pasmo przy częstości 846 cm⁻¹ odpowiadające drganiu γ OH.

W zakresie 1750-1700 cm⁻¹ w widmie IR i w widmie Ramana obserwowane są po dwa pasma o różnej intensywności związane z drganiami rozciągającymi vC=O, co wskazuje na istnienie rozczepień dynamicznych w badanym krysztale. Literatura

[1] I. Nemec, I. Cisarova, Z. Micka, J. Solid State Chem., 158 (2001) 1.

- [2] I. Nemec, Z. Micka, J. Mol. Struct., 563-564 (2001) 289.
- [3] K. Kirubavathi, K. Selvaraju, N. Vijayan, S. Kumararaman, Spectrochim. Acta Part A, 71 (2008) 288.
- [4] C. Ramachandra Raja, A. Antony Joseph, Spectrochim. Acta Part A, 74 (2009) 825.

OXIDATIVE CYCLIZATION OF 1-BENZOYLTHIOUREA DERIVATIVE AND TWO POLYMORPHIC STRUCTURES OF THE PRODUCT

Andrzej Okuniewski, Damian Rosiak, Jarosław Chojnacki

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

3-Substituted 1-acylthioureas are readily prepared by the reaction of acyl chlorides, thiocyanates, and primary or secondary amines [1]:



Fig. 1. Summary reaction of 1-acylthiourea synthesis according to Douglas and Dains procedure.

In this manner we have synthesized 1-benzoyl-3-(2-naphthyl)-3-phenylthiourea (\mathbf{I} , $\mathbf{R}^1 = \mathbf{R}^2$ = phenyl, \mathbf{R}^3 = 2-naphthyl). The product is obtained in the form of crystals that tend to be of poor quality for diffraction experiments.

However, attempts to synthesize complexes of **I** with CuX (X = Cl, Br, I, SCN) were made. It turned out that crystals isolated from the reaction liquors were built out of (*Z*)-*N*-(3-phenylnaphtho[2,1-*d*]thiazol-2(3*H*)-ylidene)benzamide molecules (**II**).

Obviously thiourea derivative undergoes the following oxidative cyclization:



Fig. 2. Oxidation of **I** to **II**. Dihedral angles describing conformation of benzoyl group $(\Phi_1 \text{ and } \Phi_2)$ are marked upon the product molecule.

Two polymorphs of **II** were isolated and structurally characterized. One of them crystalizes in the triclinic space group $P\overline{1}$ (**IIa**), while the second one in the monoclinic space group $P2_1/c$ (**IIb**). The most significant structural difference is the torsion angle defined as Φ_2 in the Fig. 2 – for **IIa** it is equal to -0.26° , while for **IIb** 20.18°. To see how the potential energy changes with the conformation of the benzoyl group, a theoretical calculations were carried out with Gaussian 09. At each point of plot in the Fig. 3, the Φ_1 and Φ_2 torsions were fixed at the certain value and the rest of the molecule was allowed to optimize at B3LYP/6-31G** level of theory.

Calculations show that there is one energetic minimum for $\Phi_1 = \Phi_2 = 0^\circ$ (all green spots in Fig. 3 are *de facto* the same minimum due to the symmetry of the phenyl group). This suggests that structure **IIb** is less favorable.



Fig. 3. Plot of the selected fragment of the potential energy surface calculated at B3LYP/6-31G** level of theory in Gaussian 09. Φ_1 and Φ_2 are the dihedral angles defined in the Fig. 2.

In the second structure the disorder of the R^2 phenyl group is present. This kind of disorder was also noticed in the theoretical calculations. During the R^1 phenyl group rotation, the R^2 phenyl ring switches between two positions. Whole process is visualized in the animation accessible *via* QR code at the right or URL below:



http://kchn.pg.gda.pl/ao/files/59kk_anim.htm

Synthetic, structural and theoretical details will be discussed within the poster.

Acknowledgments

This research was supported in part by PL-Grid Infrastructure.

- [1] I. B. Douglass, F. B. Dains, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 719-721.
- [2] Gaussian 09, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

BADANIA ZJAWISKA TAUTOMERII PROTONOWEJ AMINOWO-IMINOWEJ W GRUPIE POCHODNYCH 4-FENYLOAMINO-2-TIAZOLIDYNONU

<u>Aneta Susel¹</u>, Andrzej Łapiński², Roman Lesyk³, Ivanna Subtelna³, Andrzej K. Gzella¹

 Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
 ² Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
 ³ Katedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lwów 79010, Ukraina

W niniejszym komunikacie naukowym przedstawiono wyniki analizy strukturalnej trzech izomerycznych pochodnych 4-fenyloamino-2-tiazolidynonu, podatnych na zjawisko tautomerii protonowej (Rys 1). Badania zjawiska tautomerii protonowej aminowo-iminowej dla tej grupy związków nie były wcześniej prowadzone.

Przeprowadzone badania rentgenograficzne struktury kryształów związków 1–3 z układem fenylowym podstawionym grupą hydroksylową w pozycji *orto, meta* względnie *para* wykazały, iż wszystkie one posiadają w krysztale formę tautomeryczną aminową (Rys 2).



Rysunek 2. Struktury związków 1 - 3

Amidynowy atom H znaleziono przy atomie azotu N7. Na protonodonorowy charakter tego atomu w kryształach zwiazków 1 i 3 wskazuja dodatkowo wiazania wodorowe N7-H7...O6ⁱ, w których atom azotu N7 pełni w nich rolę donora, zaś karbonylowy atom tlenu O6ⁱ rolę akceptora protonu (Rys. 2a). Inaczej jest w przypadku sieci kryształu związku 2, gdzie stwierdzono obecność wiązań wodorowych typu N-H···N z udziałem obydwu atomów azotu grupy amidynowej (-N=C-NH-) (Rys. 2b). Należy zauważyć, że w tym ostatnim przypadku wiązania wodorowe raczej utrudniają rozróżnienie pomiędzy aminowym i iminowym charakterem atomów azotu, wzmacniając efekt sprzężenia atomów w obrębie grupy amidynowej, tak iż w jednej jak i drugiej formie tautomerycznej można było oczekiwać znacznych zmian odległości uzyskania miedzyatomowych N3-C4 i C4–N7, prowadzących nawet do porównywalnych ich wartości (Rys. 3).



Rysunek 2. Wiązania wodorowe (a) w sieci kryształów 1 i 3, (b) w sieci kryształu 2



Rysunek 3. Przewidywany efekt sprzężenia w obszarze grupy amidynowej w cząsteczkach formy aminowej i iminowej.

Dla opisu zjawiska tautomerii protonowej aminowo-iminowej w pochodnych 4fenyloamino-2-tiazolidynonu wykorzystano również metody spektroskopowe, w tym technikę ¹H- i ¹³C-NMR, technikę widm absorpcyjnych IR, rozpraszania Ramana oraz widm elektronowych UV-Vis. Badania eksperymentalne dla analizowanych związków zostały poparte obliczeniami kwantowo-mechanicznymi. Przeprowadzona analiza spektroskopowa wykazała, że badane związki nie tylko w ciele stałym, ale również w cieczy (DMSO, DMF, MeOH i benzen) występują w formie tautomerycznej aminowej.

CRYSTAL ENGINEERING AND OPTICAL PROPERTIES OF MATERIALS CONTAINING SULFANILAMIDE

J. Wojnarska, M. Gryl, T. Seidler, K. Stadnicka

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków, Poland

Science and technology development requires new, more efficient smart materials. Polar and chiral crystal phases are interesting because of their possible pyroelectric, ferroelectric, linear and nonlinear optical properties. Obtaining transparent, efficient (non)linear materials with sufficient mechanical and optical stability is still a challenge for crystal engineering. Designing new crystal phases with prospective optical properties rely on a proper choice of crystal building blocks. The chosen components need to have significant electronic properties such as large molecular hyperpolarizability to be maximized in the mutual assembly in crystal structure towards linear and/or nonlinear optical effects. Active Pharmaceutical Ingredients (APIs) have proven to be useful as building blocks in materials science as they possess synthon formation flexibility and usually they are nontoxic and cheap [1].

In our work we have focused our attention on sulfanilamide – a known antibacterial drug and also a possible NLO chromophore. There are known four polymorphs of sulfanilamide which crystallize in centrosymmetric space groups (P2₁/c, Pbca). Using crystal engineering techniques we have selected co-formers that utilize favourable donor\acceptor sites of sulfanilamide and guarantee polar orientation of the molecular components. The optical properties of obtained materials were examined by both experimental and theoretical techniques. With help of theoretical calculations $\chi(2)$ tensor components and the dispersion of refractive indices were evaluated. The calculated refractive indices were confirmed experimentally.

Reference

[1] M. Gryl, Acta Cryst. B., 71 (2015) 392.

HYDROGEN-BONDED SYNTHONS IN SALT OF OXALIC ACID WITH ALIPHATIC AMINES

Błażej Dziuk, Bartosz Zarychta, Krzysztof Ejsmont

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

Crystal engineering is extremely fast growing area of experimental chemistry leading to new materials with controlled and understood nature. One of the best building blocks for the construction of supramolecular structures based on hydrogen bonds are the dicarboxylic acids as well as its anions. Oxalic acid is a first representative of dicarboxylic acids in aliphatic homologous series which forms the salts with aliphatic amines [1].

In present study we have analyzed supramolecular basic structural motives (BSM) of four salts: bis(allylammonium) oxalate (I) [2], allylammonium hydrogen oxalate hemihydrates (II) [3], isobutylammonium hydrogen oxalate (III) [4] and allylammonium hydrogen succinate (IV) [5]. In the crystals of (I) there are isolated oxalate dianions whereas in the crystal structures of (II), (III) and (IV) the oxalate monoanions form the chains stabilized by O⁻–H…O⁻ hydrogen bonds. Moreover the anionic and cationic substructures are linked to each other by N⁺–H…O⁻ bonds accompanied by electrostatic interactions. The molecules form different structural patterns, depending on the hydrogen bond arrangement. These different structural motives with intermolecular interaction play a fundamental role in formation of basic and primary supramolecular synthons [6]. All types of synthons in the four listed structures will be presented on the poster.

Literature

- [1] G. R. Desiraju, Chem. Commun., (1997), 1475-1482.
- [2] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, Acta Cryst. E70, (2014), o1229-o1230.
- [3] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, Acta Cryst. E70, (2014), 0917-0918.
- [4] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, Acta Cryst. E70, (2014), 0852.
- [5] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, Acta Cryst. E70, (2014), o1175.
- [6] O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, S. V. Shishkina, V. V. Dyakonenkoa, V. V. Medviedieva, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, (2014), 6773-6786.

STRUKTURA KRYSTALICZNA p-NITROEBSELENU

Agata Jarszak, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

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

Ebselen i jego analogi zawierające wiązanie Se-N są atrakcyjną grupą związków szeroko stosowaną w biologii i chemii, z uwagi na ich właściwości antyoksydacyjne [1]. Ebselen był używany w badaniach klinicznych dotyczących zapobiegania lub leczenia chorób sercowo-naczyniowych, zapalenia stawów, udaru i raka. Dodatkowo jest uznany za dobry środek chroniący komórki nerwowe [2]. Znane są procedury otrzymywania pochodnych ebselenu oparte na reakcjach katalizowanych niklem [3] oraz miedzią [4], gdzie dochodzi do bezpośredniego selenowania halo- i benzamidów.

W pracy przedstawiono pochodną ebselenu podstawioną grupą nitrową, która została otrzymana w wyniku dwuetapowej syntezy (Rys. 1). W pierwszym etapie przeprowadzono reakcję chlorku 2-jodobenzoilu z 4-nitroaniliną, a w kolejnym kroku dokonano zamknięcia pierścienia heterocyklicznego. W wyniku zastosowanej procedury otrzymano związek barwy żółtej, którego monokryształ otrzymano w temperaturze pokojowej poprzez powolne odparowywanie DMSO-d₆.



Rys. 1. Otrzymywanie p-nitroebselenu.

Badania rentgenograficzne pozwoliły na wyznaczenie struktury badanego związku (Rys. 2) i dokonanie analizy długości wiązań. Pochodna zaprezentowana w pracy krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_1/c$, w układzie jednoskośnym.



Rys.2. Struktura p-nitroebselenu.

- [1] G. Mugesh, W.-W.du Mont, H. Sies, Chem. Rev., 101 (2001) 2125.
- [2] Z. Luo, L. Liang, J. Sheng, Y. Pang, J. Li, L. Huang, X. Li, Bioorg. Med. Chem., 22 (2014) 1355.
- [3] M. Iwasaki, N. Miki, Y. Tsuchiya, K. Nakajima, Y. Nishihara, Org. Lett., 19 (2017) 1092.
- [4] S. J. Balkrishna, B.S. Bhakuni, D. Chopra, S. Kumar, Org. Lett., 23 (2010) 5394.

COMPARISON OF CRYSTAL STRUCTURES AND IR PROPERTIES OF {[Ca(mef)₂(EtOH)]·H₂O}_n AND [Ca(mef)₂(MeOH)](H₂O)]_n

Michał Gacki, Karolina Kafarska, Jakub Wojciechowski, Wojciech M. Wolf

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

Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) are pharmaceutical compounds, very frequently used as anti-inflammatory, analgesic and antipyretic agents. Their mode of biological action is based on inhibiting prostaglandin synthesis [1]. Additionally, they have shown profound chemopreventive and anti-tumorigenic activity. Numerous studies have also reported that NSAIDs induce the apoptosis of colon, breast, prostate, human myeloid leukaemia and stomach cancer cell line. Moreover, they enhance activity of several anti-tumor drugs in a synergistic way [2].

Mefenamic acid (2-(2,3-dimethylphenyl aminobenzoic acid) (Hmef) is a derivative of anthranilic acid used as NSAIDs for treatment of mild to moderate pain, arthritis and rheumatic. Unfortunately, it also exhibits side effects such as headaches, diarrhea and vomiting [1, 3]. It is well known, that metal complexes with non-steroidal drugs are more effective and show a lower toxicity, than their parent drugs [4].

In this communication comparison of structures of $\{[Ca(mef)_2(EtOH)] \cdot H_2O\}_n \mathbf{1}$ and $\{[Ca(mef)_2(MeOH)(H_2O)]\}_n \mathbf{2}$ is based on results of x-ray and IR analyses. In both compounds the coordination number of metal is eight and polyhedron is dodecahedron deformed in direction of square antiprism. Carboxylate groups of mefenamic molecules in 1 and 2 are involved in chelato-bridging coordination of Ca atom in a similar way. Difference can be found in water molecule, which move from second coordination sphere as in 1 to the first one as in 2. In consequence oxygen in methanol molecule in 2 looses bridging character in comparison with ethanol in 1. One dimensional infinite chains of significantly different topologies dominate crystal packing in both structures 1 and 2.



References

[1] X. Totta, A. Papadopoulou, J. Inorg. Biochem., 145 (2015) 79-93.

- [2] F. Dimiza, F. Perdih, V. Tangoulis, I. Turel, D.P. Kesissoglou, G. Psomas, J. Inorg. Biochem., 105 (2011) 476-489.
- [3] J. Feng, X. Du, *RSC*, **43** (2014) 10930-10939.
- [4] S.B. Etcheverry, D.A. Bario, A.M. Cortizo, P.A. Williams, J. Inorg. Biochem., 88 (2002) 94-99.

CRYSTAL ENGINEERING OF PIPERAZINE-1,4-DIIUM IODIDOANTIMONATES(III)

<u>Maciej Bujak</u>

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

The main goal of inorganic crystal engineering is the sensible choice of specific interactions to predict and design e.g. inorganic-organic hybrid materials. This is also dedicated to the optimization of crystallization conditions to be able to construct crystals with programmed structures and properties [1, 2].

Although significant progress has been achieved, the formation of particular inorganic substructures that are partly responsible for physicochemical properties of halogenidoantimoantes(III) with organic cations still remains a challenge. bis[hexaiodidoantimonate(III)] Tris(piperazine-1,4-diium) pentahydrate. $(C_4H_{12}N_2)_3[SbI_6]_2 \cdot 5H_2O$, contains unusual isolated $[SbI_6]^{3-}$ anions, which formation is favoured by a three dimensional hydrogen bonded network. Moreover, the fact that there is no I...I interactions further emphasizes the role played by hydrogen bonds. An important feature of piperazine-1,4-diium bis[tetraiodidoantimonate(III)] tetrahydrate, $(C_4H_{12}N_2)[SbI_4]_2 \cdot 4H_2O$, is the lack of hydrogen bonds between $[{SbI_4}_n]^{n-}$ inorganic chains and organic cations, implying that this solid could not self-assemble and it needs the assistance of other kind *i.e.* the hydrogen bonded water of crystallization linkers and I...I bonds. The detailed comparison of the temperature behaviour and structural properties of $(C_4H_{12}N_2)_3[SbI_6]_2 \cdot 5H_2O$ $(C_4H_{12}N_2)[SbI_4]_2 \cdot 4H_2O$ and iodidoantimonates(III) with piperazine-1,4-diium diiodide diiodine, $(C_4H_{12}N_2)I_2 \cdot I_2$, shows the general approach for designing, explaining formation and hierarchy of noncovalent interactions, along with the understanding of distortion factors in the mixed inorganic-organic materials [3].



- [1] G. R. Desiraju, J. J. Vittal, A. Ramanan, *Crystal Engineering: A Textbook*. Singapore: World Scientific (2011).
- [2] B. Saparov, D. B. Mitzi, Chem. Rev., 116 (2016) 4558.
- [3] M. Bujak, Acta Cryst. B., 73 (2017) 432.
THE NEW 8-HYDROXYQUINOLINE COORDINATION COMPOUNDS OF MERCURY(II) HALIDES

Marta Zielak, Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński

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

8-Hydroxyquinoline (8-hq) is a small planar molecule showing a lipophilic effect and possessing metal chelating ability. This compound was widely used as a bidentate ligand in coordination chemistry. In aqueous or alcohol solutions, it simultaneously acts as a H-bond donor and acceptor at the OH site, and as an H-bond acceptor at the N-atom. The 8hq and its derivatives are able to form coordination compounds with many metal ions. As a result of structural properties, the 8-hq compounds possess pharmaceutical activities such as antineurodegenerative, anticancer, antioxidant, antimicrobial, anti-inflammatory, and antidiabetic [1]. Additionally some 8-hq derivatives exhibit non linear optical properties [2]. Recently multiple efforts have been devoted to understand the correlation between the electronic structure and photonic properties of 8-hydroxyquinoline derivatives of transition metal ions [3].

The d^{10} metals are promising for fabrication of such coordination assemblies, due to their wide variety of coordination numbers and geometries. Zn(II) and Cd(II) coordination compound have been widely investigated in such applications, however, Hg(II) coordination compounds remain much less explored [4].

The chloromercurate(II) coordination compounds exhibit ferroelectric behavior and an interest has been focused on the mechanism of the ferroelectric-paraelectric phase transition, for which structural information is crucial. In addition, the ability of the anions belonging to this class to adopt a wide range of geometries and stoichiometries has been proven. This variability is a result of the large volume and spherical charge distribution of the Hg²⁺ ion, what is a consequence of the filled 4*f* and 5*d* electron shells. The chloromercurate(II) coordination compounds can form a wide range of anions, from the simple [HgCl₃]⁻ ion, through very complex species, such as [Hg₆Cl₁₃]⁻ or [Hg₄Cl₁₄]⁶⁻, up to polymeric scaffolds [5].

Three new organic-inorganic supramolecular Hg(II)halides based on 8hydroxyquinoline ligand: $[HgCl_4]^{2-}2[8-HQ]^+$, $[HgBr_4]^{2-}2[8-HQ]^+$, $[HgCl_3]_n^- n[8-HQ]^+ 2nH_2O$ were synthesized by a hydrothermal method and characterized thoroughly by single crystal X-ray diffraction experiments, FT-IR, UV-Vis absorption and fluorescence emission spectroscopy. Single crystal X-ray diffraction analyses showed that the molecular structures these compounds are significant different. The study revealed that the compounds form complex supramolecular nets assembled by hydrogen bonds and $\pi^{\bullet\bullet\bullet\pi}$ stacking interactions.

References

- [1] V. Prachayasittikul, S. Prachayasittikul, S. Ruchirawat, V. Prachayasittikul, *Drug Des Devel Ther*, 7 (2013) 1157-1178.
- [2] W. Amamou, N. Elleuch, H. Feki, N. Chniba-boudjada, F.Zouari, *Journal of Molecular Structure*, **1083** (2015) 168-174.
- [3] E. Najafi, M. Amini, E. Mohajerani, M. Janghouri, H. Razwi, H. Khavasi, *Inorganica Chimica Acta*, **399** (2013) 119-125.
- [4] Y. Xie, J. Ni, H. Jiang, Q. Liu, Journal of Molecular Structure, 687 (2004) 73-78.
- [5] A. Linden, B. James, J. Liesegang, N. Gonis, Acta Cryst., B55 (1999) 396-409.

STRUKTURA KRYSTALICZNA MIEDZIOWEGO I MIEDZIOWO-CYNKOWEGO ZWIĄZKU KOORDYNACYJNEGO Z ZASADAMI SCHIFFA Z PIERŚCIENIAMI O-WANILINOWYM I 3-AMINOPIRYDYNOWYM

Agnieszka Mielcarek, Aleksandra Pawełek, Anna Dołęga

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

O-wanilina (2-hydroksy-3-metoksybenzaldehyd) jest naturalnie występującym w laskach wanilii oraz w olejku eterycznym roślin *Andropogon nardus* i *Calea clematidea* związkiem karbonylowym. Jest izomerem waniliny stosowanej jako dodatek do żywności czy składnik nut zapachowych w perfumach i kosmetykach. Jest skutecznym herbicydem, pestycydem i bakteriocydem [1].

Zainteresowanie zasadami Schiffa w ostatnim ćwierćwieczu stale rośnie ze względu na prostotę otrzymywania związków tej klasy oraz ich strukturalną różnorodność. Zasady Schiffa mają w swojej strukturze wiązanie iminowe, które jest potencjalnym miejscem koordynacji do jonu metalu. Związki iminowe z pierścieniem *o*-wanilinowym dodatkowo mogą koordynować metal centralny przez atom tlenu grupy hydroksylowej. Sprawia to, że pochodne *o*-waniliny w postaci zasad Schiffa stały się popularnymi ligandami w chemii koordynacyjnej.

W wyniku reakcji *o*-waniliny, 3-aminometylopirydyny z Cu(NO₃)₂ otrzymano dwurdzeniowy związek kompleksowy **1** (Rys. 1a), w którym oba centra metaliczne posiadają liczbę koordynacyjną 5. Produktem reakcji *o*-waniliny, 3-aminopirydyny z octanami miedzi(II) i cynku(II) jest czterordzeniowy związek koordynacyjny **2** (Rys. 1b). W niezależnej części komórki elementarnej związku **2** znajduje się po jednym jonie Cu²⁺ i Zn²⁺. Liczba koordynacyjna zarówno jonu Cu(II), jak i Zn(II) wynosi 4.

Oba związki krystalizują w układzie jednoskośnym (odpowiednio w grupie $P2_1/n$ oraz I2/a) z czterema cząsteczkami kompleksu w komórce elementarnej.



Rys. 1. Struktura molekularna: a. związku 1, b. związku 2. Jony azotanowe (zw. 1), cząsteczki metanolu (zw. 1 i 2) oraz wody (zw. 2) zostały usunięte dla przejrzystości rysunku.

Literatura

 J. Gao, Y. Guo, J. Wang, Z. Wang, X. Jin, C. Cheng, Y. Li, K. Li, Spectrochim. Acta, Part A, 78(4) (2011) 1278.

STRUKTURA ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH KOBALTU(II) ORAZ NIKLU(II) Z 4(5)-HYDROKSYETYLOIMIDAZOLEM

Piotr Maślewski, Anna Dołęga

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

Pierścień imidazolu pełniący rolę N-donorowego liganda jonów metali występuje powszechnie w różnorodnych układach biologicznych, jak np. centra aktywne enzymów. Właściwości chemiczne imidazoli pozwalają im na tworzenie bardzo stabilnych związków koordynacyjnych. 4(5)-hydroksyetyloimidazol, zwyczajowo zwany histaminolem, występuje w organizmach żywych i jest analogiem histaminy – zawiera grupe hydroksylową zamiast aminowej. Posiada on N- i O-donorowe miejsce koordynacyjne, czyniące go potencjalnym ligandem chelatującym, co dodatkowo zwiększa stabilność tworzonych związków kompleksowych. Pochodne imidazolu często stosowane są do otrzymywania prostych modeli koordynacyjnych naśladujących układy biologiczne [1-4].

Otrzymane zostały dwa związki koordynacyjne $[Ni(C_5H_8N_2O)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ oraz $[Co(C_5H_8N_2O)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$, w których atom metalu wiąże się z dwiema chelatującymi cząsteczkami histaminolu oraz dwiema cząsteczkami wody. Są to układy jednordzeniowe o LK=6, zawierające po dwa aniony azotanowe(V) spełniające rolę przeciwjonów dla dwudodatnich kompleksów. Niniejsza praca przedstawia porównanie struktur krystalograficznych obu otrzymanych związków.



Rys. 1. Struktury $[Ni(C_5H_8N_2O)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ oraz $[Co(C_5H_8N_2O)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$.

- [1] H. Siegel, A. Saha, N. Saha, P. Carloni, L.E. Kapinos, R. Griesser, J. Inorg. Biochem., 78 (2000) 129
- [2] J. Bergmark, G. Granerus, Scand. J. Clin. Lab. Invest. 34(4) (1974) 365
- [3] M. Bordiga, F. Travaglia, M. Locatelli, M. Arlorio, J. D. Coisson, J. Agric. Food Chem. 58 (2010) 10202
- [4] Z. Tarnok, I. Tarnok, Agents Actions 18 (1986) 34

COPPER(I) THIOCYANATE COMPLEXES WITH PYRIDINYL CARBOHYDRAZONE LIGANDS

Anna Kozakiewicz¹, S.K.Tizhoush², K. Gholivand², <u>Andrzej Wojtczak¹</u>

 ¹ Department of Crystallochemistry and Biocrystallography. Faculty of Chemistry UMK, Toruń.
² Department of Chemistry, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Copper(I) compounds have attracted a growing interest because of their high structural diversity [1], catalytic activity [2] and photophysical properties [3]. They are applied in different areas such as organic light-emitting diodes (OLEDs) [4], supramolecular assemblies, oxygen sensors and biological probes. Non-covalent interactions involving S...X (X = S, O, N and halogen) interactions have gained increased attention in medicinal chemistry. These interactions are important because they are responsible for biological activities of some organic sulfur compounds [5].



In this contribution, we report new structure of Cu(I) complexes and characteristics of the non-covalent interactions in complexes such as sulfur-sulfur and sulfur-oxygen interactions. The asymmetric unit of **1-4** contain of the [Cu(NCS)(L)PR₃] complex molecule. For these structures, the tetrahedral coordination sphere of Cu(I) is formed by isothiocyanate anion (N-donor), one PR₃, and pyridinyl carbohydrazone ligand *via* their N (pyridine) and N (imine) atoms. Analysis revealed the presence of intermolecular S...S interactions and intramolecular S...O significantly shorter than the sum of vdW radii, and involving the thiophene or thiocyanate S atoms. On the other hand, the close O...X or N...X contacts involving the not coordinated ring heteroatoms are scarse in the investigated series.

- [1] N. Aoyagi, Y. Shinha, A. Ikeda-Ohno, Y. Haga, K. Shimojo, N. R. Brooks, A. Izuoka, H. Naganawa, T. Kimura and K. Binnemans, *Cryst. Growth Des.*, **15** (2015) 1422.
- [2] P.J. Pérez and M.M. Díaz-Requejo, in Comprehensive Organometallic Chemistry III, ed. R.H. Crabtree, D.M.P. Mingos, Elsevier, New York, **2** (2007) 153.
- [3] C.S. Smith, C.W. Branham, B.J. Marquardt, K.R. Mann, J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 14079.
- [4] L. Kang, J. Chen, T. Teng, X.-L. Chen, R. Yu, C.-Z. Lu, Dalton Trans., 44 (2015) 11649.
- [5] R. Dua, S. Shrivastava, S. Sonwane, S. Srivastava, Adv. Biol. Res. 5 (2011) 120.

STRUKTURA KRYSTALICZNA JEDNO- I DWURDZENIOWEGO SILANOTIOLANU KOBALTU(II) Z PIPERYDYNĄ I PIPERAZYNĄ

Daria Kowalkowska, Katarzyna Kazimierczuk, Agnieszka Pladzyk

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

Ligandy tiolanowe cieszą się ogromnym zainteresowaniem m.in. ze względu na ich wykorzystanie w syntezie klastrów metalicznych, czy nanocząstek, w których pełnią rolę czynnika stabilizującego i mającego wpływ na ich wielkość [1].

Rozwój chemii bionieorganicznej, przypadający na lata 70-te XX wieku sprawił, że tiole stały się kluczowym elementem modeli strukturalnych i funkcjonalnych centrów aktywnych enzymów białkowych, takich jak nitrogeneza, czy hydrogenaza, pełniąc rolę analogu cysteiny obecnej w natywnych formach tych enzymów [2].

Naszym celem była synteza heteroleptycznych silanotiolanów kobaltu(II), w których rolę liganda S-donorowego pełniła reszta tri-tert-butoksysilanotiolanowa (tBuO)3SiS⁻. Dzięki obecności grup tert-butylowych, reszta ta wnosi duża zawade steryczną, powalającą na otrzymanie względnie stabilnych kompleksów metali zarówno jedno- jak i wielordzeniowych [3-7]. Zastosowanie dwurdzeniowego amoniakalnego kompleksu Co(II) $[Co{\mu-SSi(OtBu)_3}{SSi(OtBu)_3}(NH_3)]_2$ [8] w reakcjach piperydyną i piperazyną jako ligandami N-donorowymi umożliwił otrzymanie dwóch nowych związków Co(II) o różnej liczbie centrów metalicznych. W reakcji z piperydyną otrzymano niebieskie kryształy jednordzeniowego zwiazku wzorze 0 $[Co{SSi(OtBu)_3}_2(C_5H_{11}N)_2]$ (1) (Rys. 1), natomiast z piperazyną, również w postaci niebieskich kryształów, otrzymano dwurdzeniowy kompleks wzorze 0 $[Co_2{SSi(OtBu)_3}_4(\mu - C_4H_{10}N_2)(NH_3)_2 \cdot 2CH_3CN]$ (2) (Rys. 2).



Rys. 1. Struktura cząsteczkowa [Co{SSi(OtBu)₃}₂(C₅H₁₁N)₂] (1). Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Numeracja tylko dla części niezależnej. Wiązania wodorowe przedstawione w postaci linii przerywanej. Elipsoidy drgań termicznych 30%.



Rys. 2. Struktura cząsteczkowa [Co₂{SSi(OtBu)₃}₄(μ-C₄H₁₀N₂)(NH₃)₂·2CH₃CN] (**2**). Numeracja tylko dla części niezależnej. Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe. Wiązania wodorowe przedstawione w postaci linii przerywanej. Elipsoidy drgań termicznych 30%.

Związek (1) krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej *I2/a* o parametrach komórki elementarnej a=33,4655(11), b=10,0373(2) i c=27,9756(8) Å oraz α =90, β =107,496(3) i γ =90°, natomiast związek (2) krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1, a parametry komórki elementarnej wynoszą a=10,4910, b=14,8834(10) i c=15,4659(10) Å oraz α =115,059(5), β =90,642(5) i γ =94,524(6)°. W strukturę tego związku dodatkowo wbudowują się dwie cząsteczki acetonitrylu. W obu związkach jony Co(II) przyjmują geometrię tetraedryczną i są koordynowane przez dwie reszty silanotiolanowe oraz przez dwie cząsteczki liganda N-donorowego (piperydyna w związku (1) oraz piperazyna i cząsteczki amoniaku w związku (2)). W rezultacie na atomach Co(II) tworzą się rdzenie koordynacyjne o wzorze CoN₂S₂. Piperazyna, dzięki temu, że posiada dwa atomy donorowe, pełni rolę liganda mostkowego, przez co atomy Co(II) oddalone są względem siebie o 6,041 Å. Dodatkowo, dwurdzeniowy kompleks (2) jest związkiem centrosymetrycznym, z centrum inwersji znajdującym się w środku pierścienia piperazyny.

Struktury obu związków stabilizowane są wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi typu $N_{piperydyna}$ -H···O_{silanotiol} (D···A 3,0407(14) Å) (1) oraz $N_{piperazyna}$ -H···O_{silanotiol} (D···A 2,941(5) Å) oraz $N_{amoniak}$ -H···O_{silanotiol} (D···A 3,007(6) Å) (2).

- [1] G. Wang, R. Guo, G. Kalyuzhny, J.P. Choi, R.W. Murray, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 20282.
- [2] L.F. Szczepura, K.A. Ketcham, B.A. Ooro, J.A. Edwards, J.N. Templeton, D.L. Cedeno, A.J. Jircitano, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 7271.
- [3] P. Maślewski, K. Kazimierczuk, Z. Hnatejko, A. Dołęga, Inorg. Chim. Acta. 459 (2017) 22.
- [4] A. Pladzyk, K. Baranowska, J Mol. Struct. 1058 (2014) 252.
- [5] A. Pladzyk, Z. Hnatejko, K. Baranowska, Polyhedron 79 (2014) 116.
- [6] A. Pladzyk, Ł. Ponikiewski, A. Dołęga, K. Słowy, A. Sokołowska, K. Dziubińska, Z. Hnatejko, *Chemistry - An Asian Journal* 10 (2015) 2388.
- [7] A. Pladzyk, Ł. Ponikiewski, Y. Lan, A. K. Powell, Inorg. Chem. Comm. 20 (2012) 66.
- [8] B. Becker, A. Zalewska, A. Konitz, W. Wojnowski, Z Anorg. Allg. Chem. 627 (2001) 271.

COPPER MOLECULAR WIRES FORMED OUT OF BENZOYLTHIOUREA COMPLEXES

Damian Rosiak, Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki

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

Linearly arranged metal atoms embedded in a discrete molecules have been fascinating scientists across various disciplines for decades; this is attributed to their potential use in microelectronic devices on a submicroscopic scale. The development of coordination compounds based on linearly arranged metal atoms that potentially serve as conducting wires in molecular microelectronics has made tremendous progress over the recent years [1,2]. Au^I...Au^I aurophilic interactions, which generally originate from relativistic and correlation effects, are comparably strong as hydrogen bonds [3]. Because of the decrease of relativistic effects with a decreasing nuclear charge, Ag^I...Ag^I argentophilic bonding is less pronounced and Cu^I...Cu^I cuprophilic interactions are considered to be very weak or not significant at all [4]. Except for rare examples of the unsupported Cu^I...Cu^I contacts, [5–7] multinuclear Cu^I complexes exhibiting cuprophilic interactions usually require a suitable ligand framework to incorporate the cuprous ions in close proximity to each other [8].

In the poster, we will describe the synthesis and characterization of rare, linearly arranged complexes with copper atom chains, derived from CuCl and benzoylthioureas.



Fig. 1. Schematic comparison of an electrical cable to the crystal of the one of the synthesized complexes.

References

- [1] J. F. Berry in Multiple Bonds Between Metal Atoms (Eds.: F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton), Springer, Heidelberg, (2005), pp. 669–706.
- [2] V. P. Georgiev, P. J. Mohan, D. DeBrincat, J. E. McGrady, Coord. Chem. Rev. 257, (2013) 290 298.
- [3] P. Pyykkç, Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 4412 4456; Angew. Chem. 116, (2004) 4512 4557.
- [4] S. Dinda, A. G. Samuelson, Chem. Eur. J. 18, (2012) 3032 3042.
- [5] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, Inorg. Chem. 43, (2004) 5168 5172.
- [6] S.-L. Zheng, M. Messerschmidt, P. Coppens, Angew. Chem. Int. Ed. 44, (2005) 4614 4617.
- [7] G. M. Chiarella, D. Y. Melgarejo, A. Rozanski, P. Hempte, L. M. Plrez, C. Reber, J. P. Fackler, Jr., *Chem. Commun.* 46, (2010) 136–138.
- [8] M. Stollenz, J. E. Raymond, L. M. Pérez, J. Wiederkehr, N. Bhuvanesh, Chem. Eur. J. 22, (2016) 2396–2405

AMU-2 NOWY POROWATY POLIMER KOORDYNACYJNY

Szymon Sobczak

Zakład Chemii Materiałów Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań, szymon.sobczak@amu.edu.pl

Sieci metalo-organiczne (MOF, znane również jako porowate polimery koordynacyjne, PCP) [1] przyciągają znaczną uwagę chemików i inżynierów. Te zaawansowane materiały funkcjonalne szybko znalazły wiele zastosowań m.in.: w dostarczaniu leków [2], katalizie [3] oraz jako sensory [4]. Duża objętość luk oraz możliwość ich modyfikowania, stawia je jako pretendentów do magazynowania paliw gazowych (H₂, CH₄) oraz selektywnego wychwytywania CO₂ czy substancji toksycznych [5]. Nowe struktury MOFów projektowane są zazwyczaj poprzez zastosowanie organicznych ligandów o rozbudowanych kształtach i posiadających różne grupy funkcjonalne [6]. W poszukiwaniu nowych typów materiałów porowatych, zbadaliśmy możliwe modyfikacje znanych motywów strukturalnych prowadzących do powstania koordynacyjnych sieci dwuwymiarowych połączonych w trzecim kierunku wiązaniami wodorowymi [7]. Takie materiały mogą posiadać nowe właściwości "elastyczne", związane ze znaczną elastycznością oddziaływań wodorowych.

Badania dotyczące właściwości oraz zachowania w warunkach ekstremalnych poddany został nowy porowaty polimer koordynacyjny [Ni(bipy)(hip)(H₂O)₂]_n, nazwany AMU-2 (gdzie AMU jest skrótem od Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza). Związek ten zbudowany jest z zasadowej 4,4'-bipirydyny (bipy), kwasowego kwasu 5-hydroksyizoftalowego (hip) oraz dwóch cząsteczek wody koordynujących kationy Ni²⁺ w 2-wymiarową kraciastą strukturze (Rys.1).





- [1] Kitagawa, S. Chemical Society Reviews, 43 (2014) 5415-5418.
- [2] Sun, C. Y., et. al. Advanced Materials, 23 (2011) 5629-5632.
- [3] Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T., Hupp, J. T. Chemical Society Reviews 38 (2009) 1450-1459
- [4] Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., Hupp, J. T. Chemical reviews 112 (2011) 1105-1125.
- [5] Lu, G., Hupp, J. T. Journal of the American Chemical Society 132 (2010) 7832-7833.
- [6] Zhao, D., Timmons, D. J., Yuan, D., Zhou, H. C. Accounts of chemical research 44 (2010) 123-133.
- [7] Wang, C., Zhang, T. Lin, W. Chemical Reviews, **112** (2012) 1084–1104.

CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF DI-2,4'-BIPYRIDINIUM DICHLORO-HEXAAQUA-NEODYMIUM(III) TRICHLORIDE DIHYDRATE

Lesław Sieroń, Agnieszka Czylkowska, Anita Raducka

Institute of General and Ecological Chemistry, Department of Chemistry, Lodz University of Technology, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland

The crystal structure of the title compound of general formula $[NdCl_2(H_2O)_6]^+ \cdot 2C_{10}H_9N^+ \cdot 3Cl^- \cdot 2H_2O$, has been synthesized, crystallized and characterized by single-crystal X-ray diffraction. The neodymium atom is eightcoordinated by two chloride ions and six water molecules. There are lonesome three chloride cations, two lattice water molecules and two 2,4'-bipyridinium anions. The coordination geometry around the neodumium(III) metal ion can be described as distorted trigonal dodecahedron. The crystal structure is made up of alternating layers of complex Nd^{III} ions with uncoordinated water molecules and 2,4'-bipyridinium anions parallel to the (001) plane (Fig. 1). In the crystal packing, molecules form a threedimensional network structure linked by multiple O-H···O, O-H···N, N-H···Cl and O-H…Cl hydrogen bonds.

A hydrogen-bonging geometry and a comparison with the other known 8– coordinated compounds containing $[NdCl_2(H_2O)_6]^+$ ions will be discussed [1,2].



Fig. 1. Molecular packing of the title compound, viewed along b axis.

References

- [1] W.Urland, U.Schwanitz-Schuller, Angew. Chem., Int.Ed. 22 (1983), 1009.
- [2] R.D.Rogers, Inorg. Chim. Acta 149 (1988), 307.

NEW LEAD(II)-THIOSEMICARBAZONE COORDINATION COMPOUNDS ASSEMBLED BY COVALENT AND TETREL BONDS

Agnieszka Danielewicz, Marcin Świątkowski, Agata Trzęsowska - Kruszyńska

Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology; Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Lead(II) coordination compounds have been studied actively during the last few decades. The reason for constant interest of these compounds lies in their significant structural diversity and multiple applications. Lead(II) exhibits variable coordination numbers (2-12). Properties of Pb(II) are determined by the 6s lone pair of electrons. The stereochemically active lone pair of electrons usually dictates hemidirected coordination geometry, which is characterized by distinct gap around the central atom. Otherwise, if the 6s electrons of Pb(II) are stereochemically inactive, mentioned gap disappears and ligands can be arranged symmetrically inside inner coordination sphere. Such systems are called holodirected [1,2,3]. Lead(II) has tendency to create secondary interactions, what in consequence leads to complete the inner coordination sphere. These tetrel bonds are very important in the supramolecular chemistry of lead(II) [4,5].

The biggest disadvantage of lead is its harmful influence on human organism. It interacts with many proteins, enzymes, RNA and DNA, what may lead to diseases such as anemia, neuropathy and hypertension. The molecular mechanism of toxic actions of lead is still poorly known. Some studies suggested that lead toxicity is associated with interactions of Pb(II) with proteins containing thiol-rich structural zinc-binding sites. Zinc substitution by lead in such proteins has severe implications on their activity because it disrupts the tetrahedral coordination at the metal site resulting in an incorrect protein folding and disruption of the transcription developmental processes [6].

Thiosemicarbazones were used as model ligands possessing S donor atoms for the preparation of lead(II) coordination compounds (mimicking the thiolate rich enzymes) to understand the lead binding modes, what is crucial for the designing of selective chelating agents. These ligands are interesting due to the fact that they have ability to coordinate *via* sulfur and nitrogen atoms, high capacity to occurrence in crystalline form, analytical application as selective metal ion sensors. They are also easy to modify and have a wide range of important biological properties such as antitumor, antibacterial, antifungal, antiviral, antimalarial and specially anti-HIV activity [7,8].

The aim of this study was to obtain lead(II) coordination compounds with thiosemicarbazone ligands in the solid state. New compounds were synthesized and characterized. The structures were determined using X-ray diffraction on single crystal. FT-IR and UV-VIS spectroscopy studies were also carried out.

^[1] J.Shi, J-W. Ye, T-Y. Song, D-J. Zhang, K-R. Ma, J, Ha, J-N. Xu, P. Zhang , *Inorganic Chemistry Communications*, **10** (2007) 1534-1536.

A-51

- [2] A. A. Soudi, F. Marandi, A. Morsali, L-G. Zhu, *Inorganic Chemistry Communications*, 8 (2005) 773-776.
- [3] R.D. Davidovich, V. Stavila, D.V. Marinin, E.I. Voit, K.H. Whitmire, *Coordination Chemistry Reviews*, 253 (2009) 1316–1352.
- [4] M. Servati Gargari, V. Stilinović, A. Bauzá, A. Frontera, P. McArdle, D. Van Derveer, S. W. Ng, G. Mahmoudi, *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) 17951.
- [5] G. Mahmoudi, D. A. Safin, M. P. Mitoraj, M. Amini, M. Kubicki, T. Doert, F. Locherer, M. Fleck, *Inorg. Chem. Front.*, 4 (2017) 171.
- [6] E.S. Claudio, H.A. Godwin, J.S. Magyar, Progress in Inorganic Chemistry, 51 (2002) 76-124.
- [7] N. Parul, N. Subhangkar, M. Arun, *International Research Journal of Pharmacy*, 3(5) (2012) 350-363.
- [8] S. Singhal, S. Arora, S. Agarwal, R. Shartma, N. Singhal, *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, **2** (2013) 4661-4681.

STRUKTURA POLIMERYCZNEGO CYJANKOWEGO KOMPLEKSU RENU(I) I MIEDZI(I)

Monika K. Krawczyk^{1,2}, Rahman Bikas^{1,3}, Marta S. Krawczyk⁴, Tadeusz Lis¹

 ¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
²Instytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Wrocławski Pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław; ³Wydział Chemii, Uniwersytet w Zanjan, 45371-38791 Zanjan, Iran
⁴Wydział Farmaceutyczny z Oddz. Analityki Medycznej, Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu ul. Borowska 211A, 50-556 Wrocław

Odkryto, że w prostej, jednoetapowej reakcji $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2]$ z K $[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ mogą tworzyć się na drodze samoorganizacji cztero-, ośmioi dziesięciordzeniowe układy w zależności od stechiometrii i temperatury prowadzonych syntez [1]. Wyniki te stały się inspiracją do podjęcia badań produktów analogicznej reakcji $[\text{Re}(\text{CO})_2(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_2]$ z K $[\text{Cu}(\text{CN})_2]$. W rezultacie w jednym z etapów badań otrzymano jednowymiarowy heterometaliczny polimer koordynacyjny renu(I) i miedzi(I), który scharakteryzowano rentgenostrukturalnie (układ jednoskośny, typ grup przestrzennych $P2_1/c$, a = 10.980(3), b = 36.522(8), c = 9.447(2) Å, $\beta = 103.60(2)^\circ$, V = 3682,1(15) Å³, T = 80(2) K). W badanym związku można wyróżnić polimeryczny łańcuch rozciągający się wzdłuż osi *c*, zbudowany z atomów Cu(I) mostkowanych ligandami cyjankowymi oraz, połączone z nim poprzez ligandy CN⁻, fragmenty zawierające atomy Re(I), w których sześciokoordynacyjną sferę tworzą, oprócz ligandu cyjankowego, acetonitryl, terminalne ligandy karbonylkowe i fosfinowe.



Rysunek. Struktura polimeru koordynacyjnego; dla przejrzystości rysunku usunięto atomy wodoru.

Projekt finansowany z grantu Narodowego Centrum Nauki (Grant NCN UMO-2013/11/N/ST5/01375)

Literatura

[1] Monika K. Krawczyk, Rahman Bikas, Marta S. Krawczyk, Tadeusz Lis, *CrystEngComm* (2017) DOI: 10.1039/C7CE00646B

STRUKTURA SOLI SODOWEJ KWASU FENAMOWEGO

Marta S. Krawczyk, Irena Majerz

Wydział Farmaceutyczny z Oddz. Analityki Medycznej, Katedra i Zakład Chemii Analitycznej, Uniwersytet Medyczny we Wrocławiu, Borowska 211A, 50-556 Wrocław

Poszukując nowych form leków wykazujących szeroką aktywność farmakologiczną, niższą toksyczność i większą rozpuszczalność w porównaniu z dostępnymi preparatami, podejmowane są, m.in. próby otrzymania soli i kompleksów aktywnych substancji farmaceutycznych (API). W Katedrze Chemii Analitycznej Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu podjęto badania struktur soli kwasu fenamowego i jego pochodnych znanych jako substancje wchodzące w skład niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) o szerokim spektrum działania.

Zbadano, że sól sodowa kwasu fenamowego [2-(fenyloamino)benzoesowego], {Na(C₁₃H₁₀NO₂)(H₂O)₂}·H₂O krystalizuje w układzie jednoskośnym, w typie grup przestrzennych $P2_1/n$ tworząc strukturę polimeryczną (a = 6.059(3), b = 37.243(3), c = 6.577(3) Å, $\beta = 105.12(3)^{\circ}$, V = 1433.1(2) Å³, T = 100(2) K).



Rys. 1. Struktura soli sodowej kwasu fenamowego. Dla przejrzystości rysunku usunięto nieskoordynowane do metalu cząsteczki wody. (Kody symetrii: i = 1-x, -y, -z; ii = 1-x, -y, 1-z)

STRUKTURY FAZ WYSOKO- I NISKOSPINOWEJ POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH [Fe(ebtz)₂(RCN)₂](BF₄)₂ (R=-C₃H₅, -CH₂Cl)

<u>Marcin Kaźmierczak</u>¹, Joachim Kusz², Maria Książek², Miłosz Siczek¹, <u>Robert Bronisz</u>¹, Aleksandra Tołłoczko¹, Marek Weselski¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław ²Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice

Przemiana spinowa w związkach kompleksowych Fe(II) wiąże się nie tylko ze zmianą właściwości magnetycznych czy optycznych, lecz także ze zmianą długości wiązania Fe-N o około 0.2 Å [1]. Pociąga ona za sobą zmianę objętości cząsteczki związku kompleksowego, co staje się źródłem zaburzenia strukturalnego. Zaburzenie to wywiera wpływ na właściwości sąsiednich molekuł, ale także, poprzez sieć oddziaływań międzycząsteczkowych, rozprzestrzenia się na całą sieć krystaliczną. W wyniku tego przemiana spinowa nabiera charakteru kooperatywnego - może zachodzić w bardzo wąskim zakresie temperatur i może jej towarzyszyć efekt histerezy.

Jednowymiarowy polimer koordynacyjny [Fe(ebtz)₂(C₂H₅CN)₂](ClO₄)₂ (ebtz = 1,2-di(tetrazol-2-ylo)etan) [2] wykazuje bardzo ostrą przemianę spinową z histerezą o szerokości około 30K ($T_{1/2}^{\downarrow} \approx 112$ K, $T_{1/2}^{\uparrow} \approx 141$ K). W krysztale tym jednowymiarowe nitki tworzą supramolekularne warstwy, które są ułożone równolegle względem siebie. Cząsteczki propionitrylu są skoordynowane aksjalnie, a podstawniki etylowe są skierowane w obszar pomiędzy supramolekularnymi warstwami.

Charakterystyczną cechą tego układu jest nietypowa orientacja cząsteczki propionitrylu, albowiem w fazie wysokospinowej kąt Fe-N-C(propionitryl) przyjmuje wartość 149.1(3)° (250 K). Przemiana spinowa HS→LS wiaże się z reorientacją cząsteczki propionitrylu, to znaczy kąt Fe-N-C(propionitryl) wzrasta do 162.9(2)°. W cyklu grzania orientacja cząsteczki propionitrylu pozostaje niezmieniona, co przy jednoczesnym, nieznacznym wzroście odległości pomiędzy supramolekularnymi warstwami, sprzyja bardziej liniowej geometrii fragmentu Fe-N-C(propionitryl), a tym samvm stabilizuie forme niskospinowa kompleksu. Zachowanie to iest najprawdopodobniej źródłem występowania, prawie trzydziestostopniowej pętli histerezy.

W celu pełnego wyjaśnienia właściwości postanowiliśmy zbadać układy, w których cząsteczki propionitrylu, odgrywające jak się wydaje kluczową rolę, zostają zamienione molekułami innych nitryli. Syntezy przeprowadzone pomiędzy ebtz a solą Fe(II) w obecności cyjanku allilu lub chloroacetonitrylu doprowadziły do powstania krystalicznych produktów. Kompleks [Fe(ebtz)₂(C₃H₅CN)₂](BF₄)₂ krystalizuje w postaci bezbarwnych kryształów. Dla odmiany kryształy [Fe(ebtz)₂(ClCH₂CN)₂](BF₄)₂ są fiołkowe, co wskazuje, że układ ten w temperaturze pokojowej jest w stanie równowagi spinowej. Na posterze zostaną przedstawione struktury krystaliczne faz wysoko- i niskospinowej obu kompleksów.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę jako projekt badawczy Nr DEC-2014/15/B/ST5/04771.

Literatura

[1] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994) 2024.

[2] A. Białońska, R. Bronisz, Inorg. Chem. 51 (2012) 12630.

UNIKALNY DZIEWIĘCIORDZENIOWY KLASTER Zn(II) OPARTY NA KWASIE DICYKLOHEKSYLOAMINOMETANO-1,1-DIFOSFONOWYM

Tomasz Rojek¹, Tadeusz Lis², Ewa Matczak-Jon¹

 ¹Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław; tomasz.rojek@pwr.edu.pl
²Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Związki koordynacyjne oparte na ligandach fosfonowych stanowią istotny obiekt zainteresowania chemii supramolekularnej ze względu na możliwość tworzenia układów o bardzo zróżnicowanych architekturach, a tym samym wykazujących potencjalnie szerokie zastosowania m.in. jako sensory molekularne, katalizatory, wymieniacze jonowe, magnesy molekularne i inne [1].

Jednymi z najczęściej wykorzystywanych ligandów fosfonowych w syntezie związków koordynacyjnych są kwasy bisfosfonowe, które ze względu na obecność w ich strukturze licznych atomów donorowych mogą z jonami metali tworzyć 0D jednostki izolowane, 1D łańcuchowe polimery koordynacyjne, dwuwymiarowe warstwy jak również sieci koordynacyjne 3D [2, 3]. Wśród nich szczególnym zainteresowaniem cieszą się homo- a także heterometaliczne polirdzeniowe klastery charakteryzujące się nie tylko bardzo skomplikowanymi i fascynującymi architekturami, ale także wykazujące interesujące właściwości magnetyczne [4].

Niniejsza prezentacja ma na celu przedstawienie struktury krystalicznej dziewięciordzeniowego homometalicznego klasteru kwasu dicykloheksyloaminometylenobisfosfonowego (H₄L) z jonami Zn(II). Cechą charakterystyczną, i niewątpliwie wyróżniającą otrzymany klaster spośród dotąd znanych struktur tego typu [5] jest rzadko spotykana obecność, sześcio-, pięcio-i czterokoordynacyjnych jonów Zn(II), których ułożenie wskazuje na kierunek wzrastania klasteru.



 H_4L

Rys. 1. Kwas dicykloheksyloaminometano-1,1-difosfonowy

- [1] S.-S. Bao, L.-M. Zheng, Coord. Chem. Rev., 319 (2016) 63.
- [2] E. Matczak-Jon, V. Videnova-Adrabinska, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 2458.
- [3] T. Rojek, W. Goldeman, K. Ślepokura, M. Duczmal, A. Wojciechowska, E. Matczak-Jon, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 6900.
- [4] X. Tang, W. Ye, J. Hua, M. Chen, H. Cheng, Y. Ma, R. Yuan, Inorg. Chim. Acta., 453 (2016) 142.
- [5] J. Goura, V. Chandrasekhar, Chem. Rev., 115 (2015) 6854.

CRYSTAL STRUCTURE OF Eu^{III} AND Tb^{III} COMPLEXES WITH N-(DIPHENYLPHOSPHORYL)PYRAZINE-2-CARBOXAMIDE

Yen H. Pham^{1,2}, Victor A. Trush³, Vladimir M. Amirkhanov³, Paula Gawryszewska¹

 ¹Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, 14 F. Joliot-Curie Str., 50-383 Wroclaw, Poland
²Faculty of Natural Sciences, Saigon University, 273 An Duong Vuong Str., District 5, Ho Chi Minh City, Vietnam
³Department of Chemistry, National Taras Shevchenko University of Kyiv, Volodymyrska str. 64, Kyiv 01601, Ukraine

The keen interest in the luminescence properties of lanthanide compounds results from their various potential applications. In particular, extensive research on Eu^{III} and Tb^{III} complexes with long luminescence lifetimes has focused on their use as labels and biological probes or as luminophores for electroluminescent devices such LEDs. The lanthanide complexes, which exhibit both efficient ligand-to-metal energy transfer and strong metal-centered emission, are worth investigation from the perspective of the creation of more effective energy converters.

Designing new compounds with functional optical properties different types of europium and terbium complexes with N-(diphenylphosphoryl)pyrazine-2-carboxamide (HL): [Na₂EuL₄(OTf)DMF], [Eu₂L₆], [Eu₂L₂(Ph₂POO)₄(CH₃OH)₂], [Eu₄L₄(C₆H₅COO)₆(OH)₂] and [Tb₂L₅(DMF)] were obtained and investigated. Influence of the preparation procedure of the complexes on structure of the single crystals was shown. This work describes the syntheses and crystal structures of the entitled ligand and complexes.





Fig. 1. N-(diphenylphosphoryl)pyrazine-2-carboxamide (**HL**, *left*) and the anionic form \mathbf{L}^- (*right*).

Fig. 2. Diphenylphosphinic acid (Ph₂POOH)

1,4-DI(1-ALKILO-1,2,3-TRIAZOL-5-YLO)BUTANY JAKO PREKURSORY JEDNO-, DWU I TRÓJWYMIAROWYCH POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH Fe(II)

<u>Joachim Kusz</u>¹, Marek Weselski², Maria Książek¹, Agnieszka Dreczko², Dominika Rokosz², Robert Bronisz²

¹Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 – 007 Katowice ²Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot – Curie 14, 50 – 383 Wrocław

 $1,\omega$ -di(azolylo)alkany (gdzie azolyl = 1,2,3-triazol-1-yl, tetrazol-1-yl, tetrazol-2yl) są grupą ligandów mostkujących wykorzystywanych do syntezy polimerycznych układów spin crossover Fe(II) [1]. Ich cechą charakterystyczną jest bidentna koordynacja poprzez egzodentne atomy azotu pierścieni azolowych. W zdecydowanej większości wypadków ligandy te tworzą kompleksy, w których jony Fe(II) otoczone są sześcioma pierścieniami azolowymi. Przemianie spinowej mogą towarzyszyć zmiany strukturalne takie jak przemiany konformacyjne łączników alkilowych cząsteczek ligandów mostkujących czy też przesuwanie się polimerycznych warstw względem siebie.

Nasze badania wykazały, że ligandy zawierające 2-podstawione tetrazole mogą tworzyć, obok kompleksów homoleptycznych, także układy heteroleptyczne, w których pierwszą sferę koordynacyjną tworzą cztery pierścienie azolowe oraz dwie aksjalnie skoordynowane cząsteczki nitryli. Ta grupa kompleksów wykazuje termicznie indukowaną przemianę spinową. Ponadto stwierdzono, że obecność skoordynowanej cząsteczki nitrylu także może być źródłem przemian strukturalnych.

W jednowymiarowym (1D) polimerze koordynacyjnym [Fe(ebtz)₂(C₂H₅CN)₂](ClO₄)₂ przemianie spinowej towarzyszy reorientacja cząsteczki propionitrylu względem oktaedru koordynacyjnego [2]. W przypadku kompleksu [Fe(hbtz)₂(C₃H₅CN)₂](ClO₄)₂ geometria fragmentu Fe-N-C(cyjanek allilu) nie ulega zmianie, natomiast przemianie spinowej towarzyszą zmiany konformacji cząsteczki cyjanku allilu [3]. Zastosowanie bis(1,2,3-triazoli) pozwoliło dotychczas na otrzymanie tylko jednego układu, w którym pierwszą sferę koordynacyjną tworzą, obok pierścieni 1,2,3-triazolu, cząsteczki nitrylu [4].

W celu zwiększenia tendencji do tworzenia kompleksów heteroleptycznych przez ligandy zawierające 1,2,3-triazole, podjęliśmy próbę wprowadzenia do pierścienia drugiego podstawnika zwiększającego zatłoczenie przestrzenne w najbliższym otoczeniu Fe(II), a w efekcie skłonność do zajmowania pozycji aksjalnych przez mniejsze cząsteczki nitryli. Weryfikację powyższej koncepcji przeprowadziliśmy syntezując 1,4-di(1-alkilo-1,2,3-triazol-5-ylo)butany (alkil = metyl (L1), etyl (L2), propyl (L3)), w których pierścienie 1,2,3-triazolu spięte są łącznikiem butylenowym pierścieni triazolowych. atomy wegla C5 Badania właściwości poprzez koordynacyjnych nowych ligandów zbadaliśmy w reakcji z nadchloranem żelaza(II) w obecności acetonitrylu jako rozpuszczalnika koordynującego. Okazało się, że powstają dwa rodzaje kompleksów: homo- i heteroleptyczne. Zastosowanie liganda L1 prowadzi w powyższych warunkach do powstawania wyłacznie jednego produktu dwuwymiarowej (2D) sieci koordynacyjnej [Fe(L1)3](ClO4)2·2CH3CN, w której sześć pierścieni azolowych tworzy pierwszą sferę koordynacyjną. Co ciekawe wymiana podstawnika metylowego na etylowy prowadzi do powstania trzech produktów. Dwa kompleksy o takim samym składzie [Fe(L2)₃](ClO₄)₂·2CH₃CN krystalizują jako trójwymiarowe (3D) sieci koordynacyjne o topologii typu α -Po, lecz tylko jeden z nich wykazuje termicznie indukowana przemianę spinową. Stwierdzono, że w warunkach prowadzenia syntezy powstaje, także heteroleptyczny, układ dwuwymiarowy (2D) [Fe(L2)₂(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·CH₃CN wykazujący zjawisko spin crossover. W przypadku liganda L3 wyizolowano dwa produkty: polimer koordynacyjny o sieci 3D [Fe(L3)₃](ClO₄)₂·2CH₃CN, w której jony żelaza(II) posiadają jednorodne otoczenie złożone Z pierścieni triazolowych oraz 2D polimer koordynacyjny $[Fe(L3)(CH_3CN)_4](ClO_4)_2 \cdot 2CH_3CN$, w którym pierwszą sferę koordynacyjną tworzą tylko dwa pierścienie 1,2,3-triazolu i aż cztery cząsteczki acetonitrylu. Pierwszy z układów wykazuje zdolność do zmiany stanu spinowego, podczas gdy drugi pozostaje w stanie wysokospinowym w całym zakresie temperatur. Na posterze przedstawiono badania strukturalne powyższych związków.

Praca sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki Grant No. DEC-2014/15/B/ST5/04771.

- [1] A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (1994) 2024; P. Gütlich, H. A. Goodwin, Spin Crossover in Transition Metal Compounds, Springer, 2004.
- [2] A. Białońska, R. Bronisz, *Inorg. Chem.* **51** (2012) 12630.
- [3] M. Książek, J. Kusz, A. Białońska, R. Bronisz, M. Weselski, Dalton Trans. 44 (2015) 18563.
- [4] A. Białońska, R. Bronisz, Ł. Baranowski, Eur. J. Inorg. Chem. (2013) 720.

INDUKOWANE TERMICZNIE PRZEMIANY SPINOWE W DWUWYMIAROWEJ SIECI KOORDYNACYJNEJ Fe(II)

<u>Joachim Kusz</u>¹, Marek Weselski², Maria Książek¹, Dominika Rokosz², Agnieszka Dreczko², Robert Bronisz²

¹Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. Uniwersytecka 4, 40 – 007 Katowice ²Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot – Curie 14, 50 – 383 Wrocław

1-podstawione 1,2,3-triazole oraz 1- i 2-podstawione tetrazole tworzą z Fe(II) kompleksy wykazujące zjawisko spin crossover [1]. Ligandy te koordynują monodentnie, odpowiednio poprzez atomy N3 lub N4. Taki sposób koordynacji sprawia, że znajdują one zastosowanie jako grupy donorowe do konstruowania bii tridentnych ligandów mostkujących, odpowiednich do syntezy polimerycznych układów spin crossover.

Nasze badania z zastosowaniem 1, ω -di(1,2,3-triazol-1-ylo)alkanów wykazały, że przemianie spinowej mogą towarzyszyć różnego typu przemiany strukturalne. Zastosowanie liganda zawierającego łącznik pentylenowy prowadzi do powstania trójwymiarowej (3D) sieci koordynacyjnej [Fe(qbtr)₃](ClO₄)₂ (qbtr = 1,5-di(1,2,3-triazol-1-ylo)pentan) [2]. W stanie wysokospinowym (HS) wszystkie cząsteczki liganda mostkującego są nieuporządkowane. Obniżenie temperatury lub zmiana stanu spinowego powodują zmiany konformacyjne prowadzące do całkowitego zaniku nieuporządkowania cząsteczek qbtr w stanie niskospinowym (LS). Przemianom tym towarzyszy sekwencja krystalograficznych przemian fazowych P-1(HS,HS) \rightarrow P-1(HS, LS).

Inny rodzaj przemian strukturalnych występuje w dwuwymiarowym (2D) polimerze koordynacyjnym [Fe(bbtr)₃](ClO₄)₂, w którym rolę liganda mostkującego pełni 1,4-di(1,2,3-triazol-1-ylo)butan) (bbtr) [3]. Przemiana spinowa w tym układzie jest bardzo ostra i towarzyszy jej pętla histerezy o szerokości około 8K. Badania kompleksu Fe(II) wykazały, że przemiana spinowa jest poprzedzona występowaniem krystalograficznej przemiany fazowej P-3→P-1. Porównanie struktury faz wysoko- i niskospinowej wykazało że, w układzie [Fe(bbtr)₃](ClO₄)₂ przemianie HS→LS towarzyszy wzajemne przesuwanie się polimerycznych warstw, przy czym w odróżnieniu od kompleksu [Fe(qbtr)₃](ClO₄)₂ nie obserwuje się zmian konformacji Wymiana ligandów mostkujących. anionu nadchloranowego na anion tetrafluoroboranowy prowadzi do powstania układu izostrukturalnego, który nie wykazuje termicznie indukowanej przemiany spinowej. Związek ten posiada jednak inne interesujące właściwości, ponieważ przełączanie stanu spinowego za pomocą światła prowadzi do tworzenia się faz wysoko- bądź niskospinowej wykazujących w temperaturze poniżej 65K nieograniczony czas życia [4].

Dalsze badania przeprowadzono wykorzystując zmodyfikowany układ ligandowy. Okazało się, że zastosowanie 1,4-di(5-etylo-1,2,3-triazol-1-ylo)butanu (ebbtr) jako liganda mostkującego także prowadzi do powstania dwuwymiarowego polimeru koordynacyjnego [Fe(ebbtr)₃(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·4CH₃CN. Jednakże obecność w pierwszej sferze koordynacyjnej cząsteczek acetonitrylu powoduje zmianę struktury zarówno polimerycznej warstwy, jak i przestrzeni pomiędzy polimerycznymi

podjednostkami. Ponadto związek ten wykazuje unikatową zdolność do tworzenia dwóch termodynamicznie stabilnych faz niskospinowych, których osiągnięcie można przeprowadzić w sposób kontrolowany, np. sterując szybkością zmiany temperatury. Stwierdzono ponadto, że możliwa jest także wzajemna konwersja jednej fazy niskospinowej w drugą poprzez kontrolę szybkości skanu temperaturowego. Konsekwencją tych niezwykłych właściwości jest zdolność do podwójnej przemiany spinowej wyrażającej się sekwencją procesów HS→LS1→HS→LS2→HS. Przemianom tym towarzyszą zmiany strukturalne obejmujące reorientacje skoordynowanych cząsteczek acetonitrylu, relokację nieskoordynowanych cząsteczek acetonitrylu oraz wzajemne przesuwanie się polimerycznych warstw. Na posterze przedstawiono badania strukturalne powyższego przejścia spinowego.

Praca sfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki Grant No. DEC-2014/15/B/ST5/04771.

- [1] M. A. Halcrow, Spin-Crossover Materials: Properties and Applications, Wiley, 2013.
- [2] A. Białońska, R. Bronisz, J. Kusz, M. Weselski, M. Zubko, Eur. J. Inorg. Chem. (2013) 875.
- [3] R. Bronisz, Inorg. Chem. 44 (2005) 4463; J. Kusz, R. Bronisz, M. Zubko, G. Bednarek, Chem. Eur. J., 17 (2011) 6807.
- [4] P. Chakraborty, R. Bronisz, C. Besnard, L. Guénée, P. Pattison, Andreas Hauser, J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 4049.

ORGANICZNO-NIEORGANICZNE STRUKTURY WARSTWOWE: SOLE HYBRYDOWE UKŁADÓW CHLOREK OŁOWIU(II) – PIPERYDYNA ORAZ JEJ POCHODNE

Paweł Socha, Łukasz Dobrzycki, Michał Cyrański

Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Krystalicznej im. Jana Czochralskiego, Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa, psocha@chem.uw.edu.pl

Sole hybrydowe to układy organiczno-nieorganiczne tworzone przez halogenowe kompleksy metali i kationy amin. Materiały tego typu są interesującą klasą związków, gdzie architektura nieorganicznych anionów ma istotny wpływ na właściwości fizykochemiczne kryształów. Literatura opisuje, że tego rodzaju układy mogą być półprzewodnikami [1], posiadać ciekawe właściwości optyczne [1] lub magnetyczne [2]. Prowadzone są badania by wykorzystywać sole hybrydowe np. w ogniwach słonecznych [3]. Zmiana rodzaju metalu, anionu fluorowca lub rodzaju/wielkości kationu amoniowego może powodować powstawanie rozmaitych struktur anionów np. spolimeryzowanych łańcuchów (architektura 1D) [4], warstw (2D) [5], czy układów trójwymiarowych (3D) [6]. Możliwe jest także powstanie kryształów zawierających jedynie izolowane aniony kompleksowe [5]. Kluczowym pytaniem jest, jak zmiana kształtu kationu organicznego wpływa na strukturę krystaliczną tworzonych soli.

Podczas tego projektu zostały przeprowadzone badania dla układu chlorek ołowiu – amina. Jako związek organiczny do krystalizacji została wybrana piperydyna – heterocykliczna amina drugorzędowa oraz jej pochodne. Pierścień alifatyczny tej cząsteczki może być w łatwy sposób modyfikowany, na przykład przez dodanie grupy metylowej jako podstawnika. Taka zmiana rozmiaru związku będzie przekładać się na ułożenie kationów organicznych w sieci krystalicznej wpływając na architekturę molekularną soli hybrydowych. W trakcie badań uzyskano cztery nieznane struktury chlorowodorków pochodnych piperydyny, a także trzy

nowe kryształy układów organicznonieorganicznych amina - chlorek ołowiu (II). Udało sie uzyskać sole hybrydowe dla 3-metylopiperydyny piperydyny, 4i metylopiperydyny. Struktury zostały określone za pomocą metody dyfrakcji rentgenowskiej na monokrysztale. Wszystkie otrzymane w trakcie badań kryształy soli hybrydowych zawieraja spolimeryzowane aniony chlorku ołowiu tworzące warstwy (wykazują architekturę 2D).

Rysunek 1 – struktura 2D układu piperydyna – chlorek ołowiu(II) zawierająca spolimeryzowane i pofałdowane warstwy kompleksowych anionów



References

- [1] C. C. Stoumpos M. G. Kanatzidis, Acc. Chem. Res., 2015, 48, 2791–2802.
- [2] A. K. Vishwakarma, R. Kumari, P. S. Ghalsasi , N. Arulsamy, J. Mol. Struct., 2017, 1141, 93e98.
- [3] J. Bouclé, N. Herlin-Boime Synthetic Metals, 2016, 222, 3–16.
- [4] F. Coleman, Guo Feng, R. W. Murphy, P. Nockemann, K. R. Seddon, M. Swadzba-Kwasny, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 5025-5035.
- [5] L. Dobrzycki, K. Wozniak, CrystEngComm, 2008, 10, 577-589.
- [6] L. Chi, I. Swainson, L. Cranswick, J. Her, P. Stephens, O.Knop J.Solid State Chem., 2005, 178, 1376–1385.

BADANIA PRZEMIAN FOTOCHEMICZNYCH W CIELE STAŁYM NA PRZYKŁADZIE REAKCJI IZOMERYZACJI W KRYSZTAŁACH PÓŁSANDWICZOWYCH KOMPLEKSÓW NIKLU(II) Z N-HETEROCYKLICZNYMI KARBENAMI

Sylwia E. Kutyła, Katarzyna N. Jarzembska, Radosław Kamiński

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

Badanie zmian strukturalnych zachodzących w wyniku oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią od bardzo dawna budzi zainteresowanie naukowców. Poszukiwanie nowych funkcjonalnych materiałów o pożądanych właściwościach jest szczególnie ważne w kontekście projektowania przełączalnych układów optoelektronicznych. Nie ulega wątpliwości, że materiały takie powinny ulegać fotoreakcji/fotoprzełączaniu z jak najwyższą wydajnością (~100%), oraz być całkowicie odwracalne w warunkach zbliżonych do warunków "pokojowych" (ok. 25°C). Obserwowanie zmian zachodzących w krysztale pod wpływem światła z rozdzielczością atomową możliwe jest dzięki zastosowaniu zaprojektowanej przez nas przystawki laserowej, pozwalającej na badania fokokrystalograficzne *in situ.*¹

Niniejsza prezentacja poświęcona jest reakcji fotoizomeryzacji grupy nitrowej (NO₂) w koordynacyjnych kompleksach niklu. Zaprezentujemy drogi syntezy badanych układów, ich krystalizację, wyniki analizy rentgenowskiej i badań spektroskopowych. Na przykładzie półsandwiczowego kompleksu niklu koordynowanego przez Nheterocykliczny karben i grupę nitrową zostaną omówione badania reakcji izomeryzacji z zastosowaniem wspomnianej przystawki laserowej. Kompleks ten w stanie podstawowym w temperaturze ok. 100 K wykazuje obecność tylko formy *nitro* (Ni-NO₂). Natomiast po naświetlaniu diodą UV ($\lambda = 470$ nm) przez około 1½ godziny tworzy się forma *nitrito* (Ni-ONO). Z kolei, podwyższenie temperatury do ok. 150 K powoduje całkowity powrót do pierwotnego połączenia (tj. następuje deaktywacja metastabilnego izomeru *nitrito* do formy *nitro*). Przykład ten stanowi punkt wyjścia do optymalizacji układu w kierunku jego kontrolowanej sterowalności za pomocą światła i temperatury i jak najwyższej konwersji.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer 2014/15/D/ST4/02856 (grant SONATA). Składamy również specjalne podziękowania dla Włodzimierza Buchowicza (PW) za nieocenioną pomoc w syntezie kompleksu półsandwiczowego.

Literatura

[1] Kamiński, R.; Jarzembska, K. N.; Kutyła, S. E.; Kamiński, M. J. Appl. Cryst. 2016, 49, 1383.

ZJAWISKO PRZEŁĄCZANIA SPINU W METALOORGANICZNYCH KOMPLEKSACH Z RODZINY ZWIĄZKÓW ŻELAZA Z TRIAZOLAMI

Małgorzata Rudnicka

Politechnika Gdańska, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, ul. Gabriela Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

Część kompleksów metali przejściowych o symetrii oktaedrycznej posiada zdolność do zmiany spinu jonu metalu centralnego. Efekt ten, nazywany zjawiskiem przełączania spinu (SCO), uzyskać można przez zmianę stopnia natężenia czynnika zewnętrznego oddziałującego z próbką. Czynnikiem tym może być chociażby temperatura, ciśnienie, promieniowanie elektromagnetyczne, pole elektryczne, czy pole magnetyczne [1].

Zmiana spinu ostatecznie pociąga za sobą zmianę struktury elektronowej całego kompleksu, dlatego substancja wykazuje różne właściwości chemiczne oraz fizyczne w stanie niskospinowym, LS, i wysokospinowym, HS. Oba stany można rozróżnić poprzez zmianę ich właściwości magnetycznych, optycznych lub strukturalnych. Związki żelaza z triazolami to jedna z wielu rodzin, wśród których obserwowany jest efekt SCO. Ogólny jej wzór to [Fe(Rtrz)₃]A₂·nH₂O, gdzie R to substrat inny niż żelazo, trz – ligand 1,2,4-triazolowy bądź jego pochodna, zaś A – przeciwstawny jon [2, 3].



Rys. 1. Stan niskospinowy (LS) oraz wysokospinowy (HS).

- [1] T. Mahfoud, A. Bousseksou, G. Molnár, *Molecular Bistability in Transition Metal Complexes: Electric Field-Induced Switching and Surface Plasmon Resonance Detection*, Université Paul Sabatier – Toulousse III (2011).
- [2] H. Peng, Synthesis of spin crossover micro- and nano-particles and study of the effect of their sizes and morphologies on their bistability properties, Université Paul Sabatier Toulousse III (2015).
- [3] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Topics in Current Chemistry **234**, Springer (2004).

STRUCTURAL PREFERENCES AND SPECTROSCOPY OF AIE-ACTIVE 9,10-BIS[4-(DIETOXYPHOSPHORYL)STYRYL]ANTHRACENE AND ITS O_{H},T_{D} -COBALT(II) COORDINATION POLYMER

Jan K. Zareba¹, Jan Janczak², Marek Samoć¹, and Marcin Nyk¹

¹Advanced Materials Engineering and Modelling Group, Wrocław University of Science and Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, 2 Okólna St., P.O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

Aggregation induced emission (AIE) is a relatively new phenomenon discovered by Tang *et al.* [1], in which compounds that have a low quantum yield of fluorescence in solution are found to exhibit strong emitting properties in the aggregated form. The AIE effect is triggered by interactions between molecules, most commonly stacking, that finally lead to *J*-aggregate formation, conformational planarization and rigidification. AIE-active compounds have received a widespread interest, since aggregation brought a new dimension to the enhancement of fluorescent properties of organic materials, other than engineering of the organic structure itself. [2]

As a part of our studies on the AIE phenomenon, we have designed and synthesized a novel phosphonate diester derivative with AIE properties: 9,10-bis[4-(diethoxyphosphoryl)styryl]anthracene (Figure 1) and a coordination polymer (CP) based on this ligand and cobalt(II) cations of mixed geometries (**Co-L**). Both compounds crystallize in the triclinic space group PI. A common feature of those compounds is the formation of edge-to-face C-H··· π interactions between phenyl groups and anthracene fragment of the ligand. The structure of **Co-L** is additionally sustained by axially coordinated octahedral cobalt(II) ions, which further leads to the formation of one-dimensional chain. Tetrahedral CoCl₄²⁻ species maintain structure electroneutrality, as well as hold together chains with a set of O-H···Cl hydrogen bonds.

In this contribution also spectroscopic properties will be discussed. We will present results concerning determination of the AIE property of ligand L, and optical properties (luminescence spectra and lifetimes) of both compounds. In the case of **Co-L** a self-absorption effect of tetrahedral cobalt(II) centers causes partial fluorescence quenching.



Figure 1. Structural formula of 9,10-bis[4-(diethoxyphosphoryl)styryl]anthracene (L).

References

[1] B.Z. Tang et al., Chem. Comm., 18 (2001) 1740.

[2] Y. Hong, J.W.Y. Lam, B.Z. Tang, Chem. Comm., 29 (2009) 4332.

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PHOTOLUMINESCENCE OF BIS-(1,10- PHENANTHROLINE)-TETRA-(THIOCYANATO) NEODYMATE (III)-(1,10- PHENANTHROLINIUM)

K. Kot*, G. Oczko

Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland *katarzyna.kot@chem.uni.wroc.pl

New type of neodymium complex with thiocyanate and 1,10-phenanthroline (Phen) were synthesised in solution and as crystals. This class of compounds has a perspective of applications in optical devices. Phen has always attracted interest because of its rigid structure imposed by the central ring, such that two nitrogen atoms are always in juxtaposition. Another important property of 1,10-phenantroline is its triplet state photosensitising ability, especially in complexes with lanthanides.

IR spectra and X-ray powder diffraction(XRD) analysis let's say that both ligands coordinate for Nd^{3+} ion.

The crystal structure consists formally of two distinct species: one complex $[Nd(phen)_2(NCS)_4]^-$ anion and 1,10-phenanthrolinium cation. The complex is monomeric and the coordination environment of Nd³⁺ cation consists of four N atoms belonging to two 1,10-phenanthroline ligands and four N atoms from thiocyanate anions; the metal cation is thus 8-coordinate.

Perhaps the dominant intermolecular interaction in this crystal structure is the extensive stacking between phenanthroline ligands adjacent molecule. The distances between planes created by phenyl rings are in the range 3,47- 3,72 Å.

In the absorption spectra, "red shift" was observed for hypersensitive transitions of the lanthanide ions. Variation of spectroscopic parameters of the title compounds, calculated basing on the absorption spectra, the nephelauxetic ratio β and Sinha's parameter δ and their correlation with the nature of the Ln³⁺–N bond are discussed. These data and their comparison with those for the Ln - O bonds of other coordination compounds suggests an increase of the 'degree of covalency' of metal-ligand coordination bond when passing from Ln - O to Ln - N one.

SYNTEZA SOLWOTERMALNA POLIMERU KOORDYNACYJNEGO MIEDZI(II) Z LIGANDEM AMINOKARBOKSYLOWYM

Kamil Twaróg, Andrzej Kochel

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

Ligandy aminokarboksylowe używane są często jako prekursory do otrzymywania polimerów koordynacyjnych z metalami przejściowymi. Obecnie polimery koordynacyjne (PK) to dobrze rozwijająca się grupa materiałów funkcjonalnych, które przyciągają uwagę ze względu na swoje potencjalne zastosowanie, między innymi jako materiały luminescencyjne, przewodniki, katalizatory, sensory, sondy, wymieniacze jonowe oraz jako materiały magnetyczne [1].

Polimer koordynacyjny o wzorze $[Cu_2(H_2O)_2(bptc)]_n \cdot 2nH_2O$ otrzymano za pomocą syntezy solwotermalnej, w reaktorze ciśnieniowym Berghoff BF100. Powstały związek krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie punktowej C2/c, a = 19,798(4) Å, b = 8,123(3) Å, c = 10,799(3) Å, β = 108,41(3)°, V = 1648,8(8) Å³, Z = 4. Otoczenie jonu miedzi(II) przyjmuje formę pośrednią między bipiramidą trygonalną, a piramidą tetragonalną z parametrem S równym 0,54 (S=0 jest dla idealnej piramidy tetragonalnej, a S=1 dla bipiramidy trygonalnej) [2]. Polimer ten tworzy jednowymiarową sieć koordynacyjną, a poprzez występujące licznie wiązania wodorowe sieć trójwymiarową. Z badań magnetycznych wynika, że w otrzymanym związku występują oddziaływania typu antyferromagentycznego z temperaturą Néela przy 2,5 K. Poniżej na rysunku przedstawiona została struktura molekularna i sieć polimeru.



Rys. 1. *Struktura molekularna* [*Cu*₂(*H*₂*O*)₂(*bptc*)]*n*·2*nH*₂*O oraz jednowymiarowa sieć polimeru, kody symetrii:* [*i*] *x*, -*y*, 0.5+*z;* [*ii*] *x*, -*y*, 2-0.5; [*iii*] –*x*, *y*, 1.5-*z;* [*iv*] –*x*, -*y*, 1-*z.*

- [1] S. Kitagawa, R. Kitaura, Shin-ichiro Noro, Angew. Chem., Int. Ed. 2004, 43, 2334.
- [2] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1984, 1349.

WPŁYW CIŚNIENIA HYDROSTATYCZNEGO NA PRZEMIANY FAZOWE I WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE NA PRZYKŁADZIE PRZEWODNIKA SUPERPROTONOWEGO (NH4)3H(SeO4)2

<u>Paweł Ławniczak</u>, Łukasz Lindner, Maria Zdanowska-Frączek, Antoni Pawłowski, Czesław Pawlaczyk

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Jedną z charakterystycznych cech przewodników jonowych jest uniwersalne zachowanie zależności częstotliwościowych przewodnictwa elektrycznego $\sigma^*(\omega)$, $[\sigma^*(\omega)=\sigma'(\omega)-i\sigma''(\omega)]$ [1]. Obserwuje się je w różnych przewodnikach jonowych i to bez względu na rodzaj nośnika ładunku oraz różnice strukturalne. Takie zachowanie zostało szczegółowo przedstawione dla tzw. nieuporządkowanych przewodników jonowych (szkieł, polimerów) [2]. Spośród wielu cech widm przewodnictwa elektrycznego, szczególnie interesujące są dwie charakterystyczne właściwości, które przyjęto nazywać uniwersalnościami [3]. Informują one o termicznie aktywowanym mechanizmie migracji jonów (przewodnictwie elektrycznym) w skali mikroskopowej (tzw. I uniwersalność) oraz o zachowaniu się jonów, kiedy proces translacji jonów jest nieobserwowany (tzw. II uniwersalność). Jednakże aż do naszych publikacji [4-6], nie było żadnych doniesień na temat istnienia takiego zachowania w krystalicznych, uporządkowanych, przewodnikach protonowych.

W tej pracy chcemy przedstawić wyniki badań dla przewodnika protonowego (NH₄)₃H(SeO₄)₂. Badania strukturalne wskazują bogatą sekwencję przemian fazowych, występujących w krysztale (NH₄)₃H(SeO₄)₂: faza trygonalna I ($R\bar{3}m$) – faza trygonalna II ($R\bar{3}$) w T_{S1}=332K; trygonalna II ($R\bar{3}$) – faza trójskośna III ($P\bar{1}$) w T_{S2}=302K; faza trójskośna III ($P\bar{1}$) – faza jednoskośna IV (C2/c) w T_{C1}=275K oraz faza jednoskośna C2/c) IV – faza jednoskośna V (Cc) [7,8]. Kryształ ten był poddany działaniu ciśnienia hydrostatycznego, w celu sprawdzenia, w jaki sposób zmiana warunków barycznych wpływa na właściwości fizyczne, zwłaszcza podczas przemian fazowych.

Kryształy (NH₄)₃H(SeO₄)₂ wyhodowane zostały metodą wolnego odparowania (substraty: H₂O, H₂SeO₄, wody amoniakalnej) w temperaturze pokojowej. Pomiar właściwości elektrycznych wykonany był w kierunku trójskośnej osi c. Przewodnictwo elektryczne badane w warunkach zmiennego ciśnienia hydrostatycznego było mierzone metodą spektroskopii impedancyjnej w zakresie częstotliwości od 100Hz do 10MHz, z wykorzystaniem analizatora impedancji Hewlett-Packard HP 4284A. Próbki badane były w zakresie temperatur od 240K do 350K. Wysokie ciśnienia były generowane z wykorzystaniem kompresora helowego (dokładność 0,2MPa).

Pomiary właściwości elektrycznych przeprowadzone zostały dla różnych wartości ciśnienia hydrostatycznego, w zakresie od 0,1MPa (ciśnienie atmosferyczne) do 380MPa. Pierwsze analizy badań wskazały, że wysokie ciśnienia wpływają na właściwości elektryczne, m. in. na poszerzenie zakresu temperatur występowania faz superjonowych. Prowadzą także do drastycznej zmiany w występowaniu fazy ferroelastycznej III, aż do jej zaniku w punkcie trójkrytycznym dla p=116,3MPa oraz T=287,3K [9].

Typową zależność przeskalowanego przewodnictwa elektrycznego, tzw. krzywą master, dla różnych wartości ciśnienia przy stałej temperaturze T~290K, przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Krzywe "master" dla (NH₄)₃H(SeO₄)₂ dla różnych wartości ciśnienia hydrostatycznego. Dane przedstawione na rysunku zmierzone zostały dla temperatury T~290K.

Widoczne zmiany w przebiegu krzywych master są wynikiem przemiany fazowej występującej przy ciśnieniu ok 90MPa. Dla tej wartości ciśnienia w temperaturze T~290K układ doznaje przemiany z fazy ferroelastycznej III do fazy superjonowej II. Jeśli natomiast układ znajduje się w takiej samej fazie, charakterystyczne cechy widm przewodnictwa elektrycznego, są identyczne i nie zależą od wartości przyłożonego hydrostatycznego ciśnienia.

Podziękowania:

Praca ta jest wsparta finansowo przez Narodowe Centrum Nauki 2014/15D/ST3/03433 (SONATA8).

- [1] J. Dyre, B. Maass, D.L. Sidebottom, Rep. Prog. Phys. 72 (2009) 046501.
- [2] R.D. Banhatti, D.M. Laughman, L. Badr, K. Funke Solid State Ionics 192 (2010) 70
- [3] K. Funke, R.D. Banhatti , D.M. Laughman, L.G. Badr, M. Mutke, A. Šantič, W. Wrobel,
- E. M. Fellberg, C. Biermann, Z. Phys. Chem. 224 (2010) 1891.
- [4] P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, Z.J. Frączek, K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk Solid State Ionics 225 (2012) 268
- [5] M. Zdanowska-Frączek, K. Hołderna-Natkaniec, P. Ławniczak, Cz. Pawlaczyk Solid State Ionics 227 (2013) 40
- [6] P. Ławniczak, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, B. Hilczer Solid State Ionics DOI: 10.1016/j.ssi.2017.02.013
- [7] K. Łukaszewicz, A. Pietraszko, M. A. Augustyniak, Acta Cryst. C 49 (1993) 430
- [8] A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, Bull. Pol. Acad. Sci., Chem. 41 (1993) 157
- [9] Ł. Lindner, M. Zdanowska-Frączek, A. Pawłowski, Z. J. Frączek Journal Applied Physics 116 (2014) 163513

ANIZOTROPIA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNYCH PRZEWODNIKA SUPERPROTONOWEGO Rb₃H(SeO₄)₂

Paweł Ławniczak, Antoni Pawłowski, Czesław Pawlaczyk

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

Przejścia fazowe w kryształach z wiązaniem wodorowym są często związane ze zjawiskiem porządkowania – rozporządkowania protonów w wiązaniach wodorowych. W kryształach ferroelektrycznych w T<T_S protony są rozporządkowane między dwa strukturalnie równoważne położenia. Ruch protonu ograniczony jest do wiązania wodorowego. W fazie superjonowej, T>Ts, istnieje wiele strukturalnie równoważnych pozycji dla protonów. Jednocześnie, pozycje te są oddzielone od siebie niskimi barierami energetycznymi. Rb₃H(SeO₄)₂ należy do dobrze znanej rodziny kwaśnych przewodników protonowych, opisanych ogólnym wzorem $M_3H(XO_4)_2$ (gdzie M = K, Cs, Rb, NH₄, oraz X = S, Se) [1,2]. Unikalną cechą tych związków jest istnienie tetraedrów XO₄ powiazanych przez atom wodoru, co skutkuje wystepowaniem w krysztale dimerów w niskiej temperaturze [3]. Rb₃H(SeO₄)₂ w temperaturze pokojowej jest ferroelastykiem (układ jednoskośny z grupą przestrzenną A2/a). Podczas przemiany fazowej, w temperaturze T~445K, układ przechodzi do fazy superprotonowej, (układ trygonalny z grupą przestrzenna R3m) [4]. W fazie superprotonowej, $Rb_3H(SeO_4)_2$ ma wysoka wartość przewodnictwa elektrycznego a obserwowana anizotropia przewodnictwa elektrycznego wskazuje na warstwową budowę kryształu [1]. Nie ma jednak doniesień literaturowych, czy uniwersalne cechy przewodnictwa elektrycznego, jak np. uniwersalności przewodnictwa, również wykażą anizotropię.

W niniejszej pracy chcemy zaprezentować badania właściwości elektrycznych dla różnych orientacji kryształu: wzdłuż osi b (w płaszczyźnie utworzonej przez dimery SeO₄) oraz wzdłuż osi c (prostopadle do warstw utworzonych przez dimery). Naszym celem było stwierdzenie, czy istnieją różnice w widmach przewodnictwa elektrycznego, w szczególności w uniwersalności I typu, spowodowane różnymi uwarunkowaniami strukturalnymi oraz w jaki sposób przemiany fazowe wpływają na zmianę właściwości elektrycznych.

Kryształy Rb₃H(SeO₄)₂ zostały otrzymane metodą wolnego odparowania. Właściwości elektryczne zmierzone zostały dla monokryształu, wzdłuż osi c oraz b, metodą spektroskopii impedancyjnej w zakresie temperatur od 293K do 473K. Pomiary wykonane zostały dla częstotliwości w zakresie od 1Hz do 10MHz, z wykorzystaniem spektrometru AlphaA High Frequency Analyzer (Novocontrol GmbH). Dodatkowo przeprowadzone zostały wysokoczęstotliwościowe badania, w przedziale od 1MHz do 3GHz, dla kryształu Rb₃H(SeO₄)₂ wzdłuż osi c. Do badań tych użyto analizatora impedancji E4991A RF Impedance/Material Analyzer (Agilent).

Poprzez dobranie odpowiednich parametrów skalowania, możliwe jest utworzenie z charakterystyk częstotliwościowych przewodnictwa elektrycznego pojedynczej krzywej, tzw. master curve. W naszej analizie użyliśmy skalowania Summerfielda [5]. Przebieg krzywej master, uzyskanej z wykorzystaniem wspomnianego skalowania przedstawiony jest na rysunku 1. W części niskoczęstotliwościowej widoczne są silne wpływy efektów przyelektrodowych na odpowiedź elektryczną kryształu.



Rys. 1. Krzywa master dla Rb₃H(SeO₄)₂ zmierzona wzdłuż osi c podczas grzania kryształu. Wyniki przedstawiają dane dla fazy ferroelastrycznej i superprotonowej (T_S~445K). Zakres częstotliwościowy pomiaru: 1Hz do 3GHz.

Nasze badania pokazały, że chociaż szczegóły mikroskopowe transportu nośnika ładunku różnią się dla dwóch osi, to widma przewodnictwa elektrycznego, w tym I uniwersalność, są niezmienne oraz takie same dla obu osi. Wykazaliśmy także, że przejście fazowe z fazy nisko- do fazy wysokoprzewodzącej nie wpływa na kształt krzywej master.

Podziękowania

Praca ta jest wsparta finansowo przez Narodowe Centrum Nauki 2014/15D/ST3/03433 (SONATA8).

- [1] A. Pawłowski, Cz. Pawlaczyk, B. Hilczer Solid State Ionics 44 (1990) 17
- [2] S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, R. B. Merle, Nature 410 (2001) 910
- [3] M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson J. Mol. Struct., 321 (1994) 21
- [4] Ae. Ran Li, M. Ichikawa Journal of Solid State Chemistry, 179 (2006), 117
- [5] S. Summerfield Philos. Mag. B52 (1985) 9

SUPPRESSION OF COMMENSURATE MAGNETIC PHASE IN NANOSIZED HÜBNERITE MNWO4

P. Zajdel¹, A. Gagor², D. M. Pajerowski³, M. Ptak², M. Szlawska²

¹Institute of Physics, University of Silesia, ul. Uniwersytecka 4, 40-007 Katowice, Poland ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950 Wroclaw 2, Poland ³Quantum Condensed Matter Division, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee 37831, USA

Magnetic structures of nanosized (20 nm to 70 nm) powders of MnWO₄ and MnWO₄:Mo [1] were studied using neutron powder diffraction (NPD) [2]. Sizes and shapes of the crystallites calculated from anisotropic peak broadening of diffraction peaks were found to be orthogonal parallelepiped-like with the longest edge along the c-axis and the shortest along the b-axis. SQUID measurements indicate the presence of two magnetic transitions around 8 K and 12 K Fig. 1. Rietveld refinement of the NPD data below the magnetic transition was consistent with the presence of an incommensurate spiral like (ac-AF2) phase. A commensurate phase AF1 was not observed down to 2.5K for all of the samples [3].



Fig. 1. Temperature scans show lack of commensurate phase AF1 and disappearance of the long range magnetic order at 12 K (a). Extracted peak intensities (nuclear N green and magnetic peaks M1 red, M2 blue) reveal additional helicity change at 8 K.

References

- M. Maczka, M. Ptak, M. Kurnatowska, L. Kepinski, P. E. Tomaszewski, J. Hanuza, Journal of Solid State Chemistry 184, 2446–2457 (2011)
- [2] P. Zajdel, A. Gagor, D. M. Pajerowski, M. Ptak, M. Szlawska, Phys. Rev. B 95, 174427 (2017) 10p. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.174427
- [3] G. Lautenschlager, H. Weitzel, T. Vogt, R. Hock, A. Bohm, M. Bonnet, H. Fuess, Phys. Rev. B 48(9), 6087-6098 (1993)

FLOWER-LIKE NANOPARTICLES OF CADMIUM OXIDE PRODUCED FROM COORDINATION PRECURSORS

Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński

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

Cadmium oxide nanoparticles (CdONPs) are one of the most desired materials in modern industry and science, due to exceptionally various possibilities of application. CdO as an excellent n-type semiconductor is widely used in production of photodiodes, transistors, photovoltaic cells or chemical sensors of different gases [1-4]. Catalytic properties of CdONPs make them useful in water purification from dyes, pigments and other pollutants [5]. Moreover, they exhibit biological activity against bacteria, fungi, cancer cell lines, etc. [6, 7]. The above mentioned examples present extensive application potential of CdONPs, and prove the extraordinary demand for them. It leads to necessity of developing of new efficient and cheap methods for production of CdONPs.

Application of coordination compounds as precursors for production of nanoparticles of inorganic compounds (like metal oxides, sulphides, halides etc.) is promising and strongly developed direction of material science researches [8, 9]. Modifications of precursor structure, as well as parameters of conversion process, allow controlling of size and morphology of nanoparticles, what is extremely important, because unique properties of nanomaterials are directly related to proper setup of both aforementioned features [10, 11].

The current work presents effective application of coordination compounds as precursors of CdONPs produced *via* controlled thermal conversion process. Structurally different coordination compounds of cadmium carboxylates with hmta were synthesized and characterized by X-ray crystallography and thermal analysis. The optimization of thermal conversion parameters, together with intentional usage of precursor with proper structural type, allows production of CdONPs with specified size and morphology i.a. flower-like nanoparticles.

Acknowledgement

This work was financed by Young Scientists' Fund at the Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, Grant W-3/FMN/10G/2015.

References

- [1] M. Soylu, H.S. Kader, J. Electron. Mater., 45 (2016) 5756.
- [2] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, Mater. Chem. Phys., 84 (2004) 238.
- [3] S.B. Jambure, C.D. Lokhande, *Mater. Lett.*, **106** (2013) 133.
- [4] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, T. Prakash, D. Sathyaraj, N. Donato, S. Licoccia, M. Latino, A. Stassi, G. Neri, *Nanotechnology*, 22 (2011) 325501.
- [5] S. Kumar, A.K. Ojha, B. Walkenfort, J. Photochem. Photobiol. B, 159 (2016) 111.
- [6] B. Salehi, S. Mehrabian, M. Ahmadi, J. Nanobiotechnol., 12 (2014).
- [7] T.V.M. Sreekanth, M. Pandurangan, G.R. Dillip, D.H. Kim, Y.R. Lee, *J. Photochem. Photobiol. B*, **164** (2016) 174.
- [8] B.I. Kharisov, O.V. Kharissova, U.O. Mendez, J. Coord. Chem., 66 (2013) 3791.
- [9] F. Marandi, L. Hashemi, A. Morsali, H. Krautscheid, J. Inorg. Organomet. Polym. 26 (2016) 962.
- [10] N. Talebian, S.M. Amininezhad, M. Doudi, J. Photochem. Photobiol. B, 120 (2013) 66.
- [11] B. Kaur, K. Singh, A.K. Malik, Dyes Pigm., 137 (2017) 352.

IDENTYFIKACJA FOSFORANÓW WAPNIA – APATYTU MANGANOWEGO I MERRYLLITU Z LUTOMII METODĄ PRECESJI WIĄZKI ELEKTRONOWEJ

Sylwia Zelek-Pogudz¹, Maciej Zubko², Adam Włodek¹, Adam Pieczka¹

 ¹Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
²Instytut Nauki o Materiałach, Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

Pegmatyt w Lutomi jest utworem geologicznym zawierającym występujące bardzo rzadko w środowisku ziemskim jak i pozaziemskim fosforany wapnia wzbogacone w mangan (apatyt manganowy) oraz minerały z grupy whitlockitu, reprezentowane przez fosforany wapnia, żelaza i magnezu (np. whitlockit Ca₉Mg(PO₄)₆(PO₃OH), merryllit Ca₉NaMg(PO₄)₇ czy ferromerylit Ca₉NaFe(PO₄)₇). Współwystępowanie różnych fosforanów wapnia zbliżonych do siebie pod względem chemicznym, odmiennych zaś strukturalnie może wskazywać na złożoność procesów hydrotermalnych, które prowadziły do ich powstania.

Przeprowadzone analizy składu chemicznego z zastosowaniem mikroanalizatorów rentgenowskich CAMECA SX-100 oraz JEOL-JXA 8230 wyposażonych w spektrometry WDS wskazały na obecność w granitowym pegmatycie z Lutomii zarówno faz mineralnych odpowiadających składem apatytowi manganowemu o zawartości manganu do 7,89 % wag. MnO₂, oraz minerałom z grupy whitlockitu.

Ze względu na bardzo małą ilość materiału analitycznego, niewielkie rozmiary krystalitów (poniżej 50 µm) oraz trudności w odpowiednim wydzieleniu materiału analitycznego z próbki skalnej podjęto próbę określenia struktur krystalicznych wymienionych faz, z wykorzystaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) z metodą precesji wiązki elektronowej (PED) [1]. Zebrane dane dyfrakcyjne pozwoliły na określenie struktur krystalicznych analizowanych minerałów w bardzo dobrej zgodności z danymi literaturowymi.

Literatura

[1] R. Vincent, P. A. Midgley, Ultramicroscopy, 53 (1994) 271.

A-70

MEAN ATOMIC WEIGHT OF KAKANGARI METEORITE, ITS CHONDRULES AND MATRIX

Marian Szurgot

Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, <u>mszurgot@p.lodz.pl</u>

Knowledge of mean atomic weight is important to characterize minerals and rocks, planets, moons, and asteroids [1]. The aim of the paper was to determine and analyze mean atomic weight of chondrules, matrix and the whole-rock of Kakangari (K3) chondrite.

Literature data on mean bulk elemental and oxide composition of the meteorite [2], and composition of chondrules and matrix [3, 4] have been used to calculate mean atomic weight (*Amean*) using the following formula:

Amean =
$$\sum wi / \sum (wi/Ai)$$
,

(1)

where wi(wt%) is the mass fraction of *ith* element and *ith* oxide, and Ai is atomic weight of *ith* element and *ith* oxide.

Table 1 presents *Amean* values calculated for Kakangari meteorite, and for its chondrules and matrix. Chemical composition of meteorite, and its constituents used in calculations does not include H_2O .

Data on bulk composition [2-4] used to determine *Amean* reveal that Kakangari chondrules exhibit a wide range of *Amean* values between 21.1 - 25.3, and interchondrule matrix shows narrow range of *Amean* values: 23.0 - 23.5. The whole rock of meteorite indicates *Amean* = 24.5 (Table 1).

Table 1. Mean atomic weight *Amean* of chondrules, matrix, and the whole rock of Kakangari (K3) chondrite.

Chondrules	Matrix	Whole Rock
21.1 - 25.3	23.0 - 23.5	24.5

Table 1 shows that mean atomic weight of matrix is lower than *Amean* of the meteorite: Amatrix(23.0-23.5) < Ameteorite(24.5). (2)

Some chondrules (PP, RP, POP, and PO) have lower, some chondrules (BP) comparable with matrix, and some (C, and POII) have higher values than matrix, and higher than average *Amean* of the meteorite.

Chondrules *Amean's* values follow the inequality:

 $PP(22.1) < RP(22.4) < POP(22.8) \approx PO(22.8) < BP(23.7) < C(24.8) < POII(25.3),$ (3)

and chondrules, matrix and the whole rock inequality:

AchondrulesI < Amatrix < Ameteorite < AchondrulesII, (4) where chondrules I are represented by types: PP(22.1), RP (22.4), POP(22.8), and PO(22.8), and chondrules II by types BP (23.7), C(24.8), and POII(25.3). *Amean* of BP type (23.7) is higher, but comparable with *Amatrix*. FeO poor chondrules have lower *Amean* values than FeO rich chondrules.

Comparison Kakangari data with those obtained for Semarkona (LL3.0), Allende (CV3), and Sharps (H(3.4) meteorites [1] reveals some differences between their *Amean*

A-70

values. Semarkona, Allende and Sharps show that *Amean's* values follow the inequality [1]:

$$A chondrules < A meteorite < A matrix.$$
(5)

It is seen that that mean atomic weight of matrices of LL3.0, CV3, and H3.4 meteorites are higher than *Amean* of their chondrules and the whole rocks.

Mean atomic weight of Kakangari (K3) whole rock (24.5) is comparable with *Amean* of Sharps H3.4 chondrite (24.7)), and is higher than both Semarkona LL3.0 (23.2), and Allende CV3 (23.8) chondrites. This means that:

 $A_{LL3.0}(23.2) < A_{CV3}(23.8) < A_{K3}(24.5) \le A_{H3.4}(24.7).$ (6)

Table 2. *Fe/Si* atomic ratio of chondrules, matrix, and the whole-rock of Kakangari, and mean atomic weight of silicates (*ASilicates*) and Fe,Ni metal (*AMetal*).

Chondrules	Matrix	Whole Rock
0.23*-0.78**	0.47	0.67
20.6-21.0	n.d	21.2
55.8-56.1	n.d.	56.2
	Chondrules 0.23*-0.78** 20.6-21.0 55.8-56.1	Chondrules Matrix 0.23*-0.78** 0.47 20.6-21.0 n.d 55.8-56.1 n.d.

* PP chondrules, ** PO II chondrules.

Table 2 shows that iron to silicon atomic ratio Fe/Si of the whole-rock of Kakangari meteorite (0.67) is higher than Fe/Si ratio of its matrix (0.47):

(Fe/Si)matrix(0.47) < (Fe/Si)meteorite(0.67),(7)

and chondrule *Fe/Si* ratio is in the range of 0.23-0.78.

Silicates of Kangari meteorite, and its chondrules exhibit much smaller *Amean* values (20.6 - 21.2) than Fe,Ni metal (55.8 - 56.2) (Table 2).

Conclusions: Mean atomic weight of Kakangari matrix (23.0-23.5) is lower than Kakangari whole rock (24.5). Kakangari's *Amean* is lower, but comparable with *Amean* of Sharps (H3.4) chondrite (24.7), and is higher than *Amean* of Semarkona LL3.0 (23.2), and Allende CV3 (23.8) chondrites. This is expected since Kakangari *Fe/Si* ratio (0.67) is close to, but lower than *Fe/Si* ratio of Sharp H3.4 chondrite (0.80). Kakangari chondrules exhibit a wide range of *Amean* values between 21.1 - 25.3.

References

[1] M. Szurgot, In: *Chondrules and Protoplanetary Disk 2017*, LPI Contrib. No 1963 (2017) Abstract #2002.

- [2] B. Mason, H.B. Wiik, Am. Mus. Novit., 2272 (1966) 1-24.
- [3] H. Y. McSween, S. M. Richardson, (1977) Geochim. Cosmochim. Acta, 41 (1977) 1145-1161.
- [4] J. Berlin, *PhD Thesis*, Univ. of New Mexico, Albuquerque, 2009.
DEPENDENCE OF DENSITY ON IRON TO SILICON RATIO FOR EXTRATERRESTRIAL MATTER

Marian Szurgot

Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, <u>mszurgot@p.lodz.pl</u>

Knowledge of grain density, iron to silicon ratio, and mean atomic weight is important to characterize terrestrial and extraterrestrial minerals and rocks, planets, moons, and asteroids. Presence of heavy iron atoms in extraterrestrial minerals leads to increase their density. Abundance of iron-nickel minerals: kamacite and taenite affects density of meteorites. Density of extraterrestrial olivines and pyroxenes, and other rock forming minerals depends on iron concentration in their structures. The aim of the paper was to establish relationship between density and Fe/Si atomic ratio for extraterrestrial matter.

Recently relationships between mean atomic weight *Amean* and density d of meteorites, planets, moon, and asteroids have been established [1-5]. They are expressed by the equations:

$$Amean = (7.51 \pm 0.13) \cdot d - (2.74 \pm 0.55), \tag{1}$$

$$d = (0.133 \pm 0.002) \cdot Amean + (0.37 \pm 0.07), \tag{2}$$

where $d(g/cm^3)$ is a planetary uncompressed density, and/or grain density of meteorites [1-7]. Using eq. (2) we can predict *d*, if *Amean* is known. Values of RMSE: 0.54 for eq. (1), and 0.07 for eq. (2).

Another important relationship is between *Amean* and *Fe/Si* atomic ratio [3-10], valid also for chondrules [11]

$$Amean = (5.72 \pm 0.13) \cdot Fe/Si + (20.25 \pm 0.54), \tag{3}$$
for which RMSE = 0.12.

Substituting eq. (3) into eq. (2) gives

$$d = (0.76 \pm 0.08) \cdot Fe/Si + (3.06 \pm 0.15). \tag{4}$$

Theoretically predicted dependence density on Fe/Si atomic ratio, expressed by equation (4) should be valid for terrestrial planets, asteroids, moons, ordinary chondrites, enstatite chondrites, and for ferromagnesian chondrules.

Experimental data on density of individual chondrules, and their Fe and Si content, determined and collected by Berlin [12] allowed the author to reveal empirical d(Fe/Si) relationship for chondrules, given by the equation:

 $d = (0.765 \pm 0.046) \cdot Fe/Si + (3.11 \pm 0.03),$ (5) for which RMSE = 0.12, and R²=0.91.

Equation (5) makes true the prediction expressed by equation (4). Both equations: (4) and (5) are nearly the same. They have the same slope $(0.765 \approx 0.76)$ but somewhat different intercepts: 3.06 for eq. (4), and 3.11 g/cm³ for eq. (5).

There exists a satisfactory agreement between theoretically predicted d(Fe/Si) values of density of chondrules and experimental values of density dexp of these chondrules (Fig. 1). For a linear fit dexp(d(Fe/Si)) presented in figure 1 we have: RMSE = 0.08, and R²=0.97. Here, d(Fe/Si) values were calculated using eq. (5). This proves that for prediction of density of chondrules we should use equation (5) instead of eq. (4).



Fig. 1 Relationship between dexp and d(Fe/Si) for chondrules of three meteorites: carbonaceous MET 00426, and Kainsaz chondrites, and MET 00526 ordinary chondrite.

Not only chondrules density but also grain density of ordinary chondrites, and uncompressed density of rocky planets and moons can be predicted by d(Fe/Si) relationship (eq. (5)). Correct values of grain density of H, L, and LL chondrites, and uncompressed density of Earth, Venus, Mars, and Moon have been predicted by d(Fe/Si) dependence [13].

- [1] M. Szurgot, 46th Lunar & Planetary Science Conference 2015, Abstract #1536.
- [2] M. Szurgot, Comparative Tectonics and Geodynamics 2015. Abstract #5001.
- [3] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 50 (S1 Suppl. 1) (2015) 5008.pdf.
- [4] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 50 (S1 Suppl. 1) (2015) 5013.pdf.
- [5] M. Szurgot, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 6 (2015) 107-128.
- [6] M. Szurgot, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 7 (2016) 133-143.
- [7] M. Szurgot, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 8 (2017) 110-122.
- [8] M. Szurgot, 47th Lunar & Planetary Science Conference 2016, Abstract #2180.
- [9] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 51 (2016) (S1 Suppl.1) 6021.pdf.
- [10] M. Szurgot, 48th Lunar & Planetary Science Conference 2017, Abstract #1130.
- [11] M. Szurgot, Chondrules and Protoplanetary Disk 2017, LPI Contrib. No 1963 (2017) Abstract #2002.
- [12] J. Berlin, PhD Thesis, Univ. of New Mexico, Albuquerque, 2009.
- [13] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 52 (S1 Suppl.1) (2017) 6008.pdf

RELATIONSHIP BETWEEN DENSITY OF CHONDRULES AND Fe/Si RATIO

Marian Szurgot

Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90 924 Łódź, <u>mszurgot@p.lodz.pl</u>

Knowledge of grain density, iron to silicon ratio, and mean atomic weight is important to characterize extraterrestrial minerals and rocks, planets, moons, and asteroids [1-13]. The aim of the paper was to reveal relationship between density and *Fe/Si* ratio for chondrules. Experimental data on elemental composition and density of chondrules of three meteorites: MET 00426 (CR2) chondrite, MET 00526 (L(LL) 3.05) chondrite, and Kainsaz (CO3.2) chondrite [14] were used to establish d(Fe/Si) relationship.

Figure 1 presents d(Fe/Si) relationship for individual chondrules of two carbonaceous chondrites and one ordinary chondrite. To draw this figure experimental data on density of individual chondrules, and their Fe and Si content, determined by Berlin [14] have been used. Linear fit gives:

$$d = (0.765 \pm 0.046) \cdot Fe/Si + (3.11 \pm 0.03), \tag{1}$$
for which RMSE = 0.12, and R²=0.91.



Fig. 1 Relationship between *d* and *Fe/Si* atomic ratio for chondrules of carbonaceous MET 00426, and Kainsaz chondrites, and MET 00526 ordinary chondrite.

There exists a good agreement between theoretically predicted d(Fe/Si) values of density of chondrules and experimental values of density dexp of these chondrules. A linear fit dexp(d(Fe/Si) dependence (R²=0.97) leads to RMSE = 0.08 [15]. d(Fe/Si) dependence expressed by equation (1) is valid not only for ferromagnesian chondrules, but also for rocky planets, Moon, and for ordinary chondrites. It has been discovered by the author that uncompressed density of Earth, Venus, Mars and Moon, and grain density of H, L, and LL groups of ordinary chondrites can be predicted, or verified by their *Fe/Si* atomic ratios [13].

Apart from the Fe/Si ratio, also mean atomic weight *Amean* enable one to predict grain density for ordinary chondrites, and/or uncompressed density d for planets, moon, and asteroids [1,5-7,13]. It can be done by the relationship, established by the author, between mean atomic weight *Amean* and density d of meteorites, planets, moon, and asteroids [1,2,5], which is expressed by the equation:

 $d = (0.133 \pm 0.002) \cdot Amean + (0.37 \pm 0.07),$ (2) where $d(g/cm^3)$ is grain density of meteorites and/or planetary uncompressed density [1,2,5-7,13]. Using eq. (2) we can predict *d*, if *Amean* is known. Value of RMSE = 0.07.

Table 1. Fe/Si atomic ratio, mean atomic weight *Amean*, and grain densities of Soltmany meteorite predicted by d(Fe/Si), and d(Amean) dependencies (eqs. (1) - (2)).

Chondrite	Fe/Si	Amean	d(Fe/Si)	d(Amean)
	[5,18]	[5]	(g/cm^3)	(g/cm^3) [5]
Soltmany L6	0.588	23.97	3.56 ± 0.12	3.56 ± 0.07

Table 1 shows predictions for grain density of Sołtmany meteorite, classified as L6,S2,W0 ordinary chondrite, which fall took place on April 30th, 2011, in northern Poland [16,17]. d(Fe/Si) relationship (eq. (1)) for Sołtmany's grain density gives d = 3.56 g/cm³ (Sołtmany's Fe/Si = 0.588 [5,18]). The same value of grain density for Sołtmany meteorite is predicted by d(Amean) relationship (eq. (2)) (Amean = 23.97 [5]).

Conclusions: Dependence between density and Fe/Si atomic ratio d(Fe/Si) predicts precisely density of chondrules, and grain density of Soltmany L6 chondrite.

- [1] M. Szurgot, 46th Lunar & Planetary Science Conference 2015, Abstract #1536.
- [2] M. Szurgot, Comparative Tectonics and Geodynamics 2015. Abstract #5001.
- [3] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 50 (S1 Suppl. 1) (2015) 5008.pdf.
- [4] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 50 (S1 Suppl. 1) (2015) 5013.pdf.
- [5] M. Szurgot, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 6 (2015) 107-128.
- [6] M. Szurgot, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 7 (2016) 133-143.
- [7] M. Szurgot, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 8 (2017) 110-122.
- [8] M. Szurgot, 47th Lunar & Planetary Science Conference 2016, Abstract #2180.
- [9] M. Szurgot, *Meteoritics & Planetary Science* **51** (2016) (S1 Suppl.1) 6021.pdf.
- [10] M. Szurgot, 48thLunar & Planetary Science Conference 2017, Abstract #1130.
- [11] M. Szurgot, *Chondrules and Protoplanetary Disk 2017*, LPI Contrib. No **1963** (2017) Abstract #2002.
- [12] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 52 (S1 Suppl.1) (2017) 6002.pdf
- [13] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 52 (S1 Suppl.1) (2017) 6008.pdf
- [14] J. Berlin, *PhD Thesis*, Univ. of New Mexico, Albuquerque, 2009.
- [15] M. Szurgot, 59 Konwersatorium Krystalograficzne. Wrocław 2017.
- [16] Ł. Karwowski, Meteorites 2 (2012) 15-30.
- [17] T.A. Przylibski, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 7 (2016) 93-122.
- [18] T.A. Przylibski, K. Łuszczek, Meteorites 2 (2012) 31-37.

X-RAY DIFFRACTION FOR COAL ASH SAMPLES AT DIFFERENT SINTERING TEMPERATURES

Laura González Valdés, Dorota Nowak-Woźny

Wrocław University of Science and Technology - Faculty of Mechanical and Power Engineering, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50 – 370 Wrocław

The study of coal mineral matter (minerals and other inorganic constituents in coal) is significant to different aspects of coal preparation and use as the minerals encountered in the coal react under thermal treatment [1]. Processes involving mineral matter include transformation to fly ash and bottom ash, abrasion, erosion and corrosion of boiler components and serious operational problems such as slag deposits due to fusion and crystallization at high temperatures [2]. Mineralogical analysis techniques such X-ray Diffraction (XRD) are commonly applied in studies of coal structure and properties, but they can also be used to studying the products of mineral reactions at high temperatures, providing a basis for understanding the transformations that take place among mineral matter components associated with coal utilization [3-4].

A coal ash sample was prepared by slow combustion in a muffle furnace at 500°C. Coal ash powder was pressed in cuvettes of dimensions 15x15mm. These were sintered during 24 hours in a muffle furnace at 700°C and 1000°C. The temperature of 700°C was chosen as representative for the low temperature furnace section, where main chemical changes and transformation of mineral matter take part. On the other hand, 1000°C was selected as representative for the high temperature furnace section, where slag phases are normally present in the samples. Crystalline phases present in the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD).



Fig. 1. X-ray diffractogram of sintered coal ash at 700°C.

The X-ray diffraction patterns for the coal ash samples (Fig. 1 and Fig, 2) were obtained using an X-ray diffractometer (DRON-1) using Co radiation (λ =1.7902 Å) filtered with Fe filter. Measurements were made using the step-by-step method with a displacement $\Delta 2\theta = 0.05^{\circ}$ in an angular range of $2\theta = (10 \div 66^{\circ})$. Diffractograms were analysed using the Xrayan program by comparing the interplanar distances d (d = $n\lambda/\sin\theta$), and the intensity of reflexes I with the appropriate Powder Diffraction Files.

The major crystalline phases identified in the lower temperature sintered sample were quartz (SiO₂) and anhydrite (CaSO₄) and these minerals have previously been identified as major components present in incinerator bottom ashes and coal fly ashes [2]. Hematite (Fe₂O₃) has also been identified in the sample, whereas such iron oxide minerals frequently appear along the thermal treatment due to the breakdown of common sulphides in coal such as pyrite. The bottom broad peak centered at $2\theta = 27^{\circ}$ could correspond to the formation of aluminosilicate glassy material.

Analysis of the sample sintered at higher temperature revealed that hypersthene $((Mg,Fe)SiO_3)$ was the principal phase, with significant amounts of anhydrite $(CaSO_4)$, hematite (Fe_2O_3) and quartz (SiO_2) .



Fig. 2. X-ray diffractogram of sintered coal ash at 1000°C.

The quartz and anhydrite peaks decreased on sintering, while new crystalline phases appear at higher temperature due to mineral matter transformation. XRD studies may be used to evaluate the nature of the mineral matter and the abundance of the different minerals, and so they are an important tool for evaluating the behaviour of different coals in preparation and utilization processes.

Literature

- [1] C.R. Ward. International Journal of Coal Geology, **165** (2016) 1.
- [2] C.R. Ward. International Journal of Coal Geology, 50 (2002) 135.
- [3] A. Smoliński, M. Stempin, N. Howaniec. Spectrochimica Acta Part B 116 (2016) 63.
- [4] S. Bethanis, C.R. Cheeseman, C.J. Sollars. Ceramics International, 28 (2002) 88.

X-RAY DIFFRACTION FOR BIOMASS ASH SAMPLES AT DIFFERENT SINTERING TEMPERATURES

Laura González Valdés, Dorota Nowak-Woźny

Wrocław University of Science and Technology - Faculty of Mechanical and Power Engineering, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50 – 370 Wrocław

Biomass is as a renewable, carbon-neutral energy source, with increased interest as a means of power generation and CO_2 emission reduction. However, the effects of ash generated during biomass combustion cannot be ignored as they represent a serious operational problem due to slag formation, fouling and/or corrosion in the boiler parts [1]. A proper understanding of biomass ash requires an accurate knowledge of the chemical composition, especially the primary mineral constituents, since these are the origins of the hazards mentioned above [2].

This work analyses a typical biomass ash in Poland, i.e. cereal pellet, which is widely used as pellet fuels or co-fired with coal, so the ash characteristics are of concern in applications. The ash sample was prepared by slow combustion in a muffle furnace at 500°C. Biomass ash powder was pressed in cuvettes of dimensions 15x15mm. These were sintered during 24 hours in a muffle furnace at 700°C and 1000°C. The temperature of 700°C was chosen as representative for the low temperature furnace section, where main chemical changes and transformation of mineral matter take part. On the other hand, 1000°C was selected as representative for the high temperature furnace section, where slag phases are normally present in the samples. For both samples X-ray diffraction (XRD) analysis was adopted to determine the crystalline phases present and to control the evolution of minerals with increasing temperature.



Fig. 1. X-ray diffractogram of sintered biomass ash at 700°C.

Biomass ash XRD analysis was performed on a X-ray diffractometer (DRON-1) using Co radiation (λ =1.7902 Å) filtered with Fe filter. Measurements were made using the step-by-step method with a displacement $\Delta 2\theta = 0.05^{\circ}$, scanning from 10° to 66°. The X-ray diffraction patterns for the biomass ash samples (Fig. 1 and Fig, 2) were analysed using the Xrayan program by comparing the interplanar distances d (d = $n\lambda/\sin\theta$) and the intensity of reflexes *I* with the appropriate Powder Diffraction Files.

The major crystalline phases identified in the lower temperature sintered sample were quartz (SiO₂) and mullite (Al₆Si₂O₁₃). Quartz is consider an original mineral that have undergone no phase transformations during combustion; however, mullite is reported as secondary mineral, generated along the combustion process [3].

For ash obtained at higher sintering temperature (1000°C), XRD results indicated that the chemical and mineral composition changed significantly. Quartz and mullite are still present, although the peaks in the XRD pattern are not that sharp.



Fig. 2. X-ray diffractogram of sintered biomass ash at 1000°C.

In addition, XRD patterns at higher sintering temperature also confirm the existence of calcium minerals in different form: $CaAl_2O_4$ and $CaSiO_3$ (wollastonite), both formed as a result of the thermal treatment and mineral matter transformation.

XRD studies may be used to evaluate the nature of the mineral matter and the abundance of the different minerals, and so they are an important tool for evaluating the behaviour of different fuels in preparation and utilization processes. Specially regarding biomass, which may provide significant environmental benefits, although large-scale utilization is still facing technical challenges.

- [1] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva, T. J. Morgan. Fuel 94 (2012) 1.
- [2] W. Wang, X. Liu, Y. Zheng. Asia-Pac. J. Chem. Eng., 9 (2014) 751.
- [3] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, C. G. Vassileva. Fuel 105 (2013) 40.

NONCOLLINEAR MAGNETIC ORDER IN Nd AND Sc DOPED SrFe₁₂O₁₉ HEXAFERRITE

<u>Katarzyna Pasińska</u>¹, Andrzej Hilczer², Bartłomiej Andrzejewski², Vasyl Kinzhybalo¹ and Adam Pietraszko¹

¹Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Okólna 2, 50-422 Wrocław ²Institute of Molecular Physics PAS, M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

M-type hexaferrites $AFe_{12}O_{19}$ (A = Sr, Ba, Pb) have a great variety of applications due to good chemical stability and corrosion resistivity as well as high saturation magnetization, coercivity and magnetic anisotropy [1]. Moreover they have recently become of great interest since the discovery of multiferroic behaviour in barium M-type hexaferrites with conical helicoidal magnetic moment ordering in BaFe_{12-x}Sc_xO₁₉ single crystals with $x \ge 1.2$ [2]. The magnetoelectric properties of Sc-doped barium and strontium hexaferrite single crystals has been confirmed by Balbashov et al. [3]. We proceeded to study the effect of Sc³⁺ doping on nanosized Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe₁₂O₁₉.

The Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO₁₉ series with substitution ratios x = 0.12, 0.36, 0.60, 0.84, 1.08, 1.32 were synthesized by the citric sol-gel method. The structure of the samples was controlled by X-ray diffraction (X'Pert PANalytical, Cu K_{α} , Bragg-Brentano geometry) and refined using the Rietveld method (HighScore Plus, standard setting *P*6₃/*mmc* space group No 194). The microstructure was characterized by scanning electron microscopy (FEI Nova NanoSEM) and magnetic properties were studied using PPMS (Quantum Design) with VSM probe. All samples were found to consist of a single hexagonal phase with crystallite size decreasing with increasing scandium doping (Fig. 1a). Ferrimagnetic hysteresis loop was observed for all samples in the temperature range 4-300 K and the coercivity was found to decrease for compounds with $x \ge 0.36$, as seen in Fig. 1b. Local maximum in the virgin magnetization curve (Fig. 1c) for samples with $x \ge 0.84$ we relate to Sc-induced contribution of conical helicoidal order of the magnetic moments in nanocrystalline Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe₁₂O₁₉.



Fig. 1. a) Mean crystallite size *versus x*, (b) temperature dependences of coercivity and (c) magnetization at 1 T for $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$.

- [1] R. C. Pullar, Progress Mater. Sci., 57 (2012) 1191.
- [2] Y. Tokunaga, Y. Kaneko, D. Okuyama, S. Ishiwata, T. Arima, S. Wakimoto, K. Kakurai, Y. Taguchi, Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.*, **105** (2010) 257201.
- [3] A. M. Balbashov, V. Yu. Ivanov, A. A. Mukhin, L. D. Iskhakova, Y. F. Popov, G. P. Vorob'ev, M. E. Voronchikhina, *JETP Lett.*, **101** (2015) 489.

CRYSTAL STRUCTURE OF Sc2Ni2Pb

Nataliya Gulay¹, Marek Daszkiewicz² and Yaroslav Kalychak¹

¹Analytical Chemistry Department of Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla and Mefodiya St. 6, 79005 Lviv, Ukraine ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland

In order to produce new compounds the sample with the Sc₂Ni₂Pb composition was prepared by arc melting of the pure metals in high-purity argon atmosphere. The purity of the ingredients was better than 99.9 wt. %. The alloy was remelted several times to ensure homogeneity. Total mass of the sample was about 1 g. The loss after the melting was less than 1 wt. %. Diffaction quality single crystal was selected from obtained alloy. The X-ray intensities data were collected on a Oxford Diffraction X'calibur four-circle single-crystal X-ray diffractometer with CCD Atlas detector, using graphite-monochromatized MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The raw data were treated with the CrysAlis Data Reduction program taking into account an absorption correction. The intensities of the reflections were corrected for Lorentz and polarization factors. The crystal structure was solved by Patterson methods and refined by the full-matrix least-squares method using SHELXL-2014 [1].

The Sc₂Ni₂Pb compound crystallize with Mn₂AlB₂ structure type (space group *Cmmm*, Pearson code oC10, Z = 2, a = 3.9638(1) Å, b = 13.5551(6) Å, c = 3.3557(1) Å, R1 = 0.0102, wR2 = 0.0249). The Sc atoms are surrounded by 17 neighbours (CN=17), the Ni atoms are located in trigonal prisms with three additional atoms (CN=9) and Pb atoms form distorted tetrahexahedrons (CN=14).



Literatura [1] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sec. A* A64 (2008) 112.

CRYSTAL STRUCTURE OF Er2.355La0.645Ge1.285S7

Marek Daszkiewicz¹, Olexander Smitiukh², Oleg Marchuk² and Lubomir Gulay³

¹Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P. O. Box 1410, 50-950 Wrocław, Poland
²Department of Inorganic and Physical Chemistry, Eastern European National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine
³Department of Ecology and Protection of Environment, Eastern European National University, Voli Ave 13, 43009 Lutsk, Ukraine

Systematic investigation of phase relations and crystal structure of the compounds in complex rare earth chalcogenide systems is important way for searching of new materials with interesting properties [1, 2]. The formation of new quaternary compound at the composition close to "Er₃Ge_{1.25}S₇" was established during the investigation of the phase relations in the Er₂S₃-La₂S₃-GeS₂ system at 500 °C. Several samples of the Er_{3-x}La_xGe_{1.25}S₇ (x=0-0.7) composition were prepared using high temperature technique. The calculated amounts of the elemental constituents (the purity was better than 99.9 wt. %) were sealed in evacuated quartz tubes. The synthesis was realized in a tube resistance furnace. The ampoules were first heated with a rate of 30 °C per hour up to 1150 °C, and then kept at this temperature for 3 hours. Afterwards, the samples were cooled slowly (10 °C per hour) down to 500 °C, and annealed at this temperature for 720 hours. Subsequently, the ampoules were quenched in cold water. The obtained samples were checked by X-ray powder diffraction (DRON-4-13 powder diffractometer, CuKa radiation). Phase analysis was carried out. The formation of quaternary compound was observed at the composition $Er_{3-x}La_xGe_{1.25}S_7$ (x=0.6). Diffraction quality single crystal suitable for crystal structure investigation was selected from the respective sample. The X-ray intensities data were collected on a Oxford Diffraction X'calibur four-circle single-crystal X-ray diffractometer with CCD Atlas detector, using graphite-monochromatized MoK α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å). The raw data were treated with the CrysAlis Data Reduction program taking into account an absorption correction. The intensities of the reflections were corrected for Lorentz and polarization factors. The crystal structure was solved by Patterson methods and refined by the full-matrix least-squares method using SHELXL-2014. Acentric space group P63 was checked with the PLATON program, and no additional symmetry elements were found. The crystal structure of the Er2.355La0.645Ge1.285S7 compound belongs to the $Dy_3Ge_{1,25}S_7$ structure type (space group P6₃, Pearson symbol hP24-1.43, a = 9.6934(3)) Å, c = 5.8680(2) Å, R1 = 0.0229, wR2 = 0.0450). The position of the mixture of the randomly distributed Er and La atoms in Er2.355La0.645Ge1.285S7 corresponds to the position of Dy in Dy₃Ge_{1.25}S₇. The positions of Ge and S in Er_{2.355}La_{0.645}Ge_{1.285}S₇ and Dy₃Ge_{1.25}S₇ are similar.

- [1] Lubomir D. Gulay, Marek Daszkiewicz, Vol. 41, Ch. 250 (2011), [in] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, [Ed] Karl A. Gschneidner, Jr., Jean-Claude G. Bünzli and Vitalij K. Pecharsky.
- [2] Lubomir D. Gulay, Marek Daszkiewicz and Oleg V. Marchuk, Vol. 48, Ch. 275 (2015), [in] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, [Ed] Jean-Claude G. Bünzli and Vitalij K. Pecharsky.

GENERALIZED PENROSE TILING AS A MODEL FOR STRUCTURE REFINEMENT OF DECAGONAL QUASICRYSTALS

M. Chodyń, P. Kuczera and J. Wolny

Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Mickiewicz Avenue 30, 30-059 Krakow, Poland e-mail: maciej.chodyn@gmail.com Keywords: quasicrystals, structure factor, Generalized Penrose Tiling

The Generalized Penrose Tiling (GPT)[1,2] can be considered a promising alternative for Penrose Tiling (PT) as a model for decagonal quasicrystal refinement procedure, particularly in the statistical approach (also called the Average Unit Cell (AUC) approach) [3]. The statistical method using PT has been successfully applied to structure optimization of various decagonal phases [4]. An application of the AUC concept to the GPT[5,6] will be presented.

In the higher dimensional (*n*D) approach, PT is obtained by projecting a 5D hypercubic lattice through a window consisting of four pentagons, called the atomic surfaces (ASs), in perpendicular space. The vertices of these pentagons together with two additional points form a rhombicosahedron. The GPT is created by projecting the 5D hypercubic lattice through a window consisting of five polygons, generated by shifting the ASs along the body diagonal of the rhombicosahedron. Three of the previously pentagonal ASs will become decagonal, one will remain pentagonal and one more pentagon will be created (for PT it is a single point). The structure of GPT will depend on the shift parameter. Its building units are still thick and thin rhombuses, but the matching rules and the tiling change. A diffraction pattern of GPT has peaks in the same positions as regular PT, however, their intensities are different.

First, to test possibility of refining of shift parameter, binary decagonal quasicrystal structure with arbitrary decoration for a given shift value was simulated. After successfully fitting the simulated tiling, the procedure was applied to the experimental diffraction data decagonal Al-Cu-Rh quasicrystal.

- [1] K. N. Ishihara, A. Yamamoto, Acta Cryst. A44, 508-516(1988)
- [2] A. Pavlovitch, M. Kleman, J Phys a-Math Gen.20, 687-702(1987)
- [3] J. Wolny, Phil. Mag.77, 395-414(1998)
- [4] P. Kuczera, J. Wolny, W. Steurer, *Acta Cryst.***B68**, 578–589 (2012)
- [5] B. Kozakowski, J. Wolny, Acta Cryst. A66, 489-498(2010)
- [6] M. Chodyn, P. Kuczera, J. Wolny, Acta Cryst. A71, 161–168(2015)

DEFEKTY WZROSTOWE W CIENKOŚCIENNYCH OBSZARACH MONOKRYSTALICZNYCH RDZENIOWANYCH ŁOPATEK TURBIN

Jacek Krawczyk, Anna Tondos, Włodzimierz Bogdanowicz

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, jacek.krawczyk@us.edu.pl

Łopatki turbiny spalinowej są podczas pracy narażone na duże obciążenia mechaniczne o skomplikowanym charakterze oraz działanie wysokiej temperatury i agresywnego środowiska. Z tego powodu produkuje się je obecnie najczęściej w postaci wentylowanych monokrystalicznych odlewów z nadstopów niklu. Ta skomplikowana technologia wytwarzania umożliwia otrzymanie łopatek o wymaganych właściwościach wytrzymałościowych pod warunkiem zachowania m.in. zadanej orientacji krystalograficznej oraz wysokiej doskonałości struktury, co bezpośrednio związane jest z parametrami technologicznymi procesu otrzymywania. Ze względu na specyficzną strukturę nadstopów i skomplikowany kształt łopatek, w procesie krystalizacji mogą powstawać różnego rodzaju defekty wzrostowe, które nie są eliminowane w dalszych etapach produkcji. Z tego powodu istotnym jest, aby dokonać analizy zdefektowania struktury, szczególnie w obszarach cienkościennych łopatek w stanie *as-cast*, co było celem niniejszej pracy.

Analizę zdefektowania wentylowanych łopatek wykonano na podstawie badań przeprowadzonych metodami elektronowymi i rentgenowskimi, w tym metodą rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej i Lauego oraz mapowania orientacji krystalicznej z użyciem dedykowanego dyfraktometru firmy Freiberg Instruments EFG. Obserwacje struktury dendrytycznej prowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z zastosowaniem elektronów wstecznie rozproszonych, dokonując obserwacji morfologii dendrytów w całej objętości łopatki. W wybranych punktach na kilku przekrojach poprzecznych łopatki wykonano analizę metodą dyfrakcji Lauego celem wyznaczenia orientacji krystalograficznej i symetrii sieci krystalicznej. Orientację krystalograficzną określono również poprzez wykonanie map rozkładu kąta odchylenia kierunku [001] od osi łopatki z zastosowaniem metody Ω -skan. Metoda dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej posłużyła do analizy występowania granic niskokątowych i bloków krystalicznych, powstających podczas wzrostu kryształu. Badano rozmieszczenie defektów oraz wpływ geometrii łopatki na ich tworzenie.

Otrzymane wyniki badań [1,2] mogą przyczynić się do modyfikacji parametrów procesu otrzymywania łopatek turbin, co z kolei może pośrednio przełożyć się na podwyższenie temperatury pracy czy wydłużenie czasu ich eksploatacji, zwiększając ekologię i zmniejszając zużycie paliwa budowanych maszyn.

Literatura

[1] J. Krawczyk, Arch. Metall. Mater. 61, 2B (2016) 1129.

[2] J. Krawczyk, W. Bogdanowicz, J. Siewniawski, K. Kubiak Acta Phys Pol A, 130, 4 (2016) 1100.

TEORIA ODDZIAŁYWAŃ WIELOCIAŁOWYCH W ZASTOSOWANIU DLA UKŁADÓW STABILIZOWANYCH WIĄZANIAMI WODOROWYMI I HALOGENOWYMI

Aneta Lutyńska, Małgorzata Domagała, Marcin Palusiak

Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej; Ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

W prezentowanych badaniach przeprowadzono analizę oddziaływań w układach trójciałowych, złożonych z cząsteczki R-X (gdzie R=CH₃,CF₃ i X=Cl,Br,I) (1) oddziałującej z cząsteczkami izocyjanowodoru HNC (2) oraz cyjanowodoru HCN (3). Kąt pomiędzy atomami budującymi mostki wiązania wodorowego i halogenowego (X,H,N) został zablokowany na około 90°, aby wyeliminować dodatkowe oddziaływania między cząsteczkami 2 i 3, występującymi we wcześniejszych badaniach [1]. W celu oszacowania energii poszczególnych wiązań w kompleksie oraz nieaddytywnego wkładu do energii całkowitej oddziaływania wykorzystano podejście wielociałowe [1].

Następnym krokiem było zastąpienie we wszystkich układach, cząsteczki HCN cząsteczką kwasu mrówkowego. Rysunek 1 przedstawia schemat analizowanych oddziaływań w pierwszym etapie badań (a) i w nowych kompleksach R-X (gdzie R=CH₃,CF₃ i X=Cl,Br,I) oddziałujących z kwasem mrówkowym i cząsteczką izocyjanowodoru HNC lub wodą (b).

Obliczenia dla badanych układów zostały wykonane metodami DFT z użyciem oprogramowania Gaussian 09 [2]. Geometrie badanych układów zostały zoptymalizowane na poziomie ω B97XD/aug-cc-pVTZ dla kompleksów z atomami Cl i Br oraz na poziomie ω B97XD/def2TZVP dla kompleksów z atomem I. Dla kompleksów trój- i dwuciałowych przeprowadzono topologiczną analizę rozkładu gęstości elektronowej w oparciu o teorię kwantową "Atomy w cząsteczkach" [3].



Rys. 1. Układ przestrzenny oddziałujących cząsteczek w badanych kompleksach.

- [1] M. Domagała, P. Matczak, M. Palusiak, "Halogen bond, hydrogen bond and N...C interaction On interrelation among these three noncovalent interactions", *Comput. Theor. Chem.*, **998**, (2012) 26-33.
- [2] M.J. Frisch, et. al., *Gaussian 09*; Revision D.01, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2009).
- [3] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press: New York, (1990).

KOOPERATYWNOŚĆ WIĄZAŃ WODOROWYCH, HALOGENOWYCH I CHALKOGENOWYCH W ANALIZOWANYCH KOMPLEKSACH SIARKI

Aneta Lutyńska, Małgorzata Domagała, Marcin Palusiak

Wydział Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, Katedra Chemii Teoretycznej i Strukturalnej; Ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

Celem prezentowanych badań jest potwierdzenie podwójnej roli atomu siarki jako akceptora i donora elektronów, tak jak ma to miejsce w przypadku atomu halogenowego^[1,2]. Układy modelowe będące fragmentami większych odpowiedników znalezionych w Krystalograficznej Bazie Danych^[3], zostały dobrane w taki sposób, aby powstałe kompleksy (dimery i trimery) stabilizowane były przez różne typy oddziaływań niekowalencyjnych, t.j.: wiązanie wodorowe, halogenowe i chalkogenowe. Trójskładnikowe kompleksy [(CX₃)₂S][R₁][R₂], gdzie X = H, F oraz dwa kompleksy dwuskładnikowe [(CX₃)₂S][R], gdzie X=H, F, zostały schematycznie przedstawione na Rysunku 1.

W pierwszym etapie badań zoptymalizowano geometrie badanych układów na poziomie ω B97XD/6-311++G(d,p), korzystając z oprogramowania Gaussian 09^[4]. Kolejnym krokiem była topologiczna analiza rozkładu gęstości elektronowej przy wykorzystaniu kwantowej teorii "Atomy w cząsteczkach" Richarda Badera (QTAIM)^[5]. Dokładna analiza parametrów energetycznych i najważniejszych parametrów topologicznych w punktach krytycznych wiązań (BCP), dała możliwość porównania mocy tych oddziaływań oraz pokazała efekt ich wzajemnego oddziaływania na siebie (kooperatywność/antykooperatywność).



Rys. 1. Układy oddziałujących fragmentów w kompleksach atomu siarki.

- [1] P. Politzer, J.S. Murray, T. Clark, *Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction, Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 7748–7757.
- [2] A.C. Legon, *The halogen bond: an interim perspective, Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12** (2010) 7736–7747.
- [3] F.H. Allen, Acta Cryst. Sect B, 58 (2002) 380.
- [4] M.J. Frisch, et. al., Gaussian 09 rev. D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, (2009).
- [5] R. F. W. Bader, Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press: New York, (1990).

X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF CHALCONES AND ITS DERIVATIVES WITH OTHER STRUCTURAL INFORMATION BASED ON CSD

<u>Magdalena Pruska</u>¹, Mariusz Zapadka², Bogumiła Kupcewicz², Magdalena Małecka¹

¹Department of Theoretical and Structural Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, Łódź, 90-236, Poland ²Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Collegium Medicum, Nicolaus Copernicus University, Jurasza 2, 85-089 Bydgoszcz, Poland magdalena.pruska@uni.lodz.pl

Chalcones are a subgroup of flavonoids - plant compounds which together with their derivatives demonstrate wide range of biological activities [1] . Basic structure skeleton of a chalcone moiety consists two aromatic rings covalently linked by carbonyl short chain. The crystal structures for three chalcones derivatives will be presented. The search of CSD [2] was carried out and revealed 2575 similar structures. A special attention was paid on angle between planes. Analysis of geometric parameters gives wide range of investigated angle. We will analyze the influence of crystal structure packing on given angle α based on the obtained data.



- [1] Sahu, N. K.; Balbhadra, S. S.; Choudhary, J.; Kohli, D. V. Curr. Med. Chem. 2012, 19, 209.
- [2] The Cambridge Structural Database, C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, Acta Cryst. (2016). B72.

DISCOVERING THE LANDSCAPE OF PYRIDINE-PYRIDINE INTERACTIONS

<u>Tomasz Sierański</u>

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

Non-covalent interactions (NCI) involving heteroatomic aromatic ring systems have recently received greater attention. They play a key role in the structures of biomolecules, molecular recognition, material science and nanoengineering. This is especially true for rings with a nitrogen atom in their framework. N-heterocyclic ring systems, because of their distinctive electronic properties, may be involved in different interaction patterns including π -stacking and hydrogen bonds.[1-2] Hence, such rings are considered as useful recognition elements in many biological systems. They are also a key component in many known molecules used as drugs.

Though some significant progress has been definitely made in the study of interactions involving N-heterocycles, most studies only focuses on analyzing of stationary geometries saying nothing of a whole range of many other configurations. Accurate potential energy maps (PES) of such interactions are not available and it is impossible to see how the stability of a particular system changes along with various geometrical parameters. Such maps, if they were present, would literally give a new way to look into the stacked interactions patterns.

Hence, as the main focus of this study, the extremely extensive analysis of potential energy surfaces of model pyridine-pyridine dimers has been selected. The interaction energies of approximately 25000 systems have been calculated. The pyridine molecule was chosen because it is a simple and commonly used model of and N-heterocyclic ring system for the study of NCI. A pyridine ring also appears in many biologically important compounds such B vitamins and number of alkaloids [3] It is also utilized as a versatile core in the pharmaceutical field.[4]

As the interaction energies of a large number of systems were to be calculated, all the calculations have been carried out using a dispersion-corrected density functional. As an appropriate density functional B3LYP-D3BJ[5] was selected. Other calculations, such as natural bond orbital and energy decomposition, have also been applied.

The performed study, involving the combination of many different methods, has revealed the complexity of the stacking interactions. Apart from providing a "literal new look" into pyridine interaction patterns (an accurate multidimensional PES maps) another picture has emerged. A stacking interaction in a pyridine dimer "is seen" as a combination of many different sources of the interaction energy, including orbitalorbital interactions, what is true for many different geometries.

- [1] M. Guin, G. N. Patwari, S. Karthikeyan, Phys Chem Chem Phys 13 (2011) 5514.
- [2] E. E. Weinert, C. M. Phillips-Piro, M. A. Marletta, J Inorg Biochem 127 (2013) 7.
- [3] M. Baumann, I. R. Baxendale, Beilstein J Org Chem 9 (2013) 2265.
- [4] A. Chaubey, S. N. Pandeya, Asian J Pharm Clin Res 4 (2011) 5.
- [5] B. Brauer, M. K. Kesharwani, S. Kozuch, J. M. L. Phys Chem Chem Phys 18 (2018) 20905.

LUDWIK MARIAN CHROBAK – KRYSTALOGRAF. WSPOMNIENIE W 35. ROCZNICĘ ŚMIERCI

Alicja Rafalska-Łasocha^{1,2}, Wiesław Łasocha^{1,3}

¹Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków ²Komisja Historii Nauki Polskiej Akademii Umiejętności, ul. Sławkowska 17, 30-001 Kraków ³Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Ludwik Marian Chrobak urodził się 16 lipca 1896 roku w Krakowie. Tam też, od czwartego roku życia, uczęszczał do szkoły pospolitej im. św. Barbary, a następnie do krakowskich gimnazjów. W 1914 r. otrzymał świadectwo dojrzałości i rozpoczął studia na Wydziale Filozoficznym Uniwersytetu Jagiellońskiego. W 1916 r. wcielono go do armii austriackiej gdzie pełnił służbę przy 16 p. Strzelców, a potem w Arsenale Lotniczym w Wiedniu. Po powrocie w 1918 r. kontynuował studia na Uniwersytecie Jagiellońskim. W roku 1919, jeszcze jako student, otrzymał stanowisko asystenta w Zakładzie Mineralogii UJ u prof. Stefana Kreutza. W latach 1919–1920 pełnił też obowiązki asystenta w Akademii Górniczej w Krakowie.

Absolutorium otrzymał w 1922 r. Dzięki staraniom prof. Kreutza oraz talentom technicznym dr. Chrobaka w Zakładzie Mineralogicznym UJ została skonstruowana jedna z pierwszych w Polsce (1926 r.) aparatura rentgenowska do badania struktury kryształów. Jako wybitnie uzdolniony młody specjalista w dziedzinie powstającej dopiero na ziemiach polskich rentgenografii, w latach 1926-1927, Ludwik Chrobak prowadził również wykłady i ćwiczenia z krystalografii na Uniwersytecie w Poznaniu.





Rys. 1. Obraz dyfrakcyjny obracanego kryształu chlorku potasu zarejestrowany przez L. Chrobaka w 1929 roku. [1]

Rys. 2. Obraz dyfrakcyjny chlorku potasu uzyskany metodą Chrobaka tzw. *back reflection Laue*

W roku akademickim 1931/1932 dr Chrobak otrzymał stypendium z Fundacji Rockefellera na studia z rentgenografii w Instytucie Rockefellera w Nowym Jorku. Pracował tam w laboratorium rentgenograficznym kierowanym przez R.W.G. Wyckoffa. Efektem naukowego stażu były między innymi publikacje:

L. Chrobak, X-ray scattering power of metallic silver for Kα copper radiation, Z. f. Krist. 84, Lipsk 1933, pp. 475-477; L. Chrobak: Quantitative Spectrometric Studies of Ammonium and of Potassium Cupric Chloride Dihydrate (NH4) 2CuCl4.2H₂0 and K2CuCl4.2H20. Z. f. Krist. 88, Lipsk 1934, pp. 35-47. Ostatnia publikacja była podstawą jego pracy habilitacyjnej pt. Studia nad budową kryształów chlorku miedziowo-amonowego dwuwodnego. W 1935 r. dr Chrobak uzyskał tytuł docenta habilitowanego krystalografii, a w roku 1938 nominację na stanowisko profesora nadzwyczajnego Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie. Zajmował się tam fizyko-chemicznymi minerałów, hodowla badaniami kryształów, analiza rentgenostrukturalna i rentgenospektralna i rozwojem innych metod badawczych z wykorzystaniem promieni X. Wspólnie z Tadeuszem Baranowskim prowadził też krystalizację białek, a rezultaty opublikowane zostały w 1939 r. [2], równocześnie z wynikami Maksa Perutza (laureata Nagrody Nobla w 1962 r. za badania nad strukturami białek) Planowane badania rentgenograficzne nie zostały zrealizowane z powodu wybuchu II wojny światowej.

Do 1940 r. Ludwik Chrobak opublikował łącznie z okresem krakowskim 21 prac naukowych (głównie w języku niemieckim i angielskim). Pokazują one jego duże umiejętności w stosowaniu technik rentgenograficznych do badań strukturalnych. W publikacji pt. *Die "zurűckreflektierten" Laue-Interferenzbilder*. Zeitschr. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. 82, 342-47 (1932) przedstawił jako pierwszy na świecie aparaturę i szczegóły techniczne metody komplementarnej do metody Lauego, nazywając ją "back reflection Laue". Nazwa tej techniki pomiarowej, nadana przez Ludwika Chrobaka, używana jest do dzisiaj, a metoda cieszy się nadal zainteresowaniem i jest wciąż cytowana w literaturze fachowej. Pracę tę cytują również w poważnych podręcznikach naukowych takie autorytety jak Linus Pauling [3,4].

Po wojnie profesor Chrobak pracował na uczelniach we Wrocławiu, Szczecinie i Warszawie. Gdy w 1953 r. wprowadzono obligatoryjny kurs krystalografii na kierunkach chemii uniwersyteckiej, program nauczania opracowany został przez prof. Chrobaka [5]. Choć niewątpliwie należy do pionierów krystalografii w Polsce, nie ma dotąd w polskiej literaturze opracowań jego dorobku naukowego. We wspomnieniach jego studentów możemy natomiast przeczytać:

[...] gładko obroniłem pracę dyplomową w Katedrze Krystalografii u profesora Ludwika Chrobaka. Praca ta i kontakty z profesorem w niezwykłej atmosferze tej katedry, wyrobiły we mnie poczucie swobody działania w różnych dziedzinach chemii. Profesor Chrobak, który kwestionował autorytety, hierarchie, układy polityczne i socjalne, był jednym z nielicznych autorytetów swojej epoki, godnym brania z niego przykład.[6].

Ludwik Chrobak zmarł 7.08.1982 r. w Warszawie. Spoczywa na cmentarzu na Salwatorze w Krakowie

- [1] Archiwum Zakładu Mineralogicznego UJ, dzieki uprzejmości dr. hab. Michała Skiby.
- [2] L. Chrobak, T. Baranowski, Über Verschiedene Hexagonale Kristalle des A-Myogens aus Kaninchenmuskulatur, Comptes Rendus (Doklady) de l'Academie des Sciences de l'URSS, Volume XXVIII, Nr 8, 725-726, 1940.
- [3] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, s. 158-159.
- [4] J.L. Amoros, M. J. Buerger, M. C. de Amoros, *The Laue Method*, New Jork, Acad. Press, s. 120.
- [5] Z. Kosturkiewicz, Krystalografia w Polsce, Wiadomości Chemiczne, 2014, 68, 5-6, s.357-379.
- [6] Jubileusz 50-lecia Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. 1955-2005 Pod redakcją Zbigniewa Wielogórskiego. Warszawa 2005 Wydział Chemii UW, s. 358.

CZYNNIKI DETERMINUJĄCE PLANARNOŚĆ GRUPY NITROWEJ WZGLĘDEM PIERŚCIENIA BENZENOWEGO W STRUKTURACH KRYSTALICZNYCH ZAWIERAJĄCYCH FRAGMENT NITROBENZENOWY

Anna Jezuita, Krzysztof Ejsmont

Wydział Chemii, Uniwersytet Opolski, ul. Oleska 48, 45-052 Opole Anna Jezuita: ajezuita@uni.opole.pl

Nitrozwiązki mają ogromne znaczenie ze względu na szerokie zastosowanie w przemyśle organicznym, m.in. w produkcji chemikaliów, leków [1], materiałów wybuchowych [2] oraz nawozów [3]. Z badawczego punktu widzenia grupa nitrowa, z uwagi na silnie elektrono-akceptorowy charakter i wysoką elektroujemność w skali Paulinga (różniącą się w zależności od sposobu ułożenia względem układu) silnie wpływa na strukturę π elektronową związku do którego jest przyłączona, tym samym na istotną zmianę jego właściwości. W Cambridge Structural Database (CSD) [4] zdeponowanych jest ponad 38 tys. struktur krystalicznych nitrozwiązków, wśród których, największy udział posiadają związki zawierające fragment nitrobenzenowy.

Celem prezentowanego projektu była analiza sposobu ułożenia grupy nitrowej względem płaszczyzny pierścienia benzenowego w wybranych pochodnych nitrobenzenu w strukturach krystalicznych znajdujących się w CSD. Wzajemne skręcenie płaszczyzny grupy nitrowej i fenylowej może mieć swoje źródło w oddziaływaniach sterycznych pomiędzy podstawnikami oraz oddziaływaniach międzycząsteczkowych, głównie wiązań wodorowych tworzonych przez atomy tlenu grupy nitrowej w ciele stałym. W celu określenia zmian konformacji grupy nitrowej w krysztale, analizowano struktury, w których podstawniki różniły charakterem elektronowym i elektroujemnością atomu łączącego oraz występowały w strukturach krystalicznych w każdej pozycji podstawienia (*orto, meta, para*) w stosunku do grupy nitrowej. Dodatkowo podjęto próbę znalezienia korelacji pomiędzy wartością kąta między tymi płaszczyznami a indeksami aromatyczności (HOMA, Harmonic Oscillator Model of Aromaticity; NICS, Nucleus Independent Chemical Shift), co umożliwiło określenie w jakim stopniu ułożenie grupy nitrowej determinuje aromatyczność pierścienia benzenowego.

- [1] J. Xu Tetrahedron 68 (2012) 10696.
- [2] D.M Badgujar, M.B. Talawar, S.N Asthana, P.P Mahulikar, *J Hazard Mater* **151** (2008) 289.
- [3] J. Rouchaud, O. Neus, K. Cool, R. Bulcke, Toxicol Environ Chem 77 (2000) 31.
- [4] F.H. Allen Acta Cryst. B58 (2002) 380.

CROSS-SEEDING EFFECT ON CHALLENGING PROTEINS CRYSTALLIZATION

<u>Izabela Szymczak</u>, Maria Rutkiewicz-Krotewicz, Julita Tałaj, Kamil Zieliński, Grzegorz Bujacz

Institute of Technical Biochemistry, Faculty of Biotechnology and Food Sciences, Lodz University of Technology, Stefanowskiego 4/10, 90-924 Lodz

Crystallization process remains a major bottleneck in the determination of protein structures by X-ray crystallography. Although many methods have been tried to improve the production of protein crystals, it is still a trial and error process. For most proteins, obtaining crystals in the initial screening process can be a very frustrating procedure. It is quite common that proteins, which can be easily purified and concentrated to a very high level, produce no crystals in initial screens and many drops remain clear [1]. Spontaneous nucleation does not occur probably because sufficient level of supersaturation cannot be reached. If seeds are inserted into a crystallization drop at the very beginning, achievement of the supersaturation is not necessary and crystal can grow even from metastable stage. Therefore, seeding has now become a well-established strategy for the optimization of crystallization conditions [2]. It is a crystallization method in which crystals or crystalline material generated in one experiment is transferred to a new one. This crystalline material acts as a nucleation site for crystal growth in the new experiment. In a variation of seeding termed Microseed Matrix Screening MMS, seeds are transferred from an initial crystallization experiment into a variety of new and often unrelated crystallization conditions. MMS is a simple, time- and cost-efficient optimization method that is applicable to many recalcitrant crystallization problems [3].

Crystallization of *Arthobacter* β -D-galactosidase complexes with ligands was performed using various commercially available crystallization screens, due to the fact that the salt conditions, in which the native protein crystals grew, were unsuitable for the crystallization of complexes. The optimization conditions including various precipitants have not resulted in occurrence of the complex crystals, as well. Microseeds made from initial crystals of wild type of *Arth* β DG were introduced into new conditions varying from the original by the addition of ligands: lactose and IPTG, which resulted in production of desired quality crystals, confirming that MMS was essential for obtaining these crystals.

Crystallization of number of serum albumins using MMS prove that crossseeding using homologous proteins has a great impact on the number of obtained crystals, shortens crystallization time and improves crystal morphology. It can also help in the identification of the new crystallization conditions and in obtaining different crystal forms.

- [1] A. Abuhammad et al. Cryst. Growth Des., 17 (2017) 913-924
- [2] A. D'Arcy et al. Acta Cryst. D, 63 (2007) 550-554
- [3] A. D'Arcy et al. Acta Cryst. F, 70 (2014) 1117–112

THE EVOLUTION OF BAFE₁₂O₁₉ PHASE CREATION CONTROLLED BY [OH⁻]/[NO³⁻] RATIO IN MICROWAVE HYDROTHERMAL SYNTHESIS

K. Chybczyńska¹, K. Pasińska², R. Motała³, A. Hilczer¹

¹Institute of Molecular Physics Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland ²Institute of Low Temperatures and Structure Research Polish Academy of Sciences, Wroclaw, Poland ³Institute of Plant Protection National Research Institute, Poznan, Poland

M-type barium hexaferrites (BaFe₁₂O₁₉, BaM) are industrially important magnetic materials with numerous technological applications in permanent magnets, microwave devices, magnetic recording media and magnetooptical devices [1]. BaM crystals have the form of hexagonal platelets with direction of magnetization perpendicular to the surface. They can be obtained by various methods like: chemical coprecipitation, molten salt, sol-gel technique, hydrothermal synthesis, and glass crystallization [2]. Moreover, the hexaferrites can be attractive for a variety of applications, if the crystallite size could be reduced below the critical size of single-domain superparamagnetic state.



Figure 1. XRD patterns for BaM 1-5 samples synthesized at the Fe³⁺/Ba²⁺ ratio n = 8. The [OH⁻]/[NO³⁻] ratio was varied from 3 to 10.

Nanocrystalline BaFe₁₂O₁₉ powders were prepared by microwave hydrothermal method at 190 °C / 60 min (sample BaM 1-4) and 190 °C / 30 min (sample BaM5). It has been reported that hydrothermal synthesis can be controlled by variation in the $n = [Fe^{3+}/Ba^{2+}]$ ion ratio: n > 8 favors formation of BaFe₂O₄, BaCO₃ parasites, whereas at

lower *n* values α -Fe₂O₃ appears as a parasite. In our approach, aimed at optimization of microwave activated hydrothermal synthesis of BaM hexaferrites, the $[Fe^{3+}/Ba^{2+}]$ ratio was fixed at n = 8, whereas the ratio $n = [OH^{-}]/[NO^{3-}]$ varied from 3 to 10. The X-ray diffraction patterns shown in Fig. 1 indicate that change in the m value plays a crucial role in formation of unwanted phases. The BaM1 and BaM2 samples synthesized with low values of the [OH⁻]/[NO³⁻] ratio (n = 3 and 6) are multiphase, with clearly visible α -Fe₂O₃ reflections. Along with an increase in the $[OH^{-}]/[NO^{3-}]$ ratio, the intensity of α - Fe_2O_3 and $BaCO_3$ peaks decreases and for n = 10 (samples BaM4, BaM5) only hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ reflections are apparent. The low intensity of BaM reflexes and their broadening suggest presence of nanoparticles. The powder of hydrothermally synthesized M-type hexaferrites consists of agglomerated hexagonal nanoplatelets the thickness of which is dependent on the synthesis conditions. Fig. 2 shows examples of scanning electron microscope image (FEI Nova NanoSEM) of M-type hexaferrites obtained by hydrothermal method. SEM image of BaFe₁₂O₁₉ powder synthesized at 190 °C for 1 h with $[Fe^{3+}/Ba^2] = 8$ and $[OH^-]/[NO^{3-}] = 3$ is presented in Fig. 2(a), whereas the image of Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{11.64}Al_{0.36}O₁₉ powder synthesized at 240 °C for 1 h with $[Fe^{3+}/Ba^{2}] = 4$ and $[OH^{-}]/[NO^{3-}] = 5$ is shown in Fig. 2(b).



Figure 2. SEM micrographs of hexaferrites: (a) BaFe₁₂O₁₉ (BaM1) and (b) Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{11.64}Al_{0.36}O₁₉.

- [1] D. Primc, M. Drofenik, D. Makovec, Low-temperature hydrothermal synthesis of ultrafine strontium hexaferrite nanoparticles, Eur. J. Inorg. Chem. (2011) 3802-3809. doi:10.1002/ejic.201100326.
- [2] M.N. Danchevskaya, Y.D. Ivakin, L.F. Martynova, G.P. Muravieva, Hydrothermal synthesis of barium hexaferrite, High Press. Res. 20 (2001) 265-271. doi:10.1080/08957950108206173.

PLAKATY – SESJA B POSTERS – SESSION B

ROZKŁAD GĘSTOŚCI ELEKTRONOWYCH W DWUHYDRACIE BIS(WODOROFOSFOENOLOPIROGRONIANU) WAPNIA

Adrian Mermer

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

Fosfoenolopirogronian (PEP) jest jednym z tzw. wysokoenergetycznych fosforanów organicznych, które w organizmach żywych m.in. regenerują adenozynotrifosforan (ATP) z adenozynodifosforanu (ADP)[1]. Poznanie natury rozkładu gęstości elektronowej tej grupy związków posłużyć może do uzyskania odpowiedzi na pytanie dotyczące genezy występującego wśród fosforanów organicznych zróżnicowania wartości entalpii swobodnej hydrolizy ΔG_h^0 . gęstości elektronowei Przedstawiono ekspervmentalnv rozkład dwuhvdratu bis(wodorofosfoenolopirogronianu) wapnia [HPO₄C (CH₂)COOH⁻]₂·Ca²⁺·(H₂O)₂ [2] wsparty obliczeniami DFT.



Rys 1. Anion [HPO₄C (CH₂)COOH⁻] z najbliższym otoczeniem(lewa). Mapa Laplasjanu w płaszczyźnie reszty enolopirogronianowej tworzonej przez atomy C2 C1 C3 (prawa).

W nawiązaniu do pracy [3] widać, iż wiązanie estrowe ma charakter wiązania kowalencyjnego spolaryzowanego, które mimo ujemnej wielkości Laplasjanu (-17.36(11) e·Å⁻⁵) w punkcie krytycznym, nie charakteryzuje się ciągłością obszarów koncentracji ładunku (VSCC) w obszarze międzyatomowym. Wartości ρ_{c} = 2.009(25) e·Å⁻³) i d(O4-C2)=1.3693(4) Å wskazują, że charakter kowalencyjny tego wiązania jest silniejszy niż w analogu strukturalnym pozbawionym wiązania podwójnego w pobliżu tlenu estrowego (fosfoglikolan).

- [1] J. L. Berg, J. Tymoczko, L. Stryer, Biochemia, 5. edycja., (2002) 373-382.
- [2] T. Lis, M. Kuczek, Acta Cryst. C., 47 (1991) 1598-1600.
- [3] A. Mermer, T. Lis, P. Starynowicz, *RSC Adv.*, **5** (2015) 96623-96638.

A NOVEL PSEUDOPOLYMORPH OF TICAGRELOR. INSIGHT INTO SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURE BY C-H...F, π ... π , C-H... π INTERACTIONS

J. Bojarska¹, W. Maniukiewicz², M. Remko², A. Fruziński¹

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź,

²Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University in Bratislava, Odbojárov 10, SK-832 32 Bratislava, Slovakia.

The molecular and crystal structure landscape of a new drug ticagrelor [chemical name: 1*S*, 2*S*, 3*R*, 5*S*)-3-[7-{[(1*R*, 2*S*)-2-(3,4-difluorophenyl) cyclopropyl]amino}-5-(propylthio)-3H-[1,2,3]triazolo[4,5-d]pyrimidin-3-yl]-5-(2-hydroxyethoxy)

cyclopentane-1,2-diol] adenosine derivative, the first per-orally bioavailable, a reversible and direct-acting, selective P2Y₁₂-receptor antagonist, which blocks adenine diphosphate [1, 2] has been investigated by using a combined experimental and theoretical approach. The first crystal structure of pure polymorph of this cyclopentyltriazolo-pyrimidine (CPTP), a new chemical class of antiplatelet agents, (1), presented previously, and its dimethyl sulfoxide pseudopolymorph (2) were compared. Contrary to (1), the (2) structure belongs to the monoclinic system with the space group C^2 with cell parameters a = 14.1327(7) Å, b = 22.0502(11) Å, c = 18.1601(8) Å, $\beta = 111.283(1)^{\circ}$ including two ticagrelor and 0.5 DMSO molecules in the asymmetric unit. Both compounds show distinct resemblance in molecular geometries and crystal packing, but subtle differences concerning i.e. H-bonds patterns were revealed. So, ticagrelor crystals can be classified as synthon pseudopolymorphs. They present numerous and diverse intra- and intermolecular interactions, such as: strong O-H-O, N-H-O and weak C- $H^{...}X$ (X = O, N, F), and additional C-H^{...}S in (2). H-bonds between N atom of triazolopyrimidine system and OH groups of cyclopentane-1,2-diol ring connect ticagrelor molecules into dimers forming characteristic three fused rings, encoded as $R^{2}_{2}(9)$ and $R^{2}_{2}(10)$ graph-set motifs, that are further linked by C_{hvdroxvethoxv}-H^{...}F-C_{3,4difluorophenyl} into an infinite supramolecular chain (*Fig. 1*).



Fig. 1. Propagation of the supramolecular chain mediated by C-H-F hydrogen bonds.

Intra-molecular edge-to-face C-H^{$\cdot\cdot\cdot\pi$} apart from multi intermolecular sandwich and parallel-displaced $\pi^{-}\pi$ stacking contacts stabilize self-assemblies. The essential role of weak intecontacts and the interplay of them at the molecular and supramolecular level will be presented. Furthermore, a detailed insight into visualizing and exploring all intercontacts was performed using 3-D Hirshfeld surface maps [3] and quantitatively estimated by corresponding 2-D fingerprint plots in the crystal lattice of the ticagrelor crystals, and compared with other related adenosine derivatives from the CSD. It revealed subtle in the case of ticagrelor and serious in the CSD structures differences of the quantitative distribution of the intermolecular interactions, showing that subtle H. H. and weak interactions, contrary to relative derivatives from the CSD, associates more than two-thirds of the all intercontacts in (1) and (2) crystals. Noteworthy, F.-H/H.-F (in combination with halogen-halogen F ... F contacts) are more meaningful than O ... H/H ... O and N^{...}H/H^{...}N hydrogen bonds. The non-covalent $\pi^{...}\pi$ stacking of triazolopyrimidine and C-H^{π} interactions participate in a cooperative way to stabilize the supramolecular architecture in all cases. Moreover, the geometry of both ticagrelor structures was optimized in the gas-phase and solvated state, using the density functional theory (DFT) calculations, at the Becke 3LYP/B97D level [4-6]. The solid state structure of ticagrelor is closely related to the calculated one using the B3LYP functional (Fig. 2). However, the B97D geometry conformational structure of these two forms slightly differs, especially in the orientation of the cyclopentane-1,2-diol and cyclopropyl-3,4 difluorophenyl substituents, whereby larger differences were observed for (2). Nevertheless, the effect of solvent on the gas-phase conformation of both ticagrelor forms didn't show any appreciable change in computed structure of mostly hydrophobic cyclopropyl-difluorophenyl and prophylthio substituents of ticagrelor.



Fig. 2. Molecular superimposition of the Becke3LYP optimized molecular structure of ticagrelor (light green) and solid state (2) (color by connected atoms).

- [1] G. Hollopeter, H.M. Jantzen, D. Vincent, at al.. Nature 409 (2001) 202-207.
- [2] R.T. Dorsam, S.P. Kunapuli. J. Clin. Invest.113 (2004) 340-5.
- [3] M.A. Spackman, P. G. Byrom, Chem. Phys. Lett., 1997, 267, 215-220
- [4] R. G. Parr, W. Wang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [5] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. Sect. B, 1988, 37, 785-789.
- [6] S. Grimme, J. Comput. Chem., 2006, 27, 1787-1799.

STRUCTURAL CONSIDERATIONS ON THE REPAGLINIDE

J. Bojarska, W. Maniukiewicz, A. Fruziński, L. Sieroń

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

Repaglinide ($C_{27}H_{36}N_2O_4$), *S*(-)2-ethoxy-4(2((3-methyl-1-(2-(1piperidinyl) phenyl)butyl) amino)-2-oxoethyl) benzoic acid, is antidiabetic drug in the class known as meglitinides and used as a regulator agent and novel API in the management of type 2 diabetes mellitus [1-3]. It helps to control blood sugar by increasing the amount of insulin released by the pancreas. Repaglinide was invented in 1983. Increasing interest from the point of investigations at pharmacy, biology and chemistry in the recent years is caused by its unique molecular structure [4-8]. Nevertheless, any structural data is decsribed in the literature. So far, in the CSD there is only one entry [ref. code: JOHKUM] [5].



Scheme: Repaglinide structure.

Due to this fact, we decided to undertake a challenge. As a result the following crystal structures were successfully determined by the SC-XRD method: methanol solvate, monohydrate and hydrochloride (see Table). Additionally, pure polymorph was reconsidered based on the redetermination from high-precision X-ray single crystal diffraction data at low temperature. The crystal structures were solved and refined using Olex2 combined with SHELXS and SHELXL97 programs [9-12]. The crystal lattice is stabilized through various hydrogen bonds, such as: O-H…O, N-H…O, C-H…O, C-H…N. Repaglinide molecules are linked in head-to-tail fashion. Solvent molecules play significant role in supramolecular architecture. H-bonds synthons will be compared and discussed. A profound comparative discussion, including Hirshfeld surface study, providing crucial information about the quantity and quality of non-covalent interactions in all repaglinide and related benzoic acid derivatives available in the CSD crystal structures will be discussed in the poster.

rable. Crystanographic data for repagninge compounds.								
	JOHKUM	pure polymorph	methanol	monohydrate	hydrochloride			
			solvate					
Space group	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	<i>P</i> -1	P-1	$P2_{1}2_{1}2_{1}$			
Unit cell	a=13.325(4)	a=8.33451(6)	a=9.0287(2)	a=8.9394	a=10.31729(10)			
dimensions	b=23.087(3)	b=13.29546(7)	<i>b</i> =9.3810(4)	<i>b</i> =9.2825	b=15.19832(16)			
[Å, °]	c = 8.383(4)	<i>c</i> =22.74116(13)	c=17.2006(2)	c=17.3519	c=17.01502(16)			
			$\alpha = 89.910(1)$	a=89.335				
			$\beta = 88.451(2)$	<i>β</i> =88.738				
			$\gamma = 68.772(3)$	γ=67.597				
V [Å ³]	2579.0(15)	2519.97(3)	1357.45(2)	1330.86(3)	2668.05(5)			
R factor	0.043	0.0278	0.026	0.1097	0.0378			
T [K]	295	100	100	100	100			

Table. Crystallographic data for repaglinide compounds.

- [1] R.G. Kokil, et al., Chem. Rev. 115 (2015) 4719;
- [2] W. He, et al., Int. J. Pharm, 478 (2015) 297.;
- [3] E. Sjogren, et al., Mol. Pharm. 9 (2012) 823.;
- [4] T. Tankova, et al., Diabetes Res. Clin. Pract. 59 (2003) 43.;
- [5] W. Grell, et al. J. Med. Chem. 41 (1998) 5219.;
- [6] M. Salman, et al., Org. Process Res. Dev. 6 (2002) 184.;
- [7] H.W. Kima, et al., Vasc. Pharmacol. 84 (2016) 38.;
- [8] Y. Jin, et al., Diabetes Res. Clin. Pract. 105 (2014) 10;
- [9] L.J. Bourhis et al., Acta Crystallographica Section A, 71(1) (2015) 59;
- [10] O.V. Dolomanov, et al., Journal of Applied Crystallography, 42(2) (2009) 339.; [11] G.M. Sheldrick, Acta Crystallographica Section A, 64 (2008) 112; [12] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, CrystEngComm, 11(1) (2009) 19.

INTERMOLECULAR INTERACTIONS INVESTIGATION IN THIOMERSAL DERIVATIVES

J. Bojarska, W. Maniukiewicz

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

Thiomersal, also known as thimerosal or methiolate, sodium ethylmercury thiosalicylate, is a pharmaceutical ingredient, reported in 1928 [1] and introduced in the 1930 [2], which founded applications in various products, such as: a vaccine preservatives, antiseptics, contact lens and soap-free cleaners, cosmetics, eye/nose/ear drops, skin test antigens to prevent bacterial and fungal contamination [3]. In recent years thiomersal became very popular due to potential connection between vaccines including thiomersal and autism in children. Even though thimerosal was removed from almost all childhood vaccine this relationship is still being intensely debated causing a growing opponents of vaccines. Nevertheless, a health risk was not scientifically proved. Despite of the hot controversy surrounding merthiolate, it is puzzling that there are very few reports pertaining to the structural studies of this compound. Lately, we determined two thiomersal derivatives crystal structures. Having in mind the lack of the solid state characterization of this compound this study is focused on the precise analysis of thimerosal and its derivatives in view of the crystal packing and investigation of the intermolecular interactions using Graph Set Theory of the hydrogen bonding patterns [4] and Hirshfeld surface computational study [5] enabling detailed qualitative and quantitative comparative identification and revealing various and numerous intercontacts, including $\pi^{-}\pi$ stacking interactions as dominant contributor, in all known thiomersal derivatives, deposited in the CSD [6-11], presented in Scheme.



- [1] Kharasch, M. S. U.S. Patent 1,672,615 (1928);
- [2] H.M. Powell, et al, Am. J. Hygiene, 13 (1931) 310;
- [3] L. Geier, et al. J. Toxicol. Environ. Health, 10 (2007) 575; B.K. Meyer, et al., J. Pharm. Sci., 96 (2007) 3155; [4] M.C. Etter, Acc. Chem. Res., 23 (1990) 120; J. Bernstein, et al., Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 34 (1995) 1555;
- [5] M A. Spackman, et al, CrystEngComm 4 (2002) 378;
- [6] B.M. Alsaadi et al., Acta Chem. Scand. A, 36 (1982) 509;
- [7] G. Melnick et al, Inorg. Chem. 47 (2008) 6421;
- [8] W. Henderson, et al., Inorg. Chim. Acta, 357 (2004) 2231;
- [9] L.J. McCaffrey et al., Polyhedron, 17 (1998) 221;
- [10] W. Sattler, et al., Dalton Trans. (2009) 4327; [11] W. Maniukiewicz, J. Bojarska, L. Sieroń, M. Szczesio, Private Communication (2011).

POLYMORPHISM AND PHASE TRANSFORMATION BEHAVIOUR OF NEUROACTIVE INHIBITOR – KYNURENIC ACID

Dorota Pogoda¹, Jan Janczak², Michael Zaworotko³, Veneta Videnova-Adrabińska¹

¹Department of Chemistry, Wroclaw of University of Science and Technology, Wybrzeze S. Wyspianskiego 27, 50-370 Wroclaw, Poland ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, Okolna 2, 50-950 Wroclaw, Poland ³Department of Chemistry and Environmental Science, University of Limerick, V94 T9PX Limerick, Ireland

The phenomenon of polymorphism is very important subject in pharmaceutical and material chemistry industry [1]. Therefore, control of molecular arrangement is enormously important for pharmaceutical research, notably in recognition the thermodynamically more stable form as well as the bioavailability changes of the active pharmaceutical compound [2].

Kynurenic acid (KYN) exhibits a substantial therapeutic effect in the treatment of neurological diseases. It plays a significant role in neurotransmission and endogenous protective mechanism in the central nervous system (CNS), that offers a good target for neurodegenerative disorders, such as Parkinson's or Huntington's disease [3]. In recent years, the glutamate antagonists have been extensively studied also with respect to antitumor activity. However, due to the limited ability to penetrate the blood-brain barrier (BBB), the therapeutic action of KYN is restricted [4]. This essential ingredient in our body has many unanswered questions regarding its solid state properties

Our studies were aimed into improvement the BBB penetration of KYN. Especially, we focussed into identification the possible tautomeric forms in solid state and in understanding the role of the molecular interactions in the enol-keto preferences. We obtained seven alternative forms of kynurenic acid. The single crystal and powder X-ray diffraction, thermal and spectroscopic methods were applied for their characterization The phase behaviour of the new forms was studied by differential scanning calorimetry (DSC), in situ variable temperature powder X-ray diffraction and Raman spectroscopy.

Literature

- [1] J. Bernstein, Cryst. Growth Des., **11** (2011) 632-650.
- [2] H. G. Brittain, J. Pharm. Sci., 101 (2011) 464-484.
- [3] M. Michalowska, B. Znorko et al., *Phys. and Pharm.*, **66** (2015) 779-791.
- [4] M. P. Turski et al., Planta. Med, 77 (2011) 858-864.

IMPROVEMENT OF THE SOLUBILITY PROPERTIES OF RESVERATROL VIA COCRYSTALLIZATION - MOLECULAR FLEXIBILITY VERSUS SOLID STATE CONFORMATION

Dorota Pogoda¹, Jan Janczak², Veneta Videnova-Adrabińska¹

¹Department of Chemistry, Wroclaw of University of Science and Technology, Wybrzeze S. Wyspianskiego 27, 50-370 Wroclaw, Poland ²Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Science, Okolna 2, 50-950 Wroclaw, Poland

Over the last few decades, resveratrol (trans -3,5,4'-trihydroxystilbene, RES) is a one of the most intensively studied natural polyphenolic compounds (in Biopharmaceutical Classification System Class II), with regard to its potential biological activity, including antibacterial, anti-inflammatory, anti-oxidation, cardioprotective, antidiabetic and anticancer properties [1,2]. However, the very poor water solubility and high lipophilicity severely reduces the bioavailability of RES which in turns limits its pharmaceutical application in human therapeutics [1-3]. Additionally, resveratrol displays poor stability and low tabletability properties [4]. This life important molecule has many unanswered questions concerning its solid state properties.

Modification of physicochemical and mechanical properties of active pharmaceutical ingredients (API) via co-crystallisation has emerged as an attractive strategy for improving the physicochemical properties of solid-state compounds used in various fields of research [4]. Particularly, in pharmaceutical industry co-crystals are employed as an alternative solid form to address problems in drug delivery [5]. Despite the widespread presence in the pharmacological area, resveratrol as been less studied in the context of crystal engineering. Therefore, our effort was aimed into designing new resveratrol co-crystals appropriate for efficient delivery and oral administration of polyphenols. Hereafter we present the crystal engineering principles for preparing multicomponent crystalline materials of resveratrol with improved pharmaceutical properties. The presence of three hydroxyl groups in RES molecule provide a good promise for hydrogen bond controlled solid state organization. The structural studies of six new compound allows us to analysis and understand the molecular flexibility of RES with respect to its solid state conformations. The significant contribution of weaker interactions for the organisation of one-dimensional assemblies into crystal networks is elucidated as well.

Literature

- [1] M.H. Keylor, B.S. Matsuura, C. R. J. Stephenson, Chem. Rev., 115 (2015) 8976-9027.
- [2] L. Trollope et al., J. Org. Chem., 10 (2014) 3136-3151.
- [3] A. Mattarei, el al., Mol. Pharm., 10 (2013) 2781-2792.
- [4] S. Summerlin, et al., Int. J. Pharm., 479 (2015) 282-290

ZWIĄZEK KOMPLEKSOWY RUTENU(II) Z 1,3,5-TRIAZA-7-FOSFAADAMANTANEM (PTA) I 4,4'-BIPIRYDYLEM

Alekandra Wołoszyn, Piotr Smoleński

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

Chemia koordynacyjna 1,3,5- triaza-7-fosfaadamantanu (PTA) jest w ostatnich latach przedmiotem intensywnych badań, głównie ze względu na jego interesujące właściwości steryczne i elektronowe oraz różnorodny sposób koordynacji z metalami. Zainteresowanie tym ligandem wynika z kilku powodów, jest stabilny zarówno na powietrzu w ciele stałym, jak i w roztworach, jest dobrze rozpuszczalny w polarnych rozpuszczalnikach oraz posiada dwa rodzaje atomów donorowych – azotu i fosforu, co umożliwia koordynację zarówno miękkich jak i twardych kwasów Lewisa (wg teorii HSAB)[1].

Wiele związków kompleksowych rutenu(II), posiada interesujące właściwości cytotoksyczne [2] luminescencyjne [3] oraz katalityczne [4]. Obecnie szczególne zainteresowanie zyskują związki rutenu inertne na substytucję – kompleksy z ligandami polipirydylowymi. Początkowo badane były pod kątem wykorzystania jako znaczniki DNA, obecnie rośnie zainteresowanie w kontekście również terapii przeciwnowotworowej [5].

W pracy zostanie zaprezentowana synteza oraz badania strukturalne związku kompleksowego rutenu(II) z PTA oraz 4,4'-bipirydylem - RuCl₂(4,4'-bpy)₂(PTA)₂. Związek ten może być wykorzystany jako łącznik w tworzeniu związków heterometalicznych dzięki możliwości koordynacji innych metali do wolny atomów azotu w skoordynowanych cząsteczkach 4,4'-bipirydylu.

- Phillips A. D., Gonsalvi L., Romerosa A., Vizza F., Peruzzini M., Coord. Chem. Rev., 2004, 248, 955; Bravo J., Bolaño J., Gonsalvi S., Peruzzini M., Coord. Chem. Rev., 2009, 254, 555;
- [2] Yan Y. K., Melchart M., Habtemarian A., Sadler J. P., Chem. Commun., 2005, 4764;
- [3] Hammarström L., Johansson O., Coord. Chem. Rev., 2010, 254, 2546;
- [4] Allardyce C. S., Dyson P. J., Platinum Met. Rev., 2001, 45, 62;
- [5] Mazuryk O., Suzenet F., Kieda C., Brindell M., Inorg. Biochem., 2014, 134, 83.
STRUKTURY KRYSTALICZNE POLIYNOWYCH POCHODNYCH PIROLI

Bartłomiej Pigulski, Agata Arendt, Sławomir Szafert

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

Związki bogate w węgiel od wielu dekad cieszą się stałym zainteresowaniem środowiska naukowego. Istotne miejsce pośród nich zajmują poliyny – modelowe związki karbynu (hipotetycznej liniowej odmiany alotropowej węgla). Pomimo tego, że karbyn pozostaje nieuchwytny ze względu na problemy z jego syntezą i stabilnością, to poliyny posiadają znaczący potencjał aplikacyjny, np. jako substraty do otrzymywania polimerów przewodzących, jako druty i przełączniki molekularne lub jako materiały posiadające nieliniowe właściwości optyczne.[1]

Przedstawione zostaną struktury krystaliczne poliynowych pochodnych piroli, które zostały otrzymane w wyniku mechanochemicznej reakcji sprzęgania (Schemat 1).[2] Procedura polega na ucieraniu odpowiednich 1-halogenopoliynów z podstawionymi pirolami oraz węglanem potasu.



Schemat 1. Mechanochemiczna reakcji 1-halogenopoliynów z pirolami.

Przeprowadzono badania rentgenostrukturalne dla sześciu związków poliynowych, w tym dla oktatetraynu zaprezentowanego na Rysunku 1. Dokładna analiza struktur krystalicznych dowiodła istnienia bliskich kontaktów pomiędzy poszczególnymi łańcuchami poliynowymi, a tym samym potencjału do polimeryzacji w krysztale. Ponadto dla części związków przeprowadzono reakcję z siarczkiem sodu, która pozwoliła na uzyskanie szeregu podstawionych tiofenów o właściwościach fotoluminescencyjnych.[3]



Rysunek 1. Struktura molekularna oktatetraynu.

Literatura

 a) S. Eisler, A. Slepkov, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. Hegmann, R. Tykwinski, J. Am. Chem. Soc., **127** (2005), 2666; b) P. Moreno-García, M. Gulcur, D. Manrique, T. Pope, W. Hong, V. Kaliginedi, C. Huang, A. Batsanov, M. Bryce, C. Lambert, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*,**135** (2013), 12228; c) C. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, S. Martín, R. J. Nichols, S. J. Higgins, V. M. Garcia-Suárez, C. J. Lambert, J. Am. Chem. Soc., 131 (2009), 15647; d) A. Sun, J. W. Lauther, N. S. Goroff, Science, 312 (2006), 1030.

- [2] B. Pigulski, A. Arendt, D. N. Tomilin, L. N. Sobenina, B. A. Trofimov, S. Szafert, J. Org. Chem., 81 (2016), 9188-9198.
- [3] B. Pigulski, J. Cichos, S. Szafert, ACS Sustain. Chem. Eng. (2017), zaakceptowane

HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS, SPECTROSCOPIC AND DFT CALCULATED STUDY OF SULINDAC

<u>Elżbieta Chełmecka</u>¹, Wioleta Edyta Śmiszek-Lindert², Monika Kadela³, Anna Michta², Maciej Miliński⁴, Teobald Kupka⁵

 ¹Department of Statistics, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine in Sosnowiec, Medical University of Silesia, Katowice, Poland, 30 Ostrogórska Street, 41-200 Sosnowiec, Poland
 ²Institute of Chemistry, University of Silesia, 9 Szkolna Street, 40-006 Katowice, Poland ³Department of Organic Chemistry, SPLMS in Sosnowiec, Medical University of Silesia, 4 Jagiellońska Street, 41-200 Sosnowiec, Poland
 ⁴Department of Pharmaceutical Chemistry, SPLM in Sosnowiec, Medical University of Silesia, 4 Jagiellońska Street, 41-200 Sosnowiec, Poland
 ⁵Faculty of Chemistry, University of Opole,48 Oleska Street, 45-052 Opole, Poland

Sulindac ([1*Z*)-5-fluoro-1-{[4-(methanesulfinyl)phenyl]methylidene}-2-methyl-1*H*-inden-3-yl]acetic acid), a well-known nonsteroidal anti-inflammatory agent, has recently drawn significant attention due to its presumed anticancer activity. This drug has been reported to show antiproliferative effects in different types of cancers, such as leukemia, lung, colon and ovarian cancer, squamous cell carcinoma of the head and neck and human multiple myeloma [1,2,3].



The Hirshfeld surface analyses were carried out using the CrystalExplorer program, which accepts a structure input file in the CIF format. Distance from Hirshfeld surface to the nearest nucleus inside and outside the surface has been marked by d_i and d_e , respectively. Whereas, d_{norm} is a normalized contact distance, which has been defined in turn of d_i , d_e and the van der Waals (vdW) radii of the atoms:

$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdW}}{r_i^{vdW}} + \frac{d_e - r_e^{vdW}}{r_e^{vdW}}$$
(1)

 d_{norm} has been visualized using a red-white-blue colour scheme. If the atoms make intermolecular contacts closer than the sum of their vdW radii, these contacts will be represented as red spots on the surface. Longer contacts are blue, and white colour is used for contacts around the sum of van der Waals radii. The d_{norm} (normalized contact distance, see equation (1)) surfaces reveal the close contacts of hydrogen bond donors

and acceptors, and other contacts. The d_{norm} mapped on HS for visualizing the intermolecular interactions in the crystal lattice of sulindac has been shown in Fig. 1.



Fig. 1. Hirshfeld surfaces mapped with d_{norm} and part of the crystal structure of sulindac showing the selected intermolecular interactions.

The fingerprint plot of title compound has been presented in Fig. 2. In sulindac, the H···O/O···H intermolecular interactions appear as a pair of symmetrical large sharp spikes with the shortest distribution points in the fingerprint plots in the region of $d_i = 1.1$ Å, $d_e = 0.65$ Å and $d_i = 0.65$ Å, $d_e = 1.1$ Å for right (bottom area) and left (upper area), respectively. These interactions comprise 22.8% of the total Hirshfeld surface area.



Fig. 2. Fingerprint plot: $O \cdots H$ interactions showing the percentage of contacts created to the total Hirshfeld surface area of molecules. d_i is the closest internal distance from a given point on the Hirshfeld surface; d_e is the closest external contact.

Acknowledgement

All of the calculations were performer with the aid of hardware and software at the Wrocław Centre for Networking and Supercomputing WCSS, Wrocław, Poland.

This work is was fouded by the grant of the Medical University of Silesia in Katowice.

- Loveridge CJ, MacDonald AD, Thoms HC, Dunlop MG, Stark LA. The proapoptotic effects of sulindac, sulindac sulfone and indomethacin are mediated by nucleolar translocation of the RelA(p65) subunit of NF-kappaB. Oncogene 2008; 27(18): 2648-2655.
- [2] Rogala E, Skopińska Różewska E, Sommer E i wsp. Wpływ sulindaku na aktywność angiogenną komórek raka płuca i raka nerki. Onkol Pol 2000; 3(2): 77-83.
- [3] Piazza GA, Keeton AB, Tinsley HN et al. NSAIDs: old drugs reveal new anticancer targets. Pharmaceuticals 2010; 3: 1652-1667.

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE 1,1-DIHALOGENOALLENÓW ORAZ PRODUKTÓW ICH CYKLOADDYCJI [2+2]

Nurbey Gulia, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

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

Związki zawierające fragment kumulenowy/allenowy cieszą się w ciąż rosnącym zainteresowaniem świata nauki. Nietypowa reaktywność tych związków powoduje, że są one często stosowane w syntezie organicznej.[1,2] Produkty cykloaddycji, której mogą ulegać alleny często mają bardzo skomplikowaną budowę.[3] W niektórych przypadkach krystalografia rentgenostrukturalna pozostaje jedyną metodą, która pozwala na jej jednoznaczne ustalenie.

W ramach prowadzonych badań otrzymano serię 1-halogenoalkinów na drodze desililującego halogenowania trimetylosililo-zabezpieczonych prekursorów.



Zsyntetyzowane 1-halogenoalkiny zostały poddane reakcjom z HX _{aq.} (X = Br, I), w wyniku których z **4** i **5** otrzymano 1,1-dihalogenoalleny. Dłuższe 1-halogenoalkiny **8** i **9** ulegały rozkładowi w analogicznych warunkach. Potraktowanie **8** i **9** eteratem BF₃ w obecności X⁻ w bezwodnych warunkach również prowadziło do rozkładu substratów. W wyniku reakcji **5** z BF₃·Et₂O powstały związki cykliczne, które są produktem cykloaddycji [2+2]. W toku prac otrzymano i zbadano rentgenostrukturalnie dwa 1,1-dihalogenoalleny oraz trzy produkty cykloaddycji zawierające czteroczłonowy pierścień węglowy w swojej strukturze.



Projekt współfinansowany z funduszy NCN (UMO-2015/19/B/ST5/02917)

- [1] N. Krause, A. S. K. Hashimi, Modern Allene Chemistry Wiley-VCH: Weinheim (2004).
- [2] J. A. Januszewski, R. R. Tykwinski, Chem. Soc. Rev. (2014), 43, 3184-203.
- [3] B. Alcaide, P. Almendros, C. Aragoncillo, Chem. Soc. Rev. (2010), 39, 783-816.

STUDIES OF THE OBTAINED INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDING IN O-HYDROXY SCHIFF BASES

Anna Szady-Chełmieniecka¹, Beata Kołodziej¹, <u>Maja Morawiak</u>², Bohdan Kamieński^{2,3}, Wojciech Schilf²

 ¹West Pomeranian University of Technology, Szczecin; Faculty of Chemical Technology and Engineering; Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin
 ²Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw
 ³Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw

Imines (known as Schiff bases), derived from aromatic o-hydroxyaldehydes and o-hydroxyketones and primary amines, have possibility to create intramolecular hydrogen bonds between phenolic oxygen and formal imino nitrogen atom, and therefore can form dynamic equilibrium mixture of imine and enamine tautomeric forms [1]. There are two types of intramolecular hydrogen bonds in Schiff bases, which may be stabilized either in keto-amine (N—H···O hydrogen bond) [1] or phenol-imine (N···H— O hydrogen bond) tautomeric forms [2,3]. It is well documented that NMR technique solves many stereochemical problems typical for this group of compounds. Here we present results of crystallographic studies that is advantageous in case when tautomerism is complemented by presence in the sample geometrical isomers. The present X-ray investigation shows that the benzDAMN^a (*E*,*Z*-isomer) and benzDAMN^b (*E*,*E*-isomer) are Schiff bases and exists in the phenol-imine form in the solid-state.



Fig. 1. Intramolecular H-bond pattern of observed in both tautomeric forms of Schiff bases.

The arrangement of the nitrile groups observed in the compound benzDAMN^a was not previously described in the literature. The structure study of Schiff bases derived from diaminomaleonitrile (DAMN) and 2-hydroxy carbonyl compounds was performed using ¹H, ¹³C and ¹⁵N NMR methods and ATR-FTIR and X-Ray spectroscopies in solution and in the solid state.

- [1] Hökelek T., Kiliç Z., Isiklan M., Toy M. J. Mol. Struct. 523, 61 (2000).
- [2] Odabaşoğlu M., Albayrak C., Büyükgüngör O. Acta Cryst. E61, o425 (2005).
- [3] Aazam E.S., Büyükgüngör O. Acta Cryst. E66, o2587 (2010).

SYNTONY VS TEKTONY: DWIE STRATEGIE ORGANIZACJI CZĄSTECZEK W SUPRAMOLEKULARNYCH UKŁADACH FOSFORYLOWANYCH AZAHETEROCYKLI

Anna Pietrzak, Jakub Wojciechowski, Wojciech M. Wolf

Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116 anna.pietrzak@dokt.p.lodz.pl

Inżynieria krystaliczna stanowi obecnie niezwykle atrakcyjny nurt badań zarówno w obszarze inżynierii materiałowej jak i chemii strukturalnej. Dynamiczny rozwój tej nauki obserwowany jest już od ponad 20 lat, kiedy do chemii ciała stałego zostało wprowadzone przez Gautam Desiraju pojęcie syntonu jako silnego kierunkowego oddziaływania międzycząsteczkowego [1], które determinuje kierunek propagacji cząsteczek w krysztale. Równolegle James Wuest dostrzegł, że równie istotnym elementem projektowania struktur krystalicznych jest dobór "materialnych" bloków budulcowych o zadanej sztywności, geometrii i peryferyjnie położonymi grupami [2-3]. funkcyjnymi, czyli tektonów Pomimo, że obie te strategie nie wykluczają się, to znacznie większą popularność zyskało pojęcie syntonu, co związane jest z trudnością parametryzacji kształtu cząsteczek. Niemniej, strategie te można uznać za komplementarne, gdyż w bardzo wielu przypadkach organizacja tektonów (cząsteczek o zdefiniowanej geometrii) jest kontrolowana przez syntony. Rentgenowskiej analizie strukturalnej poddałam serię fosforylowanych związków azaheterocyklicznych [4], wśród których znajdowały się pochodne izomerów I i II,



Rys. 1. Motywy strukturalne charakteryzujące struktury pochodnych izomerów **I** i **II**, przedstawione na przykładach wybranych związków: (**I**) 3-dietoksyfosforylopirymido[2,1-b][1,3]benzotiazol-4-onu oraz (**II**) hydratu 3-dietoxyfosforylopirymido [2,1-b][1,3]benzotiazol-2-onu.

Struktury pochodnych izomeru I charakteryzują się obecnością nieuporządkowanej cząsteczki wody, która wraz z grupami fosforylowymi tworzy synton P=O^{...}H-O-H^{...}O=P. W strukturach pochodnych izomeru II występują drabinkowe motywy upakowania wynikające z kształtu cząsteczek przypominających literę T.

Na podstawie parametrów geometrycznych, analizy kontaktów z powierzchnią Hirshfelda oraz obliczonych energii asocjacji cząsteczek scharakteryzowałam oddziaływania międzycząsteczkowe stabilizujące przedstawione układy.

Dane krystalograficzne:

(I) a=14.5768(5), b=14.1909(5), c=8.1019(5) [Å], $\alpha=90$ $\beta=105.862(2)$, $\gamma=90$ [°], $P2_1/c$, Z=4, R= 0.028, S=1.047, T=100(2) [K] (II) a=8.0173(3), b=8,0856(3), c=13,3095(5) [Å], $\alpha=84,6420(10)$, $\beta=76,5540(10)$,

γ=60,8780(10) [°], P-1, Z=2, R= 0,031, S=1,033, T=100(2) [K]

- [1] Desiraju G. R. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34 (1995).
- [2] Simard M., Su D., Wuest J. D. J. Am. Chem. Soc., 113 (1991).
- [3] Wuest J.D. ChemComm., (2005).
- [4] Modranka J., Pietrzak A., Wolf W.M., Janecki T. Arkivoc II, 118 (2017).

BACTERIAL EFFLUX PUMP INHIBITORS BASED ON 5-[4'-(N,N-DIETHYLAMINO)BENZYLIDENE]-RHODANINE DERIVATIVES

<u>Ewa Żesławska¹</u>, Wojciech Nitek², Waldemar Tejchman¹ Agnieszka Kania¹, Iwona Stawoska¹,

¹Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University of Cracov, Podchorążych 2, 30-084 Kraków, Poland ²Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków, Poland

Nowadays, the design of new scaffolds with antibacterial activity has become one of the most important areas of medicinal chemistry. Despite the continuous search for more active antimicrobial agents, there is still a need to find new compounds possessing therapeutic activity due to resistance development of bacteria to antimicrobial drugs [1]. Multidrug resistance can be caused by overexpression of efflux pumps that extrude drugs prior to their reaching of intended target. An effective way to fight drug resistance is the search of efflux pump inhibitors, which can be used together with an antibiotic to which the organism exhibits resistant [2].

We have found a new class of bacterial efflux pump inhibitors, namely various 5-arylidene-rhodanine derivatives synthesized in our laboratory. Taking this into account, a deeper insight into structural properties of these derivatives can be useful to further search of new inhibitors. In this context, new crystal and molecular structures of two homologues of (5Z)-5-[4'-(N,N-diethylamino)benzylidene]-4-oxo-2-thioxo-3-thiazolidinepropionic acid are determined.

In this report we present the crystal and molecular structures of (5Z)-5-[4'-(N,N-diethylamino)benzylidene]-4-oxo-2-thioxo-3-thiazolidineacetic acid (H1) and (5Z)-5-[4'-(N,N-diethylamino)benzylidene]-4-oxo-2-thioxo-3-thiazolidinebutyric acid (H2). Compound H1 possesses ethyl groups at nitrogen atom directed in the opposite direction, whereas H2 in the same direction. The crystal network in both homologues is dominated by strong hydrogen bonds O-H…O formed by the carboxyl groups (Fig. 1).

(a)





Figure 1 Interactions of two molecules leading to formation of dimer (a) H1 and (b) H2.

- WHO Media centre, Fact sheet N°194, April 2015.
 M. Martins, S.G. Dastidar, et. al., *Int. J. Antimicrobial Agents* **31** (2008) 198.

CONFORMATION STUDY OF THE 8-TERT-BUTYL-7-METHOXY-8-METHYL-9-OXA-6-AZASPIRO[4.5]DEC-2,10-DION ENANTIOMERS

Ewa Żesławska¹, Anna Jakubowska², Wojciech Nitek³

 ¹Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University of Cracov, Podchorążych 2, 30-084 Kraków
 ²Department and Chair of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Jagiellonian University Medical College, Medyczna 9, 30-688 Kraków
 ³Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków

D-Enantiomers of natural amino acids are chemically synthesized not naturally encoded amino acids. Unnatural α -amino acids such as, *N*-methyl- α -amino acids, non-proteogenic α -amino acids (acyclic and cyclic), or β -amino acid are often incorporated into pharmacological motifs to provide specific biological acti

vities [1]. They can contribute to stabilization of macromolecular structures of peptides and proteins by increasing their resistance to proteases, in particular by introduction of a cyclic α -amino acid moiety containing quaternary carbon atom [2,3].

It is very important to develop efficient methods of stereoselective synthesis of unnatural amino acid derivatives. In one of these methods enantiomers of glycine equivalent are used in order to obtain unnatural cyclic α -amino acid derivatives [4]. The indirectly determined absolute configurations of the spiro carbon atoms C-5 in enantiomers of 8-*tert*-butyl-7-methoxy-8-methyl-9-oxa-6-azaspiro[4.5]dec-2,10-dion (Figure 1) were confirmed using the X-ray crystal structure analysis.



Figure 1 Molecular diagram of 8-*tert*-butyl-7-methoxy-8-methyl-9-oxa-6-azaspiro[4.5]dec-2,10-dion with atom numbering scheme of the rings

We report two new crystal structures of stereoisomers, namely (5R, 8S)-8-*tert*butyl-7-methoxy-8-methyl-9-oxa-6-azaspiro[4.5]dec-2,10-dion (1) and (5S, 8R)-8-*tert*butyl-7-methoxy-8-methyl-9-oxa-6-azaspiro[4.5]dec-2,10-dion (2). We analyzed the molecular geometry, intermolecular interactions and crystal packing and compared them to similar crystal structures containing the 3,6-dihydro-2*H*-1,4-oxazin-2-one fragment deposited in CSD [5].

- [1] P. Vlieghe, V. Lisowski, J. Martinez, M. Khrestchatisky, Drug Discovery Today 15 (2010) 40.
- [2] P. Maity, B. König, *Pepide Science* 90 (2008) 8.
- [3] I. Maffucci, S. Pellegrino, J. Clayden, A. Contini, J. Phys. Chem. B. 119 (2015) 1350.
- [4] A. Jakubowska, J. Pabel, M. Żylewski, K.T. Wanner, K. Kulig, Tetrahedron 71 (2015) 686.
- [5] C.R. Groom, I.J. Bruno, M.P. Lighfoot, S.C. Ward, Acta Cryst. B72 (2016) 171.

SPIROFLUORENE-HYDANTOIN DERIVATIVES AS POTENTIAL INHIBITORS OF THE MULTIDRUG RESISTANCE

Ewa Żesławska¹, Jadwiga Handzlik², Wojciech Nitek³

¹Department of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University of Cracov, Podchorążych 2, 30-084 Kraków ²Jagiellonian University Medical College, Department of Technology and Biotechnology of Drugs, Medyczna 9, 30-688 Kraków ³Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Kraków

The hydantoin (imidazolidine-2,4-dione) ring is an interesting scaffold in search for new drugs with various therapeutic perspectives, principally, for the treatment of circulation and CNS diseases. Lines of evidence have also underlined anticancer [1] potency for hydantoins, in particular, as successful agents for overcoming multidrug resistance (MDR). Our previous studies [2-4] allowed to identify a series of hydantoin derivatives with a potent inhibition of main cancer MDR efflux pump, P-glycoprotein (P-gp, ABCB1), in both lymphoma and colon adenocarcinoma. Among other promising P-gp inhibitors, the spirofluorene-hydantoin derivatives with ester terminal fragment at position 3 were found [4]. During their further chemical modifications in order to exchange the terminal ester into alkyl moiety, new very potent cancer P-gp inhibitors have been obtained.

Considering that, we perform crystal structure analysis for the newly synthesized spirofluorene-hydantoin derivatives. We report crystal and molecular structure of 1'-(4-(4-benzylpiperazin-1-yl)butyl)-3'-methyl-spiro(fluorene-9,5'-imidazolidine)-2',4'-dione (**I**), 1'-(4-(4-(3-chlorophenyl)piperazin-1-yl)butyl)-3'-methyl-spiro(fluorene-9,5'-imidazolidine)-2',4'-dione (**II**). Both compounds crystallize in monoclinic system, wherein (**II**) together with acetonitryl molecule from the solvent used for crystallization.



The linker between hydantoin and piperazine rings consists of four methylene groups and adopts an extended conformation in both compounds. The piperazine ring assumes chair conformation with equatorial substituents at N2 and N4 atoms. The molecule (II) is protonated (at N2) by the proton transfer from HCl and makes hydrogen bond with chlorine anion.

- [1] M. Mudit, M. Khanfar et al. Bioorg. Med. Chem. 15 (2009) 1731. Erratum: 15 (2009) 3216.
- [2] G. Spengler, M. Evaristo, J. Handzlik et al. Anticancer Res. 30 (2010) 4867.
- [3] G. Spengler, J. Handzlik et al. Anticancer Res. 31 (2011) 3285.
- [4] E. Żesławska, A. Kincses et al. Bioorg. Med. Chem. 24 (2016) 2815.

BADANIA STRUKTURALNE ERYTRYTOLU W ZAKRESIE TEMPERATUROWYM OD 100 DO 300 K

Mateusz Gołdyn, Elżbieta Bartoszak-Adamska

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Erytrytol to czterowęglowy alkohol polihydroksylowy (cukrol) o nazwie systematycznej: (2*R*,3*S*)-butano-1,2,3,4-tetraol.



Rys. 1. Wzór strukturalny erytrytolu

Erytrytol występuje w niewielkich ilościach w owocach, np. w gruszkach, warzywach oraz fermentowanych produktach spożywczych, np. w winie^[1]. Ten cukrol jest otrzymywany na drodze fermentacji glukozy lub sacharozy pod wpływem grzybów drożdżopodobnych, tj. *Trigonopsis variabilis, Trichosporon sp., Torula sp., Candida magnoliae* lub *Moniliella sp.* Na skalę przemysłową jest otrzymywany poprzez fermentację z użyciem mutanta *Aureobasidium*^[1]. Ma on zastosowanie jako dodatek do żywności. W szczególności może być stosowany jako zamiennik cukru dla diabetyków ze względu na jego zerowy indeks glikemiczny i bardzo niski indeks insulinowy^[2]. Ponadto ma pozytywny wpływ na układ krwionośny. Wykazano, że poprawia przepływ krwi przez włosowate naczynia krwionośne i wpływa na poprawę elastyczności tętnic, w szczególności u osób, które chorują na cukrzycę typu 2^[3].

Badania nad strukturą erytrytolu były już prowadzone w 1916 roku. Ustalono przynależność tego kryształu do grupy punktowej 4/m^[4] oraz stwierdzono obecność centrum symetrii w cząsteczce^[5] bez znajomości trójwymiarowej struktury tego związku. Dopiero w 1959 roku Akira Shimada^[6] oraz A. Bekoe i H. M. Powell^[7] niezależnie przeprowadzili rentgenowską analizę strukturalną opartą na metodach fotograficznych. Poruszyli oni temat wiązań wodorowych tworzonych przez ten cukrol, mimo że nie określili pozycji atomów wodoru. W 1975 roku pojawia się wzmianka na temat neutronograficznych badań tego związku w temperaturze pokojowej^[8]. Ustalono pozycję atomów wodoru, ale nie zdeponowano współrzędnych w bazie CSD oraz nie podano szczegółowych informacji w publikacji. W związku z tym w 1980 roku C. Ceccarelli, G. A. Jeffrey i R. K. McMullan wykonali badania neutronograficzne w temperaturze 22,6 K^[9], które pokazały częściowe nieuporządkowanie struktury.

Przeprowadzone przez nas rentgenograficzne badania strukturalne monokryształu erytrytolu w 100, 150, 200, 250 i 300 K pokazały stabilność tego związku w szerokim zakresie temperatur. Nie zaobserwowaliśmy przemiany fazowej. Erytrytol krystalizuje w grupie przestrzennej $I4_1/a$, Z' wynosi 0,5. Dzięki wiązaniom wodorowym O1-H1…O2 cząsteczki (2*R*,3*S*)-butano-1,2,3,4-tetraolu o symetrii C_i tworzą w sieci krystalicznej helisy prawo- i lewoskrętne wokół osi śrubowych 4₁ i 4₃.

- [1] K. Sreenath, YP. Venkatesh. Analysis of erythritol in foods by polyclonal antibody-based indirect competitive ELISA. "Anal Bioanal Chem". 391 (2), (2008) s. 609-615
- [2] G. Livesey. Health potential of polyols as sugar replacers, with emphasis on low glycaemic properties. "Nutr Res Rev". 16 (2), (2003) s. 163-191
- [3] N. Flint, NM. Hamburg, M. Holbrook, PG. Dorsey et al. Effects of erythritol on endothelial function in patients with type 2 diabetes mellitus: a pilot study. "Acta Diabetol". 51 (3), (2014) s. 513-516
- [4] F. M. Jaeger & H. Haga, Proc. K. Ned. Akad. Wet. 18 (1916) 1352
- [5] W. G. Burgers, Phil. Mag. (7) **1** (1926) 289
- [6] A. Shimada, Bull. Chem. Soc. Jpn. **32** (1958) 325
- [7] A. Bekoe, H. M. Powell, Proc. R. Soc. London, Ser. A 250 (1959) 301
- [8] A. Shimada, T. Higuchi, M. Fukuyo, K. Hirotsu, F. Takusagawa, I. Shibuya, Y. Iwata, N. Konayo, Acta Cryst. A31 (1975) S178a
- [9] C. Ceccarelli, G. A. Jeffrey, R. K. McMullan, Acta Cryst., B36 (1980) 3079

STRUKTURY KRYSTALICZNE NOWYCH ZWIĄZKÓW (E)-CYJANO(HYDROKSYIMINO) OCTANU ETYLU Z ALKALOIDAMI DRZEWA CHINOWEGO

Agnieszka Skórska-Stania, Wojciech Nitek

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

Oksymy są niezwykle interesującą grupą związków organicznych, która dzięki obecności ugrupowania C=N-OH stanowi wdzięczny materiał do badań w ramach inżynierii krystalicznej [1]. Obecność wolnych par elektronowych na atomach azotu i tlenu powoduje, że mogą być donorami i akceptorami wiązań wodorowych [2, 3].

W trakcie systematycznych badań strukturalnych poszukiwano nowych połączeń (E) - cyjano(hydroksyimino)octanem etylu (CyOx), wykazującym charakter słabego kwasu, z zasadami. Jako związki o charakterze słabych zasad zaproponowano alkaloidy drzewa chinowego, cynchoninę i chinidynę, posiadające tę samą konfigurację absolutną na 4 asymetrycznych atomach węgla, a różniące się tylko występowaniem podstawnika metoksylowego.

W wyniku tych prac uzyskano i przeanalizowano trzy struktury krystaliczne związków:

- 1. soli cynchoniny z CyOx w stosunku molowym 1:1,
- 2. soli i kokryształu cynchoniny z CyOx w stosunku molowym 1:2,
- 3. sóli chinidyny z CyOx w stosunku molowym 1:1.

Rysunek poniżej przedstawia części asymetryczne komórek elementarnych wymienionych związków.



- Aakeröy, C. B., Salmon, D. J., Smith, M. M., & Desper, J. (2006). Cyanophenyloximes: Reliable and versatile tools for hydrogen-bond directed supramolecular synthesis of cocrystals. *Crystal Growth* and Design, 6, 1033–1042.
- [2] Aakeröy, C. B., Sinha, A. S., Epa, K. N., Chopade, P. D., Smith, M. M., & Desper, J. (2013). Structural chemistry of oximes. *Crystal Growth and Design*, *13*, 2687–2695.
- [3] Cheadle, C., Gerasimchuk, N., Barnes, C. L., Tyukhtenko, S. I., & Silchenko, S. (2013). The first biscyanoxime: synthesis and properties of a new versatile and accessible polydentate bifunctional building block for coordination and supramolecular chemistry. *Dalton Transactions (Cambridge, England : 2003)*, 42(Esi 24), 4931–46.

ZWIĄZKI HETEROCYKLICZNE JAKO POTENCJALNE TUBERKULOSTATYKI – BADANIA STRUKTURALNE

<u>Sylwia Kałużyńska</u>¹, Andrzej Olczak¹, Małgorzata Szczesio¹, Katarzyna Gobis², Marek L. Główka¹

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź; ²Gdański Uniwersytet Medyczny, Katedra i Zakład Chemii Organicznej, ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk

Związki zawierające ugrupowanie benzimidazolowe charakteryzują się wieloraką aktywnośćą biologiczną. Oprócz aktywności tuberkulostatycznej, mogą wykazywać szerokie działanie przeciwbakteryjne, działanie przeciwwirusowe, przeciwgrzybiczne oraz przeciwpasożytnicze [1].

Określono struktury dwóch pochodnych benzimidazolu, a także strukturę substratu użytego w syntezie jednej z nich. Są to: N-(2-amino-5-chloro-3-nitrofenylo)-3-(3,5-dichlorofenylo)propanamid (**A**), 6-chloro-4-nitro-2-styrylo-1*H*-benzimidazol (**B**) i 2-(3,5-dichlorofenetylo)-5,6-dimetylo-1*H*-benzimidazol (**C**) (Rysunek).



Podstawowe dane krystalograficzne omawianych struktur w temp. 100K: (**A**): grupa przestrzenna P-1, a=9,257Å, b=9,552Å, c=19,425Å, α=78,544°, β=84,975°, γ =78,369°, Z'=2, Z=4, R₁=4,3%; (**B**): grupa przestrzenna P-1, a=9,601Å, b=14,083Å, c=15,202Å, α=84,818°, β=87,647°, γ =74,329°, Z'=2, Z=4, R₁=2,8%; (**C**): grupa przestrzenna P2₁/c, a=6,4392Å, b=31,272Å, c=8,302Å, β=98,911°, Z'=1, Z=4, R₁₌3,2%. Struktury krystaliczne (**B**) i (**C**) zawierają cząsteczki rozpuszczalników użytych do krystalizacji: w przypadku (**B**) – DMF, w przypadku (**C**) – cząsteczki wody.

Oddziaływania międzycząsteczkowe w badanych kryształach zdeterminowane są przez wiązania wodorowe. Parametry wiązań przedstawione zostały w tabeli.

Wiązanie	Odległość D—H [Å]	Odległość HA [Å]	Odległość D-A [Å]	Kạt D—H…A [°]
Struktura (A)				
N3AH1AO3B	0,86	2,07	2,862	152,4
N3BH1BO3A	0,86	2,16	2,981	159,8
N1AH2AO2B	0,86	2,51	3,168	133,6
N1BH2BO3A	0,86	2,33	3,091	147,0
N1AH3AO2A	0,86	2,04	2,645	127,0
N1BH3BO1B	0,86	2,02	2,63	127,0
Struktura (B)				
N1BH1BO1SA	0,86	1,97	2,7804	155,7
N1AH1AO1SB	0,86	1,95	2,7436	153,0
Struktura (C)				
N1H1O1w	0,86	1,9	2,7499	170,8
O1WH1wN3	0,812(10)	2,014(11)	2,8163	170,0
O1WH2wN3	0,818(10)	2,126(10)	2,9429	177,0

Literatura

[1] Geeta Yadav, Swastika Ganguly; European Journal of Medicinal Chemistry, 97, (2015) 419-443

STRUKTURA A AKTYWNOŚĆ BIOLOGICZNA WYBRANYCH POCHODNYCH BENZIMIDAZOLU

<u>Sylwia Kałużyńska</u>¹, Ida Mazerant-Politowicz¹, Andrzej Olczak¹, Małgorzata Szczesio¹, Katarzyna Gobis², Marek L. Główka¹

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź; ²Gdański Uniwersytet Medyczny, Katedra i Zakład Chemii Organicznej, ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk

Szkielet benzimidazou jest często spotykany w strukturze substancji aktywnych. Jego pochodne charakteryzują się bardzo szerokim spektrum aktywności biologicznej, m.in. wykazują działanie przeciwbakteryjne (w tym przeciwgruźlicze), przeciwgrzybiczne, przeciwwirusowe, przeciwpasożytnicze i przeciwzapalne [1].

W niniejszej pracy zaprezentowane i omówione zostały struktury trzech pochodnych benzimidazolu (z czego jedna z nich otrzymana została w dwóch formach – kryształu zbudowanego z obojętnych cząsteczek i kokryształu utworzonego z protonowanych cząsteczek i jonów szczawianowych). Są to: 2-(2-cykloheksyloetylo)-5,6-dimetylo-1*h*-benzidazol (**A**), 5,6-dimetylo-2-fenyloetylo-1*H*-benzimidazol (**B**) i 5,6-dimetylo-2-styrylo-1*H*-benzimidazol (**C1** – forma obojętna, **C2** – forma protonowana) (Rysunek 1). Kryształy (**B**) są hydratami, kryształy (**C1**) metanolowymi solwatami, a kryształy (**C2**) – kokryształami z kwasem szczawiowym.



J

Podstawowe dane krystalograficzne omawianych struktur: (**A**): grupa przestrzenna Cc, a=15,228Å, b=12,717Å, c=9,750Å, β =126,196°, Z'=1, Z=4, R₁=2,7%; (**B**): grupa przestrzenna P-1, a=8,1686Å, b=11,483Å, c=30,764Å, α =99,971°, β =94,105°, γ =90,908°, Z'=8, Z=4, R₁=2,8%; (**C1**): grupa przestrzenna Cc, a=13,095Å, b=9,298Å, c=23,686Å, β =93,95°, Z'=2, Z=4, R₁=5,5%; (**C2**): grupa przestrzenna P2₁/c, a=5,569Å, b=18,002Å, c=17,153Å, β =97,841°, Z'=1, Z=4, R₁=3,2%.

We wszystkich czterech omawianych kryształach obecne są silne wiązania wodorowe. W strukturze (**A**) w tworzeniu tych wiązań biorą udział jedynie cząsteczki benzimidazolu. W pozostałych trzech przypadkach, oprócz cząsteczek benzimidazolu, w tworzeniu wiązań wodorowych uczestniczą pozostałe składniki kryształów, tj. odpowiednio: w strukturze (**B**) – cząsteczki wody; (**C1**) – cząsteczki metanolu, (**C2**) – aniony szczawianowe.

Literatura

[1] Geeta Yadav, Swastika Ganguly; European Journal of Medicinal Chemistry, 97, (2015) 419-443

STRUKTURA A AKTYWNOŚĆ HYDRAZYDÓW

Małgorzata Szczesio¹, Katarzyna Gobis², Andrzej Olczak¹

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka; ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź ²Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk

Coraz częściej występująca lekooporność szczepów *Mycobacterium tuberculosis* wobec stosowanych leków przeciwgruźliczych spowodowała wzrost zainteresowania poszukiwaniem nowych związków tuberkulostatycznych. W poprzednich badaniach wskazywaliśmy, że planarność cząsteczek może być konieczna dla wystąpienia tuberkulostatycznej aktywności [1].

Związki zawierające układ hydrazydowy często posiadają właściwości przeciwbakteryjne. Określono struktury 32 związków o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku.



Wykonana analiza struktura-aktywność pozwoliła stwierdzić, że aktywność tuberkulostatyczną uwarunkowana jest: (i) wielkością podstawnika R2 oraz (ii) planarnością cząsteczek na co wskazuje fakt braku aktywności wszystkich związków, w których wodór przy hydrazydowych atomach azotu został podstawiony grupą metylową.

Literatura

 Olczak, A., Główka, M. L., Gołka, J., Szczesio, M., Bojarska, J., Kozłowska, K., Foks, H. & Orlewska, C. (2007). J. Mol. Struct. 830, 171–175.

BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH TIOSEMIKARBAZYDOWYCH WYKAZUJĄCYCH AKTYWNOŚĆ PRZECIWNOWOTWOROWĄ I PRZECIWBAKTERYJNĄ

Zbigniew Karczmarzyk¹, Klaudia Pawłowska¹, Waldemar Wysocki¹, Monika Pitucha², Karolina Sobótka-Polska², Zofia Urbańczyk-Lipkowska³, Maja Morawiak³

¹Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce ²Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny, ul. Chodźki 4A, 20-093 Lublin ³Instytut Chemii Organicznej PAN, ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Pochodne tiosemikarbazydowe wykazują szerokie spektrum aktywności biologicznej, takiej jak aktywność przeciwnowotworowa, przeciwgruźlicza, przeciwwirusowa, przeciwdrgawkowa, przeciwdepresyjna, przeciwgrzybiczna, przeciwbakteryjna [1]. Badaniami metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz metodami obliczeniowymi chemii kwantowej objęto nowe pochodne z tej grupy związków o następujących wzorach:



4-Cykloheksylo-1-(4-nitrofenylo)karbonylotiosemikarbazyd, **1**, wykazuje zdolność antyproliferacyjną wobec komórek nowotworowych w sposób zależny od dawki hamując wzrost komórek nowotworowych raka piersi, umiarkowanie niedrobnokomórkowego raka płuca oraz komórek nowotworu wątroby [2]. 1-cyjanofenyloacetylo-4-butylotiosemikarbazyd, **2**, wykazywał aktywność wobec mikroaerobowym bakteriom Gram+ (*S. mutans, E. faecalis*) oraz *S. aureus*.

Analiza rentgenowska oraz obliczenia teoretyczne wykonane na poziomie DFT/B3LYP/6-311++G(d,p) miały na celu potwierdzenie struktur molekularnych oraz wyznaczenie parametrów geometrycznych, konformacyjnych i elektronowych cząsteczek do wykorzystania w badaniach struktura-aktywność.

- M. Pitucha, M. Woś, M. Miazga-Karska, K. Klimek, B. Mirosław, A. Pachuta-Stec, A. Gładysz, G. Ginalska, *Med Chem Res.*, 25 (2016) 1666.
- [2] M. Woś, M. Miazga-Karska, A. A. Kaczor, K. Klimek, Z. Karczmarzyk, D. Kowalczuk, W. Wysocki, G. Ginalska, Z. Urbanczyk-Lipkowska, M. Morawiak M. Pitucha, *Biomedicine & Pharmacotherapy* (2017) in press.

SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA 1-(4-CHLOROFENYLO)-3-[1-(2,3-DIMETYLOFENYLO)--IMIDAZOLIDYN-2-YLIDENO]AMINO]MOCZNIKA

<u>Waldemar Wysocki</u>¹, Monika Aletańska-Kozak², Zbigniew Karczmarzyk¹, Ewa Olender¹, Dariusz Matosiuk², Zofia Urbańczyk-Lipkowska³, Przemysław Kalicki³

¹Instytut Chemii, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny w Siedlcach, 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

W prezentowanym komunikacie przedstawiamy syntezę i strukturę krystaliczną 1-(4chlorofenylo)-3-[1-[(2,3-dimetylofenylo)imidazolidyn-2-ylideno]amino]mocznika. Zwiazek otrzymano poddajac reakcii odpowiednia ten 1-arylo-2hydrazynolidenoimidazolidynę z izocyjanianem 4-chlorofenylu [1]. We wstępnych badaniach farmakologicznych zwiazek ten wykazuje aktywność przeciwdrobnoustrojową.

W pochodnych aryloimidazolidyn-2-ylidenoaminomocznika możliwe są różne amino-iminowe i keto-enolowe równowagi tautomeryczne, a przesunięcie ich w kierunku jednej z form tautomerycznych może decydować o reaktywności związków i ich aktywności biologicznej. Równowagę tautomeryczną zbadano metodami spektroskopowymi ¹H NMR oraz metodami obliczeniowymi chemii kwantowej na poziomie DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).



<u>Dane krystalograficzne:</u> C₂₁H₂₃ClN₅O*0.5C₆H₆, $M_r = 396.89$, układ trójskośny, $P\bar{1}$, a = 6.3078 (2), b = 10.5743 (3), c = 16.1120 (4) Å, a = 108.104 (1), $\beta = 94.184$ (1), $\gamma = 98.807$ (1)°, V = 1001.09 (5) Å³, Z = 2, $D_x = 1.317$ gcm⁻³, $\mu = 1.860$ mm⁻¹, CuKa, $\lambda = 1.54178$ Å, T = 296 (2) K, R = 0.0425 dla 3496 refleksów.

Literatura

 M. Aletańska-Kozak, D. Matosiuk, U. Kosikowska, A. Malm, "Pochodne N-podstawione-2-(1aryloimidazolidyn-2-ylideno)hydrazynokarboksamidu sposób ich otrzymywania oraz ich zastosowanie medyczne". Zgł. Pat. P 405937.

ANALIZA SFERY KOORDYNACYJNEJ BORU ORAZ STRUKTUR KRYSTALICZNYCH WYBRANYCH POCHODNYCH KWASÓW BORONOWYCH

Karolina Kopczyńska, Izabela D. Madura, Janusz Zachara

Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, kkopczynska@ch.pw.edu.pl

Przeprowadzono kompleksową analizę struktur krystalicznych pochodnych kwasów boronowych zaczynając od analizy geometrii poszczególnych cząsteczek. Do tego celu został zastosowany Wektorowy Model Walencyjności Wiązań [1] (WMWW), opracowany przez prof. Janusza Zacharę, który umożliwia analizę przestrzennego rozmieszczenia ligandów wokół centrum koordynacji a ponadto identyfikację czynników wywołujących deformację sfery koordynacyjnej. Źródłem danych o związkach zawierających fragment strukturalny [CBO₂] była krystalograficzna baza danych (Cambridge Structural Database [2]. Analiza za pomocą WMWW pozwoliła na zidentyfikowanie charakterystycznych grup strukturalnych różniących się charakterem występujących w nich naprężeń [3]. Wyróżniono grupy: kwasów boronowych, ich cyklicznych i acyklicznych estrów, hemiestrów, boroksyn oraz benzoksaboroli. Zdefiniowano dwa główne efekty: wielkości pierścienia oraz konformacyjny, jako decydujące o kierunku deformacji sfery koordynacyjnej boru.

Ponadto wyznaczono nowe struktury krystaliczne homologicznych serii związków, które reprezentują wymienione powyżej grupy. Dało to możliwość zaobserwowania wpływu subtelnych efektów takich tworzenie jak wewnatrzcząsteczkowego wiązania wodorowego [4] czy też zmienność podstawników na tendencje w powstawaniu syntonów supramolekularnych oraz upakowanie przestrzenne cząsteczek. Zaprojektowano i zbadano nowe ko-kryształy kwasów boronowych z kofeiną oraz z mocznikiem. Analizę prowadzono pod kątem wpływu drugiego komponentu w krysztale oddziałującego silnymi wiązaniami wodorowymi z grupa boronowa na napreżenia występujące w czasteczkach oraz ich predyspozycje do tworzenia określonych syntonów supramolekularnych. Wartym podkreślania jest fakt, iż otrzymane ko-kryształy posiadają w swoich strukturach krystalicznych wiele unikatowych cech, takich jak jednoczesne występowanie dwóch cząsteczek kwasu boronowego posiadających różne konformacje.

Analiza ta pozwoliła na usystematyzowanie badanej grupy związków pod kątem kierunku występujących w ich cząsteczkach naprężeń. W obecnych czasach, kiedy dostępnych jest już prawie 1 mln struktur krystalicznych, każde badania, metody oraz strategie prowadzące do wskazania pewnych tendencji, różnic i podobieństw w danej grupie związków są wartościowe i pożądane. Stanowią one bowiem wkład do badań ukierunkowanych na projektowanie związków o pożądanych właściwościach.

- [1] J. Zachara, Inorg. Chem. 2007, 46, 9760-9767.
- [2] F. H. Allen, Acta Cryst. 2002, B58, 380-388.
- [3] K. Czerwińska, I.D. Madura, J. Zachara, Acta Cryst. 2016, B72, 241-248.
- [4] A. Adamczyk-Woźniak, K. Czerwińska, I. D. Madura, A. Matuszewska, A. Sporzyński, A.Żubrowska-Zembrzuska, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 4308-4315.

NEW CLASS OF EASILY-SYNTHESISABLE AND MODIFIABLE BORON-BASED ORGANIC MATERIALS FOR APPLICATIONS IN LUMINESCENT DEVICES

<u>Katarzyna N. Jarzembska</u>¹, Radosław Kamiński¹, Krzysztof Durka², Sergiusz Luliński², Krzysztof Nawara³, Marcin Kubsik¹

¹Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland ²Department of Chemistry, Warsaw University of Technology, Noakowskiego 3, 00-664 Warsaw, Poland ³Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Cardinal Stefan Wyszyński University, Wóycickiego 1/3, 01-938 Warsaw, Poland

New class of cheap, easily-synthesisable organic luminescent materials is presented. 1,2-phenylenediboronic acid reacts with 8-hydroxyquinoline in high yield, both in solution and under mechanochemical conditions, and forms a brightly luminescent complex (emission maxima c.a. 500 nm (solid state) - 525 nm (solution)) (Figure 1) [1]. This very first luminescent boronic 8-oxoquinoline complex exhibits emission lifetime of ns order, which, together with the DFT results, indicates a singletsinglet origin of the fluorescence. The emission quantum yield, determined in acetonitrile is significant (c.a. 15%) and may be increased by choice of solvent. Additionally, the impact of the enhanced Lewis acidity of boron centres in the acid moiety was investigated on a series of the fluoro derivatives of 1,2-phenylenediboronic acid reacted with 8-hydroxyquinoline. In general, the *mono*-oxyquinolinato complex is preferably formed, however, in the case of the tetra-fluorinated acid a doublycoordinated complex is stable and favourable. Interestingly, all of the fluorinated complexes exhibit highly comparable luminescent properties to the parent complex. More importantly, the obtained complexes appeared to be electroluminescent, thus a working OLED was successfully produced and tested.

The new compounds are also easy to modify (either the *ortho*-diboronic acid or the N,O-donor fragment can be manipulated) and, since they possess the accessible hydroxyl group, they can potentially be attached to polymers' surface, *etc*. This together with the higher stability of boronic acids (namely the B–C bond) is an advantage over borinic compounds. Our preliminary results indicate that their luminescent properties should be easily tuned mainly via modifications of the N,O-donor fragment, which is the case for other 8-oxyquinoline complexes. Thus, some of such derivatives of the parent complex and various solvatomorphic forms will be additionally presented.



Figure 1. The illustrative summary of the presented studies.

The SONATA grant (2014/15/D/ST4/02856) of the National Science Centre in Poland and the Warsaw University of Technology are gratefully acknowledged for financial support. The Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (grant No. 285) is thanked for providing computational facilities.

Literature

[1] K. N. Jarzembska, R. Kamiński, K. Durka, M. Kubsik, K. Nawara, E. Witkowska, M. Wiloch, S. Luliński, J. Waluk, I. Głowacki, K. Woźniak, *Dyes Pigm.* **2017**, *138*, 267

KRYSTALICZNA STRUKTURA KOMPLEKSÓW MOLEKULARNYCH DWU POCHODNYCH BENZOFURANU Z KWASAMI DIKARBOKSYLOWYMI

Ilona B. Materek, Anna E. Kozioł

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

Badania nad syntezą nowych, wieloskładnikowych faz krystalicznych (kokryształów, soli, solwatów) wywołują w ostatnim czasie ogromne zainteresowanie zarówno w świecie naukowym jak i przemysłowym. Jest to związane z możliwością poprawy właściwości fizykochemicznych substancji aktywnej leku bez zmiany jej aktywności biologicznej [1].

Zarówno niepodstawiony benzofuran jak i jego pochodne zaliczane są do farmakoforów często spotykanych w chemii medycznej na etapie projektowania leków, a wiele z nich znalazło już zastosowanie w lekach [2].

Prezentowane badania opisują krystaliczną strukturę kompleksów molekularnych dwu pochodnych benzofuranu (BFP-1 i BFP-2) z kwasami dikarboksylowymi (Rys. 1).



Rys. 1. Wzory strukturalne pochodnych benzofuranu oraz ko-formerów użytych w syntezach

Badane pochodne cechują się selektywnością w tworzeniu kompleksów molekularnych z wymienionymi ko-formerami. Dla obu pochodnych benzofuranu ustalono struktury dziewięciu z czternastu możliwych krystalicznych faz przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej.

Zaobserwowano, że badane pochodne benzofuranu wykazują tendencję do tworzenia ko-kryształów z cząsteczkami kwasów dikarboksylowych o różnym stosunku stechiometrycznym [(1:1) lub (2:1)]. Interesujące jest to, że zasadowy fragment pirydyny związków BFP-1 i BFP-2 nie ulega protonowaniu przez grupy karboksylowe ko-formerów poza jednym wyjątkiem.

W chemii supramolekularnej, wykorzystującej oddziaływania niekowalencyjne w syntezie nowych faz, używa się pojęcia 'syntonu supramolekularnego', jako narzędzia do projektowania wieloskładnikowych faz krystalicznych. Typowym przykładem syntonu supramolekularnego obserwowanego w strukturach krystalicznych badanych ko-kryształów jest heterodimer pirydyna-kwas karboksylowy [3] (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat syntonu supramolekularnego - pirydyna-kwas karboksylowy

Charakterystyczną cechą krystalicznej struktury badanych kompleksów molekularnych jest tworzenie się zespołów trzech lub czterech (w przypadku soli) cząsteczek, w których molekuły kwasów są zlokalizowane pomiędzy cząsteczkami BFP (Rys. 3). Takie trimery lub tetrametry tworzą warstwy, a sposób ich ułożenia w sieci kryształu zależy od konformacji cząsteczek kwasów.



Rys. 3. Naprzemienny układ cząsteczek składników na przykładzie ko-kryształu BFP-1·kwas malonowy i soli BFP-2·kwas szczawiowy

- [1] C. C. Seaton, Cryst. Eng. Comm., 13 (2011) 6583-6585.
- [2] H. K. Shamsuzzaman, Eur. J. Med. Chem., 30 (2014) 2-4.
- [3] G. R. Desiraju, Cryst. Eng. Comm, 5 (2003) 573-577.

BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW MOLEKULARNYCH DWU POCHODNYCH BENZOFURANU Z CZĄSTECZKAMI WYBRANYCH LEKÓW

Ilona Materek, Anna E. Kozioł

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

Synteza kokryształów wzbudza w ostatnim czasie duże zainteresowanie naukowców ze względu na to, że skutecznie mogą zastąpić słabo rozpuszczalne substancje biologicznie czynne, a ich właściwości fizykochemiczne, a co za tym idzie również farmaceutyczne, można modyfikować poprzez dobór odpowiednich komponentów, warunki krystalizacji itd.

Związkami wyjściowymi użytymi w syntezie były dwie pochodne benzofuranu: 4-(1-benzofuran-2-ylo)pirydyna (BFP-1) oraz 4-(5-etylo-1-benzofuran-2-ylo)pirydyna (BFP-2), zaś jako ko-formery zostały wykorzystane małe cząsteczki aktywne farmakologicznie stosowane w chemii medycznej (Rys. 1).



Rys. 1. Wzory strukturalne użytych pochodnych benzofuranu oraz ko-formerów

Synteza badanych faz krystalicznych została przeprowadzona metodą mechanochemiczną, poprzez ucieranie w młynie kulowym dwu składników zmieszanych w określonym stosunku stechiometrycznym. Dla próbek po mieleniu zostały zarejestrowane dyfraktogramy proszkowe, które następnie zostały porównane z symulowanymi komputerowo dyfraktogramami dla rozwiązanej struktury krystalicznej uzyskanej poprzez krystalizację z roztworu. W większości przypadków zaobserwowano zgodność pomiędzy dyfraktogramami eksperymentalnymi oraz

obliczonymi z wykorzystaniem danych rentgenowskiej analizy strukturalnej monokryształów (przykład - Rys. 2), co udowodniło zasadność zastosowania syntezy mechanochemicznej w otrzymywaniu nowych faz krystalicznych.



Rys. 2. Porównanie dyfraktogramów zarejestrowanych dla obu składników i soli BFP-1·sacharyna (1:1) oraz obliczonego

Dotychczas ustalono strukturę 15 nowych faz krystalicznych przy użyciu rentgenowskiej analizy strukturalnej. W strukturach kryształów badanych faz zaobserwowano występowanie dwu charakterystycznych syntonów supramolekularnych: pirydyna-kwas karboksylowy oraz pirydyna-amid (Rys. 3).



Rys. 3. Syntony supramolekularne: pirydyna-kwas karboksylowy (a) i pirydyna-amid (b)

W sieci krystalicznej badanych układów składniki występują w różnym stosunku stechiometrycznym (1:1), (2:1) lub (1:2). Złożony charakter donorowo-akceptorowy cząsteczek ko-formerów skutkuje występowaniem bardziej rozbudowanych asocjatów w sieci krystalicznej niż w kompleksach molekularnych z kwasami dikarboksylowymi. Z reguły obserwowane są asocjaty wstęgowe (Rys. 4), a wyjątkowo – dimery, które tworzą się w przypadku kokryształów BFP-1·ibuprofen (1:1), BFP-2·ibuprofen (1:1) oraz BFP-1·naproksen (1:1).



Rys. 4 Asocjat warstwowy i asocjat typu dimer w strukturze kryształów BFP-2·kwas 4-aminosalicylowy i BFP-1·naproksen

Zdecydowana większość badanych struktur krystalicznych jest stabilizowana również oddziaływaniami typu stackingu $\pi...\pi$, na skutek nakładania się aromatycznych fragmentów cząsteczek zarówno BFP jak i ko-formerów.

b)

SUPRAMOLEKULARNA STRUKTURA ESTRÓW ETYLOWYCH KWASU GLICYRETYNOWEGO I OLEANOLOWEGO

Dominik Langer¹, Barbara Wicher¹, Barbara Bednarczyk-Cwynar², Lucjusz Zaprutko², Ewa Tykarska¹

¹Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań ²Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Kwas glicyretynowy (GE) oraz kwas oleanolowy (OA) należą do grupy triterpenoidów pentacyklicznych [1]. Oba powyższe związki są aglikonami naturalnie występujących w przyrodzie saponozydów triterpenowych. Z uwagi na szereg korzystnych właściwości farmakologicznych takich, jak działanie przeciwwirusowe czy przeciwnowotworowe, pochodne GE i OA stanową przedmiot zainteresowania współczesnej medycyny [2, 3].

W ramach niniejszej pracy wykonaliśmy syntezę etylowych estrów kwasu oleanolowego (1) i glicyretynowego (2) (Schemat 1) oraz porównaliśmy struktury krystaliczne obu związków.



rentgenograficzna Analiza wykazała, że agregacja obu estrów prowadzi do powstania struktur jednak warstwowych, różnice w budowie czasteczki wpływaja w znaczący sposób na supramolekularną architekturę kryształu. Cząsteczki OA głowa-do-głowy asocjują tworzac wstęgi, które w warstwie układają się głowa-do ogona. Szkielety terpenowe praktycznie prostopadłe sa do podstawy warstwy (Schemat 2a). Z kolei warstwa w kryształach GE zbudowana jest z jednowymiarowych pofałdowanych motywów (wstęga zigzag), w których cząsteczki układają się głowa-do-ogona. Wstęgi zig-zag tworzą z podstawą warstwy kąt ostry (Schemat 2b). Na granicy warstw powstają wiązania wodorowe 0-H...O, w których akceptorem protonu jest tlen karbonylowy grupy estrowej (OA) lub tlen karbonylowy O11 (GE).

- Wang R., Zheng Q., Wang W., Feng L., Li H., Huai Q. *Biol. Pharm. Bull.* 2017, 40, 703.
 Sultana N., Ata A. J. Enzyme Inhib. Med. Chem. 2008, 6, 739.
- [3] Feng J-H,, Chen W., Zhao Y., Ju X-L. Open Nat. Prod. J. 2009, 2, 48.

KOKRYSZTAŁY DIAMIN I ALKOHOLI – KRYSTALIZACJA IN SITU, BADANIA STRUKTURALNE I FIZYKOCHEMICZNE

Grzegorz Cichowicz, Łukasz Dobrzycki, Michał Cyrański, Roland Boese

a) Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; Ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

Kokryształy pierwszorzędowych alkoholi monohydroksylowych i amin tworzą struktury warstwowe[1]. Zatem zwiększenie w układzie liczby grup akceptorowo – donorowych (grup aminowych bądź hydroksylowych) powinno zaburzyć budowę warstwową, tworząc nowe motywy, również typu trójwymiarowego. Bazując na tym założeniu dokonałem współkokrystalizacji etylenodiaminy i 2,2-dimetylo-1,3-propanodiaminy z małocząsteczkowymi alkoholami monohydroksylowymi w różnym stosunku molowym. Jako, że mieszaniny takich związków w temperaturze są ciekłe, krystalizacji dokonałem korzystając z przystawki do krystalizacji *in situ* wyposażonej w laser o wiązce z zakresu IR. Dodatkowo do analizy otrzymanych struktur zastosowałem spektroskopię Ramana.

Wstępnie dokonałem krystalizacji i określiłem strukturę krystalograficzną czystych amin (tylko etylenodiamina jest opisana[2]). W obu przypadkach aminy zmieszano z alkoholami takimi jak, tert-butanol czy metanol. Okazało się, że dużą liczba kokryształów powstaje z etylenodiaminą, która współkrystalizuje naet z alkoholami trudnymi w krystalizacji tj. 1-butanol, czy 2-butanol. Wiele z tych sieci krystalicznych posiada architekturę warstwową, gdzie w wiązania wodorowe tworzą się pomiędzy grupami hydroksylowami i aminowymi, a łańcuchy alifatyczne danego alkoholu usytuowane są prostopadle do płaszczyzny wytworzonej przez cząsteczki aminy. Charakterystycznym motywem tworzącym się strukturach takich kokryształów jest czteroczłonowy pierścień złożony z dwóch grup hydroksylowych i dwóch grup aminowych. W środku takiego pierścienia nierzadko znajduje się centrum symetrii.

Wysoka temperatura topnienia samej aminy i jej mieszanin, a także struktury kokryształów mogą być interesujące w kontekście wytwarzania układów trójskładnikowych, które mogą służyć do magazynowania małych cząsteczek gościa np. lotnych węglowodorów.



Motywy strukturalne tworzące się w sieci krystalicznej 2,2-dimetylo-1,3-propanodiaminy Literatura

[1] O. Ermer, A. Eling, J. Chem. Soc. Perkin Trans., (1995), 2, 925-943.

[2] A. Budzianowski, A. Olejniczak, A. Kartusiak, Acta Cryst. B, (2006), B62, 1078-1089.

SOLVATOCHROMIC, CRYSTALLOCHROMIC AND LINEAR OPTICAL PROPERTIES OF MULTICOMPONENT SYSTEMS CONTAINING VIOLURIC ACID

Marlena Gryl, Agnieszka Rydz, Katarzyna Ostrowska, Katarzyna Stadnicka

Wydział Chemii Uniwersytet Jagielloński, Kraków

Solvatochromic effect can be described as a change in colour of a dissolved substance due to change of solvent polarity [1,2]. A solid state phenomenon resulting in a different coloured crystals depending on the type of solvent introduced to the crystal lattice is called crystallochromy [3,4]. Materials showing so called "chromic" properties are utilized as polarity sensors in chemical and biological research, including probes for local polarity in macrosystems (membranes, etc.) [5]. Despite vast applications those effects still remain largely unexplained due to the coupling of many different dynamical processes which lie at the heart of those phenomena.

The studies on the origin of crystal colour are related to the role of chromophore and exclude the influence of the crystal packing [5]. So far most of the research is focused only on a single component organic dyes.

In our work we have examined salts of violuric acid showing solvatochromic crystallochromic and (non)linear optical properties. The mechanisms of colour change in the solid state were correlated with electronic properties of the building blocks and their mutual arrangement in the crystal structure. Optical properties were examined both experimentally and by means of theoretical calculations.

- [1] C.Reihardt; Chem. Soc. Rev., **21**,(1992),147.
- [2] A.Marini et al., J. Phys. Chem. B 114, (2010), 17128.
- [3] C.Reihardt Chem. Rev., 24, (1994), 2319.
- [4] C. Reichardt, T. Welton Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Fourth Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2011).
- [5] M. El-Sayed; Chem. Mater., 15, (2003), 746.

STRUKTURY KRYSTALICZNE WYBRANYCH SOLI 5'-MONOFOSFORANU INOZYNY (IMP)

Sylwia Radwan, Katarzyna Ślepokura

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

Inozyna jest nukleozydem zawierającym hipoksantynę jako zasadę azotową. Ze względu na jej wyjątkowe właściwości (obecność w pozycji chwiejnej RNA) ma ważne znaczenie biologiczne [1]. Otrzymano i wyznaczono strukturę krystaliczną trzech nowych soli IMP: (NH₄)₂IMP·4.25H₂O, Na₂IMP·7H₂O i sól podwójną zawierającą, obok IMP, inny nukleotyd purynowy, GMP: Na₂(IMP)_{0.7}(GMP)_{0.3}·7.5H₂O. W krysztale soli podwójnej (roztworu stałego) pozycja nukleotydu jest obsadzona w ok. 70% przez IMP²⁻ i w ok. 30% przez GMP²⁻ (rys 1). Obecność GMP w otrzymanym krysztale potwierdzono pomiarami ESI-MS oraz ¹H NMR.

Konformacja anionów nukleotydowych w otrzymanych kryształach jest bardzo podobna (rys. 2). Zasada azotowa ułożona jest w pozycji *anty* względem pierścienia cukrowego, który przyjmuje formę kopertową ${}^{2}E$ lub skręconą ${}^{2}T_{3}$. Estrowe atomy tlenu O5' anionów są w położeniu (+)*gauche*, a grupa fosforanowa w pozycji +*ap* względem rybozy.



Rys. 1. Aniony IMP²⁻ i GMP²⁻ zajmujące tę samą pozycję w krysztale Na₂(IMP)_{0.7}(GMP)_{0.3}·7.5H₂O.



Rys. 2. Porównanie konformacji anionów IMP²⁻ w prezentowanych kryształach. Aniony nałożono atomami O4', C1' i C4'. Atomy wodoru pominięto.

Literatura

[1] F.H.C. Crick, J. Mol. Biol. 19 (1966) 548.

KSYLENOWE POCHODNE RIFAMYCYN: ANALIZA STRUKTURALNA I TEORETYCZNA

<u>Paulina H. Marek</u>¹, Grzegorz Cichowicz², Krzysztof Bujnowski¹, Izabela D. Madura¹

¹Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa ²Laboratorium Zaawansowanej Inżynierii Kryształów im. Jana Czochralskiego, Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa

Rifamicyny są niezwykle istotną grupą makrocyklicznych antybiotyków, cechującą się wysoką aktywnością przeciwgruźliczą. Naturalnie występujące rifamycyny pozyskuje się ze *Streptomyces varieties*, jednakże wykazują one umiarkowaną aktywność przeciwbakteryjną. Modyfikacja struktury poprzez wprowadzenie nowych podstawników w obszarze chromoforu naflolowego skutkuje otrzymaniem pochodnych o wysokiej aktywności i stabilności.[1]

Wykorzystując dyfuzyjne metody krystalizacji otrzymano kryształy dwóch nowych pochodnych rifamycyn nadające się do pomiaru dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach, różniące się podstawnikami przy węglu 3', *para*ksylenowy (struktura **pkRYF**) oraz *meta-*ksylenowy (**mkRYF**). Obie struktury krystalizują z jedną cząsteczką antybiotyku w asymetrycznej części komórki elementarnej i wykazują nieporządek związany z labilnością podstawników obecnych w cząsteczce.

Wprowadzenie różnych podstawników skutkowało modyfikacją zarówno ułożenia w przestrzeni pierścienia *ansa* rifamycyny, jak i przemodelowaniem rozmieszczenia ładunku na chromoforowym fragmencie cząsteczki, a co za tym idzie znacząco wpłynęło na obserwowane długości wiązań. Rozprzężenie aromatycznego układu koreluje z wynikami przeprowadzonych eksperymentów ¹³C NMR oraz ¹H NMR.

Dodatkowo, celem przeanalizowania charakteru wpływu podstawnika na dezaromatyzację układu (min. poprzez analizę zmienności parametru HOMA[2]), przeprowadzone zostały obliczenia DFT uproszczonych, modyfikowanych modeli analizowanego chromoforu.

Literatura

[1] K. Bujnowski et al., Tetrahedron, 71 (2015) 158.

[2] T. Krygowski et al., Tetrahedron, 52 (1996) 1713.
STRUKTURY KRYSTALICZNE KWAŚNYCH ORGANICZNYCH SOLI (E)-CYJANO(HYDROKSYIMINO) OCTANU ETYLU

Wojciech Nitek

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

Podczas wystąpienia w czasie 57 Konwersatorium krystalograficznym zostało wykazane, że kwaśne sole amin z (E)-cyjano(hydroksyimino)octanem etylu, mimo różnic w budowie amin, wykazywały obecność i podobieństwo motywów strukturalneh pokazanych na schemacie poniżej.

Jak wynika z zamieszczonego schematu, do odtwarzania takiego motywu strukturalnego niezbędna jest grupa aminowa z co najmniej dwoma protonami, która występuje w roli swoistego "zwornika" całego motywu. Zatem po sprotonowaniu powinny być do tego zdolne jedynie aminy I i II-rzędowe.



Jak się okazuje tendencja do tworzenia takich dimerów cząsteczek oksymów jest tak silna, że nawet aminy trzeciorzędowe są zdolne do tworzenia takich soli. Rolę "zwornika" motywu pełni w tym przypadku cząsteczka solwentu wyposażona w odpowiednią ilość protonów.

W niniejszej prezentacji chciałbym przedstawić kilka struktur krystalicznych, powstałych w wyniku systematycznych badań nad grupą połączeń chemicznych wymienionych w tytule. Są to przykłady kwaśnych soli oksymowych z aminami I, II i (co szczególnie ciekawe) III-rzędową. W każdej z tych struktur odtwarzany jest motyw strukturalny ze schematu powyżej.

Ilustracja poniżej przedstawia część asymetryczną komórki elementarnej struktury kwaśnej soli (E)-cyjano(hydroksyimino)octanu etylu z III-rzędową trietyloaminą. W tej konkretnej strukturze rolę omawianego wyżej zwornika pełni cząsteczka wody.



MULTI-TEMPERATURE STUDY OF URIDINE-5'-MONOPHOSPHATE POTASSIUM SALT CRYSTAL: ELECTRON DENSITY DISTRIBUTION AND ANHARMONIC MOTION MODELLING

Katarzyna N. Jarzembska¹, Katarzyna Ślepokura², <u>Radosław Kamiński¹</u>, Matthias J. Gutmann³, Paulina M. Dominiak⁴, Krzysztof Woźniak¹

¹Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland

²Department of Chemistry, University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland

³ISIS Neutron and Muon Source, Science and Technology Facilities Council, Rutherford Appleton Laboratory, Harwell Oxford, Didcot, Oxfordshire OX11 0QX, England, United Kingdom

⁴Biological and Chemical Research Centre, Department of Chemistry, Department of Chemistry, University of Warsaw, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warsaw, Poland

Uridine, a nucleoside formed of a uracil fragment attached to a ribose ring via a β -N₁-glycosidic bond, is one of the four basic components of the ribonucleic acid (RNA). Here a new anhydrous structure and experimental charge density distribution analysis of a uridine-50-monophosphate potassium salt, K(UMPH), is reported. The studied case constitutes the very first structure of 50-nucleotide potassium salt according to the Cambridge Structural Database (CSD). The excellent crystal quality allowed for collecting charge density data at various temperatures, i.e. 10, 100, 200 and 300 K on one single crystal. Crystal structure and charge density data were analysed thoroughly in the context of related literature-reported examples. Detailed analysis of the charge density distribution revealed elevated anharmonic motion of part of the uracil ring moiety relatively weakly interacting with the neighbouring species. The effect was manifested by alternate residual density patterns observed for these atoms, which disappears at low temperature. Additionally, theoretical calculations supported the reasoning behind using a spherical model for the potassium cation coordinated in the examined system by seven O atoms from all molecular fragments of the UMPH⁻ anion, including the O atom from the ribofuranose ring. Apart from the predominant electrostatic interactions, four relatively strong hydrogen bond types further support the crystal's stability. This results in a compact and guite uniform structure (in all directions) of the studied crystal, as opposed to similar cases with layered architecture reported in the literature.



References
[1] Jarzembska, K.N., Ślepokura, K., Kamiński, R., Gutmann, M.J., Dominiak, P.M. & Woźniak, K. (2017). Acta Cryst. B73, DOI: 10.1107/S2052520617005534.

DYFRAKCJA RENTGENOWSKA W BADANIU FAZ SMEKTYCZNYCH 3FMHPHF

<u>A. Deptuch</u>¹, T. Jaworska-Gołąb¹, M. Marzec¹, D. Pociecha², M. Żurowska³, M. Tykarska³, A. Drzewicz³, J. Fitas¹

¹Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków ²Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa ³Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

Do szeregu homologicznego 3FmHPhF należą substancje o chiralnych, wydłużonych molekułach z fluorowanym łańcuchem węglowym (Rys. 1a). Związki te tworzą ciekłokrystaliczne fazy smektyczne (quasi-dalekozasięgowe uporządkowanie molekuł w warstwy, w obrębie warstw wyłącznie porządek bliskiego zasięgu) takie jak paraelektryczny SmA, ferroelektryczny SmC* i antyferroelektryczny SmC_A* (Rys. 1b). Szereg 3FmHPhF został zsyntetyzowany w celu zastosowania w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych ze względu na to, że tego typu fluorowane związki często tworzą posiadające najbardziej korzystne właściwości smektyki ortokoniczne, w których kąt pochylenia molekuł w warstwach smektycznych sięga 45° [1].



Rys. 1. Molekuła 3FmHPhF (a) i schematyczne przedstawienie smektyków A, C* i C_A * (b).

Związki 3FmHPhF o m = 2, 4, 5, 6, 7 były badane metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (kalorymetr DSC 8000 PerkinElmer), mikroskopii polaryzacyjnej (mikroskop Nikon LV100POL) i dyfrakcji rentgenowskiej. Pomiary XRD przeprowadzono na dyfraktometrze Empyrean 2 (PANalytical) z przystawką temperaturową Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems) na próbkach w kapilarach (CuK α , pozioma rotująca kapilara, wiązka równoległa). Aby zwiększyć dokładność pomiaru w obszarze niskich kątów (2 θ < 3°) przeprowadzono dodatkowe pomiary na dyfraktometrze D8 Discover (Bruker) ze stolikiem grzewczym Anton Paar DCS350 na próbkach płaskich (CuK α , stolik 5-osiowy, wiązka równoległa).

Na podstawie pomiarów dyfraktometrycznych wyznaczono grubość warstw smektycznych *D* oraz długość korelacji ξ porządku bliskiego zasięgu wewnątrz warstw. Zależność temperaturowa *D* w okolicach przejścia SmC*/SmA pozwoliła wykazać różnicę w naturze fazy SmA w 3F5HPhF i w dwóch najdłuższych homologach, a także określić samą temperaturę tego przejścia w homologu o m = 5, które nie było widoczne w pomiarach kalorymetrycznych i mikroskopowych. W związkach o m = 5, 6, 7 zaobserwowano także korelację między temperaturą przejścia szklistego a stabilizacją wartości ξ w niskich temperaturach.

Geometryczny kąt pochylenia cząsteczek w warstwach obliczono z zależności $\Theta_g = \arccos(D/L)$, gdzie *L* to długość cząsteczki otrzymana na drodze modelowania molekularnego w Avogadro [2] i HyperChem 7.52 (wizualizacja w Mercury 3.3 [3]). Optyczny kąt pochylenia, tzn. kąt pochylenia sztywnych rdzeni molekularnych [4], wyznaczono ze wzoru $\Theta_o = \Theta_g + \delta\Theta$ gdzie $\delta\Theta$ jest poprawką na nieliniowy kształt cząsteczki (Rys. 2a). Wartości Θ_o otrzymane z pomiarów XRD sięgają 45° (Rys. 2b), co zgadza się z wynikami pomiaru metodą elektrooptyczną, przy czym wartości Θ_o w 3F7HPhF można było otrzymać wyłącznie metodą dyfrakcyjną.



Rys. 2. Różnica między geometrycznym i optycznym kątem pochylenia (a) oraz wartości Θ_g i Θ_o w 3FmHPhF otrzymane metodą XRD i modelowania molekularnego (b).

Wykonano także pomiary XRD w fazie stałej. W homologach o m = 2, 5, 7 zaobserwowano dyfraktogramy pojedynczych faz krystalicznych, podczas gdy w związkach o m = 4, 6 występowało przejście między dwiema fazami krystalicznymi. Krystalizacja 3F5HPhF przebiegała na tyle powoli, że fazę krystaliczną tego homologu zaobserwowano jedynie metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Pomiary XRD pozwoliły na określenie parametrów komórki elementarnej 3F7HPhF, które w 20°C wynoszą a = 15,28(2) Å, b = 61,5(2) Å, c = 8,338(5) Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$ (układ rombowy). Pozostałe związki wydają się krystalizować w układach o niższej symetrii.

Podziękowania: Dyfraktometr Empyrean 2 (PANalytical) oraz przystawka temperaturowa Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems) zakupiono w ramach projektu POIS 13.01.00-00-062/08 *Rozbudowa i modernizacja infrastruktury dydaktycznej na kierunkach przyrodniczych i ścisłych UJ*; kalorymetr DSC 8000 PerkinElmer zakupiono ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka (projekt POIG.02.01.00-12-023/08).

Literatura

- M. Żurowska, R. Dąbrowski, J. Dziaduszek, K. Garbat, M. Filipowicz, M. Tykarska, W. Rejmer, K. Czupryński, A. Spadło, N. Bennis, J.M. Otón. J. Mater. Chem., 2011;21:2144-2153. DOI: 10.1039/ c0jm02015j.
- [2] M.D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, J. Cheminform. 2012;4:17. DOI: 10.1186/1758-2946-4-17.
- [3] C.F. Macrae, P.R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G.P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek. J. Appl. Cryst. 2006;39:453-457. DOI: 10.1107/ S002188980600731X.
- [4] H.F. Gleeson, Y. Wang, S. Watson, D. Sahagun-Sanchez, J.W. Goodby, M. Hird, A. Petrenko, M.A. Osipov. J. Mater. Chem. 2004;14:1480-1485. DOI: 10.1039/b314747a.

HALOGENOWE POCHODNE NITROIMIDAZOLI

<u>Marta Nowicka</u>, Barbara Wicher, Dominik Langer, Dawid Łażewski, Marcin Wierzchowski, Ewa Tykarska

Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Pochodne nitroimidazoli znane są z działania przeciwbakteryjnego i przeciwpierwotniakowego [1-2]. Posiadają również zdolność do gromadzenia się w tkankach dotkniętych hipoksją, co zostało wykorzystane w diagnostyce chorób niedokrwiennych serca i mózgu oraz diagnostyce chorób nowotworowych [3-5]. Udowodniono także zdolność pochodnych nitroimidazolu do hamowania wzrostu komórek złośliwego nowotworu - glejaka mózgu [6].

Do badań krystalograficznych zostały wybrane pochodne 5-bromo-2-metylo-4nitroimidazolu oraz 5-chloro-2-metylo-4-nitroimidazolu (schemat) gdyż, jak wykazały wcześniejsze prace, obecność atomu halogenu w pierścieniu imidazolowym zwiększa aktywność przeciwnowotworową tych związków [7].

Analiza rentgenograficzna wykazała, że pochodne **1-8** są izostrukturalne. W kryształach można wyróżnić warstwy (010), których obie powierzchnie zbudowane są z pierścieni nitroimidazolu, a wnętrze zajmują pierścienie benzenowe. Powierzchnia warstwy jest stabilizowana siecią słabych wiązań wodorowych typu C-H...O i C-H...N łączących pierścienie nitroimidazolu w łańcuchy biegnące wzdłuż osi [x] i [z]. Atomy halogenu (X) znajdujące się w pozycjach *meta* lub *para* podstawnika fenylowego uczestniczą w tworzeniu wiązań halogenowych (*Xmeta...*O₂N oraz *Xpara...*R₁) dodatkowo wzmacniając strukturę warstwy. Niewielkie różnice w wartościach kątów torsyjnych na pojedynczych wiązaniach łącznika -C-C(=O)- oraz w obrocie grupy NO₂ względem pierścienia nitroimidazolu kompensują różnice w budowie cząsteczek i pozwalają na zachowanie praktycznie identycznej supramolekularnej struktury badanych kryształów.



Schemat

Literatura

- [1] Miyamoto Y. et. al. PNAS. 2013, 43, 17564.
- [2] Mital A. Sci Pharm. 2009, 77, 497.
- [3] Abuteen A. et. al. Dyes Pigm. 2016, 126, 251.
- [4] Chu T. et. al. Bioorg Med Chem Lett. 2004, 14, 747.
- [5] Chu T. et. al. Int Journal of Biomedical Imaging 2007, 2007, 49791.
- [6] Zou M. et. al. Sci Rep. 2016, 6, 27331.
- [7] Sobiak S. Polish J.Chem. 1998, 72, 78.

X-RAY ANALYSIS OF AMINE-IMINE PROTON TAUTOMERISM IN THE GROUP OF 4-PHENYLAMINO-2-THIAZOLINONE DERIVATIVES IN THE SOLID STATE

Andriy Pyrih¹, Roman Lesyk¹, Andrzej K. Gzella²

¹Department of Organic, Bioorganic and Pharmaceutical Chemistry, Danylo Halytsky Lviv National Medical University, Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraine andriypyrih@gmail.com ²Department of Organic Chemistry, Poznan University of Medical Sciences, Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Poland

The aim of our work is to obtain 4-phenylamino(imino)-5-ylidene-2-thiazolinone derivatives appropriately selected for studies of spectral and X-ray characterization of the phenomenon of stereoisomerism (i.e. Z/E and conformational ones) and proton amine-imine tautomerism.

This work is dedicated to the elucidation the structure of isomeric derivatives of 4-(o-, m-, p-methoxyphenyl)amino-2-thiazolinones (compounds 1 - 3) in solid state.

The performed X-ray analysis revealed the all of prepared compounds occur in amine tautomeric form. The presence of methoxy substituents on the phenyl moiety located in position C-4 and enamine group in position C-5 promotes the appearence of short contact $H \cdots H$ of about 2.1 Å. The ORTEP structures are shown in the Fig. 1.



Fig. 1. X-ray crystal structures (ORTEP plot) of **1-3**

BADANIA STRUKTURY NOWYCH POCHODNYCH 2-AMINO-5-ARYLIDENO-4-TIAZLIDYNONU O SPODZIEWANEJ AKTYWNOŚCI FARMAKOLOGICZNEJ

Daria Pawlak¹, Danylo Kaminskyy², Roman Lesyk², A. Gzella¹

¹Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
²Katedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina

Niniejsza praca stanowi fragment prowadzonych przez nas na szerszą skalę badań zjawiska tautomerii protonowej, głównie aminowo-iminowej w grupie pochodnych aminotiazolidynonu.

Zjawisko tautomerii protonowej odgrywa ważną rolę we współczesnej chemii organicznej, biochemii, chemii leku, farmakologii i biologii molekularnej. Dla wyjaśnienia reaktywności chemicznej oraz aktywności biologicznej określenie uprzywilejowanej formy tautomerycznej ma kluczowe znaczenie.



Rysunek 1. Struktura związków 1 i 2

Wśród pochodnych 4-tiazolidynonu wykazujących aktywność biologiczną, zdecydowaną większość stanowią pochodne 5-arylidenowe. Dlatego też uważa się, że obecność podstawnika w pozycji C-5 podstawowego układu heterocyklicznego jest kluczowa dla uzyskania właściwego efektu farmakologicznego.

B-37

Celem prezentowanej pracy było jednoznaczne określenie struktury dwóch nowych pochodnych 2-amino-4-tiazolidynonu (Rys. 1), pozwalające na znalezienie formy tautomerycznej tych związków w krysztale. Obydwa mogą bowiem występować w postaci trzech form tautomerycznych A - C, przedstawionych na rysunku 2.



Rysunek 2. Możliwe struktury tautomeryczne związków 1 i 2

Przeprowadzone badania wykazały, że związek 1 występuje w krysztale w postaci monohydratu, zaś związek 2 w postaci monosolwatu dimetyloformamidowego. Cząsteczki obydwu związków są w przybliżeniu płaskie. W krysztale cząsteczki związku 1 posiadają formę tautomeryczną aminową (forma A, Rys. 1 i 2), zaś cząsteczki związku 2 formę iminowej (forma B, Rys. 1 i 2). Stwierdzono, że w przypadku związku 1 odległości międzyatomowe C2–N3 [1.320(3) Å] i C2–N6 [1.311(3) Å] wykazują w krysztale wartości porównywalne, pośrednie pomiędzy normalną długością wiązania pojedynczego i podwójnego C–N. W przypadku związku 2 natomiast wiązania C2–N3 [1.3700(17) Å] i C2–N6 [1.2899(17) Å] posiadają w krysztale wartości tylko nieznacznie odbiegające od typowych długości wiązania pojedynczego i podwójnego c–N. Ostatnia poczyniona obserwacja stanowi potwierdzenie właściwego rozstrzygnięcia pomiędzy formą tautomeryczną aminową i iminową badanych związków.

ELASTYCZNE AMINY – NOWA DROGA DO PROJEKTOWANIA ZAAWANSOWANYCH, POROWATYCH MATERIAŁÓW

Aleksandra Półrolniczak, Szymon Sobczak

Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet Adama Mickiewicza, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, polrolniczak.aleksandra@gmail.com <u>mailto:katran@amu.edu.pl</u>

Porowate polimery koordynacyjne (PCPs) w związku z ich potencjalnymi zastosowaniami budzą spore zainteresowanie naukowców oraz przemysłu. Szczególnie ciekawą grupą są PCP należące do trzeciej generacji. W związkach tych wykorzystuje się elastyczne ligandy w celu poprawy ich elastyczności strukturalnej. Materiały te moga wykazywać niezwykłe reakcje na zewnętrzne bodźce, takie jak temperatura, ciśnienie, środowisko gazowe czy światło. Podążając za tą sugestią użyliśmy 1,4-bis(3aminopropylo)piperazynę (APP) jako linkera organicznego. Amina ta składa się z dwóch elastycznych grup propyloaminowych i pierścienia piperazynowego, który według krystalograficznej bazy danych CSD (Cambridge Structural Database) może przyjmować konformacje krzesłowa, łodziowa i łodziowa skręcona. W serii syntez z solami metali: Cd(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, ZnCl₂, CoCl₂, Cu(NO₃)₂ otrzymaliśmy nowe struktury, które potwierdzają elastyczność konformacji APP. Najciekawszą grupą otrzymanych produktów były trzy polimery koordynacyjne kadmu(II) posiadające CdAPP-1 trójwymiarową strukture: $([Cd(APPIP)_3]_n),$ CdAPP-2 $([[Cd(H_2O)(APP)_{2,5}] \cdot 2NO_3 \cdot H_2O]_n)$ oraz CdAPP-3 $([[Cd(NO_3)(APP)_2] \cdot NO_3 \cdot 2H_2O]_n)$. Ze względu na swoją porowatą strukturę do dalszych badań przy wysokim ciśnieniu i niskiej temperaturze wybrano CdAPP-1. Dwuwymiarowy system przecinających się tuneli w CdAPP-1 przy 0,8 GPa ogranicza się do kulistych porów. Ta transformacja jest nowym przykładem "oddychania" PCP.



Rys 1. Sfera koordynacyjna trzech nowych polimerów koordynacyjnych kadmu (II).

BIS(HAFNIUM(IV) STAPLED PHTHALOCYANINE) DERIVATIVE COMPLEX

Jan Janczak and Ryszard Kubiak

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

Thermal reaction of phthalonitrile with hafnium powder under iodine monobromide (IBr) yields a new type molecule: bis(hafnium(IV) stapled phthalocyanine) derivative complex (Scheme 1).



Scheme 1. Synthetic route for bis(hafnium(IV) stapled phthalocyanine) derivative complex (1). The stapled $C(sp^3)$ — $C(sp^3) \sigma$ bonds are marked in red.

Compound 1 crystallizes in the centrosymmetric space group C2/c of the monoclinic system with four molecules per unit cell (a=34.147(7), b=12.520(3), c=29.759(6) (Å), $\beta=116.19(3)^\circ$, V=11416(5)) X-ray single crystal analysis shows that the complex molecule consists of two hafnium phthalocyanine units bridged by the unique internal ligand that stapled by two carbon-carbon σ bonds to both HfPc-units (Fig. 1).



Figure 1. View of molecular structure of **1**. The pyrazine molecules are omitted for clarity. The $C(sp^3)$ — $C(sp^3) \sigma$ bonds are marked in red.

The internal dianionic ligand consists of two fragments, each of them present the three fourth part of phthalocyaninate ring. Both fragments are linked together through the bridging 1,2 - di[amine(imine)methyl]benzene. The X-ray conformation of the bis(hafnium(IV) stapled phthalocyanine) derivative complex cation is confirmed by DFT calculations.



Figure 2. UV-Vis spectrum of bis(hafnium(IV) stapled phthalocyanine) in 1-chloronaphthalene solution.

An absence of the Q band in the UV-Vis spectrum (Fig. 2), the typical band for the fully delocalised π -electron aromatic phthalocyaninato(2-) ring system, indicates on drastic modification of the chromophore in this Hf-phthalocyanine complex that was confirmed by TD DFT calculations.

A NEW FAMILY OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS BASED ON IRON AND NICKEL SULPHATES AND AROMATIC DIAMINES

<u>A. González Guillén¹, K. Luberda-Durnaś², M. Oszajca¹, W. Łasocha^{1,3}</u>

¹Department of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 00-000 Krakow ²Institute of Geological Science PAS, Senacka 1, 31-002 Krakow ³Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, Niezapominajek 8, Krakow 30-239, Poland

It has been shown that hybrid organic–inorganic materials play a main role in the development of new advanced functional nanomaterials^[1]. Searching for metalorganic materials with interesting magneto-structural correlations is still one of the most challenging topics in chemistry and material science. These materials are good candidates for multifunctional molecular materials which exhibit interesting properties such as photomagnetism^[2], conductivity^[3], luminescent^[4], environmental protection^[5], catalysis^[6]. In the present case, to achieve interesting magnetic properties, 3d metal ions (Fe and Ni) were built into 1D, 2D and 3D assemblies separated by aromatic amines. Due to the complementary properties of organic and inorganic components, these materials could be suitable for many promising applications.

Here we present a new family of organic-inorganic hybrid layered materials based on metal sulfate (MeSO₄), obtained by using 1,2-phenylenediamine (OPD), 1,3-phenylenediamine (MPD) and 1,4- phenylenediamine (PPD) as organic templates. **Six** new compounds were synthesized utilizing solvothermal methods: 1D-[(OPD)₂NiSO₄] (1), 1D-[(OPD)₂FeSO₄] (2), 2D-[(MPD)₂NiSO₄] (3), 2D-[(MPD)₂FeSO₄] (4), 3D-[(PPD)NiSO₄] (5), and 3D-[(PPD)NiSO₄] (6). The crystal structures of these compounds were determined using data obtained by X-ray powder diffraction (XRPD) methods; the cell parameters were found with NTEOR^[7] program, atomic positions were determined by direct methods in EXPO2014^[8], and refined with Jana2006^[9]. As it was expected, the amine used plays an important role in the dimensionality of the obtained materials. We obtained 1D, 2D, and 3D assembly structures, when *-ortho*, *-meta*, or *-para* phenylenediamine were used in the synthesis, respectively. Additionally, chemical analyses and SEM investigations were performed. Furthermore, the thermal stability of the six compounds was studied by thermogravimetric (TG) and temperature depended XRPD techniques.

Tuere it erjournegraphie data for competings 2 of							
Compound	1	2	3	4	5	6	
Empirical Formula	$NiSO_4{\cdot}C_{12}H_{16}N_4$	$FeSO_4{\cdot}C_{12}H_{16}N_4$	$NiSO_4{}^{\cdot}C_{12}H_{16}N_4$	$FeSO_4{\cdot}C_{12}H_{16}N_4$	$NiSO_4 \cdot C_6 H_8 N_2$	$FeSO_4{\cdot}C_6H_8N_2$	
Space group	I2/a	I2/a	C 1 c 1	C 1 c 1	C m c m	C m c m	
a [Å]	23.012	23.3694	28.3729	28.6373	6.4760	6.5054	
b [Å]	6.0848	6.02396	6.5464	6.5508	7.2221	7.3444	
c [Å]	10.6386	10.7526	7.3531	7.4715	16.615	16.8773	
α (deg)	90	90	90	90	90	90	
β (deg)	91.194	90.5420	97.100	97.286	90	90	
γ (deg)	90	90	90	90	90	90	
V /[Å3]	1489.3	1513.6	1355.3	1390.3	777.1	806.3	
Ζ	4	4	4	4	4	4	

Table 1. Crystallographic data for compounds 1-6

B-40



Fig 1. Overview of 1D, 2D and 3D compounds. Me=metal. Color key: Metal – purple, sulfur – yellow, nitrogen – blue, carbon – black, oxygen – red.

Acknowledgement

Financial support from the National Council of Science and Technology, Mexico [Grant no. CVU-5381911] is gratefully acknowledged.

References

- [1] O'Brien and Pickett, Chem. Mater. 2001, 13, 3843-3858.
- [2] S. Ohkoshi and H. Tokoro, Accounts Chem. Res., 2012, 45, 1749.
- [3] H. Hiraga, et.al., Inorg. Chem., 2007, 46, 9661.
- [4] K. Yamashita, et.al, Dalton T., 2012, 42, 1987.
- [5] A. Clearfield, Dalton Trans., 2008, 6089-6102
- [6] R.C. Haushalter, L.A. Mundi, Chem. Mater., 1992, 4, 31.
- [7] Altomare et al. J. Appl. Cryst. 2009, 42, 768-775.
- [8] Altomare et al., J. Appl. Cryst. 2009, 42, 1197–1202.
- [9] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, Z. Kristallogr. 2014 229(5), 345-352.

STRUKTURA KRYSTALICZNA POLIMERU KOORDYNACYJNEGO MIEDZI(II) Z 4,4'-BIPIRYDYLEM ORAZ Z DODATKOWYMI ŁĄCZNIKAMI AZOTANOWYMI

Ewelina I. Śliwa¹, Dmytro S. Nesterov², Julia Kłak¹, Piotr Smoleński¹

 ¹Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
 ²Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisbon, Portugal

Materiały MOF (ang. *metal-organic framework*) oraz CP (ang. *coordination polymers*) znajdują się w centrum zainteresowania wielu badaczy. Związki te fascynują wspaniałą różnorodnością strukturalną oraz szerokim spektrum ich potencjalnego zastosowania, m. in. w magazynowaniu gazów (np. H₂, CH₄, C₂H₄), oczyszczania gazów poprzez selektywną adsorpcję [1a], jako katalizatory łagodnego utleniania związków organicznych, w medycynie (uwalnianie leków wraz z degradacją materiału [1b], jako środki kontrastujące w medycznym rezonansie magnetycznym) czy luminescencji (detekcja jonów [1c], promieniowania, znakowanie przedmiotów, OLED, LEC, czujniki chemiczne). Jedną z klasyfikacji polimerów koordynacyjnych jest podział na trzy generacje [2], spośród których najbardziej poszukiwaną jest generacja trzecia. Polimery należące do tej klasy charakteryzują się elastycznym szkieletem, który może odwracalnie modyfikować się, np. pod wpływem cząsteczek "gości".

Jon miedzi(II), ze względu na dominujące liczby koordynacji 4, 5 oraz 6, wydaje się być atrakcyjnym atomem centralnym, gdyż pozwala na otrzymanie polimerów koordynacyjnych o różnorodnej topologii. Ponadto obecność jednego niesparowanego elektronu stwarza możliwość oddziaływań magnetycznych.

Ligandy organiczne powinny zawierać w swojej strukturze donory elektronów. Do budowy materiałów MOF bądź CP mogą być wykorzystywane łączniki organiczne i nieorganiczne neutralne oraz występujące jako przeciwjon [3].

Na plakacie zostaną zaprezentowane wyniki badań magnetycznych oraz struktura krystaliczna trójwymiarowego polimeru koordynacyjnego. Struktura [Cu(μ -NO₃)₂(μ -4,4'-bpy)]_n zbudowana jest z sześciokoordynacyjnych jonów miedzi(II) o geometrii oktaedru, które połączone są ze sobą łącznikami azotanowymi typu *out-of-plane* z mostkowaniem aksjalno-aksjalnym. Należy podkreślić, iż jak dotąd w bazie krystalograficznej opisana jest jedyna struktura jednowymiarowego polimeru z takim motywem. Dodatkowo ligandy 4,4'-bipirydylu skoordynowane są do jonu miedzi(II) poprzez atomy azotu dając mostkowanie ekwatorialno-ekwatorialne.

W najbliższej przyszłości związek ten zostanie w pełni scharakteryzowany za pomocą metod spektroskopowych. Przeprowadzone zostaną również badania sorpcyjne.

Literatura

- a). S. Ma, D. Sun, X.-S. Wang, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 2458; b). S. R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.-M. Grene`che, Ch. Serre, *Chem. Commun.*, **46** (2010) 4526; c). B. Chen, L. Wang, F. Zapata, G. Qian, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 6718
- [2] S. Kitagawa, M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **71** (1998) 1739
- [3] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. I. Noro, Angew. Chem. Int. Ed., 43 (2004) 2334

SYNTHESIS AND STRUCTURAL PECULIARITIES OF Cu(I) IODIDE COMPLEX WITH 1-ALLYL-1H-BENZIMIDAZOLE

Oleksii Pavlyuk¹, Evgeny Goreshnik², Marian Mys'kiv¹

¹Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine ²Department of Inorganic Chemistry and Technology, Jožef Stefan Institute, Jamova 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia e-mail: <u>o_pavlyuk@lnu.edu.ua</u>

1H-benzimidazole and its derivatives have a wide range of potential application in medicine (as anticancer, antimicrobial, antihelmentic, antiviral and antifungal agents), industry (showing promising anticorrosion, optical and magnetic properties) and supramolecular chemistry. Due to aromaticity and polyheteroatomicity 1H-benz-imidalzoles were found as interesting tectones for crystal engineering of organometallic materials with further controlled structural features. Copper(I) as coordination center is very interesting due to possibility of isolation of the compounds with extremely rare occurred inorganic fragments [1].

Continuing our research on coordination behavior of similar heterocyclic systems regarding to the Cu(I) crystalline compound $Cu_4I_4(C_7H_4N_2(C_3H_5))_4$ was obtained under modified *ac* electrochemical technique conditions [2] from acetonitrile solution of 1-allyl-1H-benzimidazole and copper wire during 2 days. The diffraction data was collected on Gemini A diffractometer equipped with an Atlas CCD detector, using graphite monochromated Mo–Ka radiation.

In the structure of $Cu_4I_4(C_7H_4N_2(C_3H_5))_4$ copper atoms possess a distorted tetrahedral coordination environment formed by nitrogen atom of heterocycle core (Cu–N 1.990-2.014 Å) and three iodine atoms (Cu–I 2.629-2.787 Å, fig 1.a). Due to iodine chelating function metal coordination polyhedra connected to globular { $Cu_4I_4(C_7H_4N_2(C_3H_5))_4$ } topological units (fig. 1 b). Interesting features of the metal closest environment are Cu...Cu contacts (2.655-2.741 Å) which are shorter then sum of van der Waals radii of copper atom (2.8 Å) [3] but a little bit longer then Cu–Cu distances in metallic copper (2.56 Å).



Fig. 1. Metal coordination environment (a) and tetranuclear building unit (b) in 1

Literature

- Y. Slyvka, E. Goreshnik, O. Pavlyuk, M. Mys'kiv Centr. Europ. J. Chem. 2013 11, 1875–1901.
 O. Hordiychuk, M. Mys'kiv Ukraine Patent UA 108760U, Bull. № 14, 2016.
 A. Bondi J. Phys. Chem. 1964. 68, 441–451.

STRUKTURA KRYSTALICZNA TRÓJRDZENIOWEGO KOMPLEKSU RENU [Re₃(O)(NO)₆(pz)₆]Cl·CH₃CN·0.5H₂O

Miłosz Siczek

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

Wielordzeniowe kompleksy renu, pomimo licznych prób syntezy, wciąż należą do jednych z najmniej poznanych związków renu. Ich otrzymanie najczęściej wymaga użycia wysokiej temperatury oraz wysokiego ciśnienia.

W pracy zaprezentowana zostanie metoda syntezy nowych trójrdzeniowych nitrozylowych kompleksów renu na niskich stopniach utlenienia, polegająca na redukcji nadrenianu hydroksyloaminą. W żadnej z prezentowanych do tej pory prac nie odnotowano otrzymania kompleksów wielordzeniowych tą drogą. Również inne metody syntezy nitrozylowych kompleksów renu w większości przypadków nie prowadzą do otrzymania układów wielordzeniowych. Do tej pory odnotowano jedynie dwa takie związki: dwurdzeniowy oraz trójrdzeniowy[1]. W literaturze opisany został tylko jeden kompleks trójrdzeniowy renu zawierający grupę NO [Re₃(NO)₃(CO)₃(µ-SCMe₃)₃(µ₃-SCMe₃)(µ₃-O)][2].



Literatura

- [1] Machura B. Coord. Chem. Rev. 2005, 249, 2277
- [2] Nefedov S.E., Sidorov A.A., Berke H., Eremenko I.L., Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1998, 1030

NANOMAGNETYKYKI MOLEKULARNE TYPU MnSO4(AMINA) -SYNTEZA, STUKTURA I WŁASNOŚCI

<u>Katarzyna Luberda-Durnaś</u>¹, Piotr Konieczny², Marcin Oszajca³, Anabel Gonzalez-Guillen³, Wiesław Łasocha^{3,4}

¹Instytut Nauk Geologicznych PAN, OB. Kraków, ul. Senacka 1, 31-002 Kraków ²Instytut Fizyki Jądrowej PAN, ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, ³Wydział Chemii UJ, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków ⁴Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Hybrydowe organiczno-nieorganiczne materiały warstwowe ze względu na swoją specyficzną budowę (nieorganiczne nanowarstywy rozseparowane za pomocą organicznych łączników) mogą wykazywać niezwykłe własności optyczne i magnetyczne, które nie występują w fazach objętościowych [1-3]. Szczególnie obiecujące w tym kontekście są hybrydowe materiały typu MSO₄(amina) zbudowane z monowarstw typu -MSO₄- i amin pełniących funkcję łączników [4]. Taka konstrukcja zapewnia dobre rozseparowane centrów metalicznych (M) zarówno w samej warstwie jak i pomiędzy nimi. Ponadto, modyfikując odległości międzypłaszczyznowe (poprzez wprowadzenie amin o różnej długości łańcucha alifatycznego) można uzyskać różne własności badanych magnetyków molekularnych, co stanowi podstawę prowadzonych badań.

Wykorzystując syntezę solwotermalną, otrzymano pięć nowych materiałów hybrydowych typu MnSO₄(amina), gdzie jako łączników organicznych użyto molekuł: (1) 1,2- etylenodiaminy, (2) 1,3-propylenodiaminy, (3) 1,4-butylenodiaminy, (4) 1,6- heksanodiaminy, (5) 1,8- oktanodiaminy (Rys. 1).



Rys. 1. Obraz struktur materiałów typu MnSO₄(amina). Na rysunku widoczna jest warstwa siarczanowa z zaznaczonym oktaedrycznym otoczeniem atomu metalu, jak również fragmenty struktur ukazujące sposób połączenia centrów metalicznych w kolejnych warstwach dla różnych amin alifatycznych.

Wszystkie materiały krystalizują w układzie rombowym, grupa przestrzenna: Pbma. Zbudowane są z nieorganicznych warstw o topologii 6³, co oznacza że każdy sześcioczłonowy pierścień składa się z trzech naprzemiennie ułożonych atomów metali i trzech jonów siarczanowych Każdy atom metalu posiada nieco zdeformowaną koordynację oktaedryczną; naroża oktaedru tworzą cztery atomy tlenu (pochodzące z trzech sąsiadujących tetraedrów siarczanowych) i dwa atomy azotu (pochodzące z grup aminowych).

Warstwy metalo-siarczanowe rozseparowane są za pomocą amin alifatycznych o różnych długościach, dzięki czemu można badać zmianę własności magnetycznych ze względu na odległości między warstwami. W zależności od długości wbudowanej aminy odległość międzypłaszczyznowa w otrzymanych związkach waha się w zakresie od 7.0Å do 13.4Å.

Oprócz podstawowych badań strukturalnych, otrzymane materiały zostały zbadane pod kątem stabilności temperaturowej (termograwimetria), czystości chemicznej (analiza elementarna), morfologii (skaningowa mikroskopia elektronowa) i własności magnetycznych (magnetometr SQUID).

Podziękowania

Badania były sfinansowane ze środków przyznawanych przez ING PAN w roku 2016 w ramach konkursu wewnętrznego na prowadzenie badań naukowych, projekt "Wykorzystanie minerałów siarczanowych do syntezy nanomagnetyków typu MSO₄(amina)"

Literatura

- [1] H.R. Heulings IV, X. Huang, J. Li, Nano Lett. 1 (2001) 521
- [2] S. Spernic, T. Becker, K. Wright, W.R. Richmond, J. Inc. Phenom. Macroc. Chem. 65 (2009) 89
- [3] X. Huang, J.Li, Y. Zhang, A. Mascarenhas, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 7049
- [5] K. Luberda-Durnaś, D. Mucha, P. Sanz-Camacho, W. Łasocha, Z. Anorg. Allg. Chem., 639, (2013) 2195

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW 1D CU(II) COORDINATION POLYMER

Zohreh Hajianfar¹, <u>Rahman Bikas^{1,2}</u>, Nader Noshiranzadeh¹, Tadeusz Lis²

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, 45371-38791 Zanjan, Iran ²Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw,

Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw, Poland

The design and synthesis of novel transition metal coordination polymers have attracted great attention in the fields of inorganic and coordination chemistry [1]. The most useful strategy to construct such compounds is to employ suitable bridging groups, or multitopic organic ligands that can simultaneously bind to several metal ions [2]. Halides and pseudo-halides (like N_3^- , SCN⁻, OCN⁻, etc.) are flexible bridging groups to form coordination polymers [3]. Ditopic hydrazone ligands are also effective compounds for producing coordination polymers [4].

Now, we report synthesis, characterization and crystal structure of a new one dimensional Cu(II) coordination polymer, $[Cu_4Cl_3(L)_2(N_3)]_n \cdot (CH_3OH)(H_2O)$ (1), with a new multidentate hydrazone based ligand. The ligand was synthesized by the reaction of picolinohydrazide and phthalic anhydride in methanol (H₂L = methyl-2-(2-picolinoylhydrazinecarbonyl)benzoate). Compound 1 was synthesized by the reaction of CuCl₂·2H₂O, NaN₃ and HL in methanol. The ligand and its Cu(II)-coordination polymer have been characterized by elemental analysis, FT-IR and UV-Vis spectroscopic studies. The FT-IR spectrum of 1 shows characteristic peak for azide ligand at 2077 cm⁻¹. The UV-Vis spectrum of 1 shows intraligand and LMCT transitions. Single crystal X-ray diffraction analysis of 1 (see Fig. 1) indicated that the hydrazone ligand acts as multidentate chelating and bridging ligand. The Cu(II) ions are also connected together by chloride anion and azide bridging ligands. There are several $\pi \cdots \pi$ interactions in the

crystal structure of 1.



Fig. 1. The structure of compound **1**. Uncoordinated Methanol and water molecules are omitted for clarity.

References

- [1] A. M. Kirillov, Coord. Chem. Rev., 255 (2011) 1603–1622.
- [2] H. Nagao, M. Nishino, Y. Shigeta, T. Soda, Y. Kitagawa, T. Onishi, Y. Yoshioka, K. Yamaguchi, Coord. Chem. Rev. 198 (2000) 265.
- [3] Y.-Z. Zheng, Z. Zheng, X.-M. Chen, Coord. Chem. Rev., 258–259 (2014) 1-15.
- [4] R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, M. Siczek, A. Gutierrez, M.S. Krawczyk, T. Lis, Polyhedron 67 (2014) 396–404.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, SPECTROSCOPIC PROPERTIES AND CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW 1D NICKEL COORDINATION POLYMER WITH SALICYLHYDRAZONE LIGAND

Hamideh Saki¹, Nader Noshiranzadeh¹, <u>Marzieh Emami</u>^{1,2}, Rahman Bikas^{1,2}, Tadeusz Lis²

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, 45371-38791 Zanjan, Iran ²Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw, Poland

In recent decades, salicylhydrazone derivatives have received special attention as effective multidentate ligands due to their high tendency to form multinuclear transition metal complexes or coordination polymers. Although complexes containing Ni(II) ion are important compounds in various fields of inorganic chemistry, the structures of Ni(II) salicylhydrazones have rarely been reported [1-2]. Here, we report synthesis, characterization and spectroscopic properties of a new salicylhydrazone ligand, methyl 2-(2-(2-hydroxybenzoyl)hydrazinecarbonyl)benzoate (H₃L), obtained from the reaction of salicylhydrazide and phthalic anhydride in methanol. The reaction of H₃L with $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and NaN_3 in methanol gave a new 1D coordination polymer, $[Ni_2(L)(\mu N_3$)(CH₃OH)₂]_n·3CH₃OH (1). Compound 1 was characterized by spectroscopic methods (FT-IR and UV-Vis), TGA analysis and its structure was determined by single crystal X-ray diffraction studies. This coordination polymer crystallizes in the tetragonal system, space group $I4_1/a$, with a = 22.801 (9), c = 20.100(14) Å, V = 10449 (11) Å³. Xray analysis showed that the 1D coordination polymer contains two kinds of Ni(II) ions which are connected together by azide and phenolate bridges. One Ni(II) ion has square planar coordination environment while the second Ni(II) ion has a distorted octahedral coordination environment. The Ni…Ni distances through azide and phenolate bridge is 3.061Å.



Fig. 1. Asymmetric unit of complex 1

References

 F. P. Xiaoa, L. F. Jin, Z. Anorg. Allg. Chem., 634 (2008) 397-400.

[2] S. X. Liu, S. Lin, B. Z. Lin, C. C. Lin, J. Q. Huang, Angew. Chem. Int. Ed., 40 (2001) 1047-1087.

SYNTHESES AND CRYSTAL STRUCTURES OF TETRAALKYLAMMONIUM HYPODIPHOSPHATES

<u>Marzieh Emami</u>^{1,2}, Katarzyna Ślepokura², Nader Noshiranzadeh¹, Vasyl Kinzhybalo³

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, 45371-38791 Zanjan, Iran ²Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw, Poland ³Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland

In recent years hypodiphosphoric acid ((HO)₂OP-PO(OH)₂) and its salts have attracted attention due to the discovery of ferroelectric properties in diammonium dihydrogen hypodiphosphate, $(NH_4)_2H_2P_2O_6$ [1]. Ferroelectric properties turned out to depend on the hydrogen bonding network formed in the crystal. The systematic study on inorganic salts of H₄P₂O₆ was undertaken by several scientific groups [2-4]. Up to now the number of known hypodiphosphate salts with organic cations is very limited. In our current study we have focused on tetraalkylammonium salts of hypodiphosphoric acid (alkyl = ethyl, *n*-butyl). The choice of tetraalkyl derivatives is dictated by the idea to eliminate cationic sub-lattice from the network of strong hydrogen bonds and let polyhydrogen hypodiphosphate anions to form its own H-bonded network. In result several substances of the following composition were obtained and structurally $(Et_4N)_2Cl_2\cdot H_4P_2O_6\cdot 6H_2O$ $(Et_4N)_2(H_2P_2O_6)\cdot H_4P_2O_6$ characterized: (1), (2), $(Et_4N)_2(H_3P_2O_6)_2 \cdot H_4P_2O_6 \cdot 4H_2O_6$ $[(n-Bu_4N)_4(H_3P_2O_6)_4\cdot 3H_4P_2O_6]$ (3), (4). $(n-Bu_4N)_2(H_3P_2O_6)_2 \cdot H_4P_2O_6 \cdot H_2O_5$ and $(n-Bu_4N)_2(H_3P_2O_6)_2 \cdot H_4P_2O_6$ (6). Compounds 1-5 were prepared by addition of tetraalkylammonium halides to an aqueous solution of hypodiphosphoric acid. Compound 6 was obtained from 5 via dehydration, which took place as a single-crystal to single-crystal transformation on heating to 365 K.

Crystal structure packing in all of the obtained compounds is governed by the formation of anionic hydrogen bonded networks of different dimensionality (Fig. 1). Cation moieties occupy the space in between these networks and are bound to them by the weak C–H...O type interactions. Compounds 1, 5 and 6 are characterized by H-bonded chains, that occupy the channels produced by cationic sublattice. Layered crystal packing is observed for compounds 2 and 3, with 2D H-bonded network. In the structure of 4 2D H-bonded anionic network is interpenetrated with cationic sublattice. In all of the currently reported compounds hypodiphosphate anions as well as acid molecules are in the usually observed staggered conformation, except for the structure of compound 6 where one of the $H_3P_2O_6^-$ anions adopts perfectly eclipsed conformation, which to the best of our knowledge was observed in the solid state only once [5].

B-47



Fig. 1. Crystal packing diagrams for compounds 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e) and 6 (f).

Literature

- [1] P. Szklarz, M. Chański, K. Ślepokura, T. Lis, Chem. Mater. 23 (2011) 1082.
- [2] V. Kinzhybalo, A. Mermer, T. Lis, P. Starynowicz, Acta Cryst. B69 (2013) 344.
- [3] B. Szafranowska, K. Ślepokura, T. Lis, Acta Cryst. C68 (2012) i71.
- [4] M. Gjikaj, P. Wu, W. Brockner, Z. Anorg. Allg. Chem. 638 (2012) 2144.
- [5] M. Gjikaj, P. Wu, Z. Anorg. Allg. Chem. 640 (2014) 189.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, X-RAY STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF NEW TRINUCLEAR MIXED-VALENCE CO(II)/(III) COMPLEX

Atefeh Kazemi¹, Nader Noshiranzadeh¹, <u>Parisa Mahboubi-Anarjan^{1,2}</u>, Rahman Bikas^{1,2}, Tadeusz Lis²

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, 45371-38791 Zanjan, Iran ²Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw, Poland

Mixed valence multinuclear transition metal complexes have attracted much interest because of their wide applications as functional materials in fields like magnetism or catalytic studies [1-3]. In this paper, we present synthesis, characterization, crystal structure and spectroscopic properties of a new trinuclear mixed valence cobalt(III/II) complex with ditopic hydrazone based Schiff base ligand, ((E)-N'-(1-(6-methy)-2,4dioxo-2H-pyran-3(4H)-ylidene)ethyl)picolinohydrazide) (H₂L). H₂L was synthesized by 2-Acetyl-5-hydroxy-3-oxo-4-hexenoic the reaction of acid δ-lactone and picolinohydrazide in methanol. Trinuclear cobalt complex was synthesized by the reaction of CoCl₂·6H₂O with H₂L and sodium azide in methanol. The spectroscopic properties of complex 1 were studied by FT-IR, TGA and UV-Vis methods. X-ray analysis indicated that complex $[Co^{II}Co_2^{III}(L)_2(\mu-N_3)_2(N_3)_2(CH_3OH)_2] \cdot CH_3OH$ (1) crystallizes in monoclinic, $P2_1/n$ space group (a = 10.418(3); b = 32.264(6); c =12.257(3) Å; $\beta = 94.34(2)$; V = 4108.1 (17) Å³; Z = 4; T = 100 K; $R_{int} = 0.056$). In complex 1 two molecules of the Schiff base ligand act as both chelating and bridging ligands to form trinuclear complex (see Fig. 1). The tridentate ONO-donor group of ligands coordinate to two Co(III) ions and their NO donor moieties coordinate to the Co(II) ion to form the trinuclear complex containing Co(III) and Co(II) centers. The Co(III) centers are linked together by the nitrogen atom of two (μ_2 -N₃) bridging ligands and both of them have distorted octahedral trans-CoN4O2 coordination environment. The Co(III) ···Co(III) distance through azide bridges is 3.03 Å. The Co(II) ion is sixcoordinated with cis-CoN₂O₄ coordination environment. The enolate oxygen atom of the ligand acts as bridging group between Co(II) and Co(III) ions and the Co(II) ··· Co(III) distances are about 3.7 Å.



Fig. 1. The molecular structure of complex 1. Uncoordinate methanol molecule is omitted for clarity

References

- [1] W. Huang, F. Pan, Z. Wang, Y. Bai, X. Feng, J. Gu, Z.-W. Ouyang, D. Wu, Dalton Trans., 46 (2017) 5069–5075.
- [2] M. Pu, Y. Ma, J. Wan, Y. Wang, J. Wang, M. Brusseau, Catal. Sci. Technol., 7 (2017) 1129-1140.
- [3] J.A. Thomas, Coord. Chem. Rev., 257 (2013) 1555-1563.

SYNTHESIS AND CRYSTAL OF TETRANUCLEAR MN(II) COMPLEX WITH DITOPIC HYDRAZONE LIGAND

Parisa Mahboubi-Anarjan^{1,2}, Rahman Bikas^{1,2}, Marta S. Krawczyk,² Tadeusz Lis²

¹Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Zanjan, 45371-38791 Zanjan, Iran ²Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, Joliot-Curie 14, 50-383 Wroclaw, Poland

Ditopic organic ligands that can simultaneously coordinate to two or more metal ions are attractive compounds in preparing multinuclear transition metal complexes [1]. The hydrazone ligand obtained from the reaction of 4-pyridine carboxylic acid hydrazide with 2-benzoylpyridine is an interesting ditopic ligand which can coordinate to metal ions via two different donor sets: (i) from the N₂O-donor tridentate pocket and (ii) from the N-atom of the 4-pyridine group [2-3].

In this communication, we present synthesis, characterization and crystal structure of a new tetranuclear Mn(II) complex with ditopic hydrazone based ligand, (E)-N'-(phenyl(pyridin-2-yl)methylene)isonicotinhydrazide (HL). The ligand was synthesized by the reaction of 2-bezoylpyridine and 4-pyridinecarboxylic acid hydrazine according to our previous report [2]. The complex was synthesized by the reaction of $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ and HL in methanol. The orange crystals of [Mn(L)(NO₃)(CH₃OH)]₄·CH₃OH (1) were obtained by thermal gradient method. Complex 1 was characterized by spectroscopic methods (FT-IR and UV-Vis) and its structure was determined by single crystal X-ray analysis. X-ray studies indicated that complex 1 crystallizes in tetragonal crystal system (space group $P4_2/n$, a = 19.770(5); c = 10.523(3); $V = 4112.9(19) \text{ Å}^3$). In complex the ditopic hydrazone ligand acts as both chelating and bridging ligand to form tetranuclear cluster. The ligand is coordinated to the metal ion in enol form. A methanol molecule is located inside the cavity of tetranuclear complex (see Fig. 1). The Mn(II) ions in 1 have seven-coordinated MnN₃O₄ coordination environment and the Mn-N and Mn-O bond lengths are close to the other similar complexes [2].



Fig. 1. The methanol molecules located in the cavity of tetranuclear Mn(II) complex shown in space filling model

References

- W.-H. Zhang, H. Yu, M. Yu, M. Dai, C.-Y. Ni, W. Yan, J.-P. Lang, Polyhedron 52 (2013) 1457-1459.
- R. Bikas, H. Hosseini-Monfared, M. Siczek, A. Gutierrez, M.S. Krawczyk, T. Lis, Polyhedron 67 (2014) 396-404.
- [3] R. Bikas, P. Aleshkevych, H. Hosseini-Monfared, J. Sanchiz, R. Szymczak, T. Lis, Dalton Trans. 44 (2015) 1782-1789.

SYNTHESIS AND STRUCTURE CHARACTERIZATION OF COPPER(I) IODIDE π-COMPLEXES WITH ALLYL DERIVATIVES OF 1,2,4-TRIAZOLE AND 1,3,4-THIADIAZOLE

<u>Yurii Slyvka</u>¹, Vasyl Kinzhybalo², Oleh Hordiichuk ¹, Tamara Bednarchuk², Marian Mys'kiv¹

¹Ivan Franko National University of Lviv, 79005 Lviv, Ukraine ²Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland e-mail: <u>y_slyvka@lnu.edu.ua</u>

Copper(I) iodide over the decades demonstrates an excellent catalytic activity in the transformation of unsaturated organic compounds. Such reactions pass through the stage of intermediates formation, which are caused by the presence of a directed Cu–(C=C) or Cu–(C=C) interactions. Despite the huge advances in the synthesis and isolation of CuCl and CuBr intermediates with organic unsaturates, only five structures of copper(I) iodide π -complexes with olefin can be found in the Cambridge Structural Database. In our work, using modified method of alternating-current electrochemical synthesis [1], five new CuI crystalline π -complexes with 3-allylsulfanyl-4-allyl-5-phenyl-4*H*-1,2,4-triazole (L1), 5-allylsulfanyl-1,3,4-thiadiazol-2-amine (L2) and 2,5-bis(allylsulfanyl)-1,3,4-thiadiazole (L3) have been synthesized (Table 1). Single crystals of compounds 1-5 were obtained by the *ac*-technique starting from acetonitrile solution of iodine and the corresponding ligands [2]. The diffraction data were collected on Oxford Diffraction Xcalibur (Atlas CCD detector) diffractometer.

_	2				/	0
	Composition	Space group	<i>V</i> , Å ³	Ζ	Density,	Coordi-
					cm ³	nation
1	$[Cu_2(L1)_2I_2]$	$P2_1/n$	1644.9(9)	2	1.81	π, σ
2	$[Cu_2(L1)_2I_2]$	<i>P</i> -1	1573.2(9)	2	1.89	π, σ
3	$[Cu_4(L1)_2I_{2+x}(NCS)_{2-x}]$	<i>P</i> -1	870.0(6)	1	2.40	π, σ
4	$[Cu_4(L2)_2I_4]$	$P2_{1}/n$	1223.2(7)	2	3.01	π, σ
5	$[Cu_3(L3)I_3]_n$	$P2_{1}2_{1}2_{1}$	1688.9(10)	4	3.15	π, σ

Table 1. Selected crystal data for copper(I) iodine π -complexes with L1, L2 and L3 ligands.

In the structures 1-3 and 4 organic molecules L1 and L2 act as tridentate ligands being attached to the Cu(I) by two N atoms of 1,2,4-triazole or 1,3,4-thiadiazole rings and olefinic C=C bond in a bridging mode. The Cu(I) particle in 1 and 2 is characterized by a trigonal-pyramidal environment consisting of the C=C bond of the allyl group, the N1 atom of one triazole ring, the N2 atom of the other L1 molecule, and the iodide ion (Fig. 1*a*). Both 1 and 2 structures are built of dimeric moieties [Cu₂(L1)₂I₂], displaying an example of packing polymorphism.

Contrary, in complex **3** two ligand molecules **L1** are connected via the centrosymmetric $Cu_4(\mu_3-I)_2(\mu_2-X)_2$ fragment (Fig. 1*b*). The axial position of coordination polyhedron of the π -coordinated Cu(I) atom is statistically occupied jointly by bridging iodide and thiocyanate ions with s.o.f. equal to 0.873(2) and 0.127(2), respectively. The compound **3** is the first example of Cu(I) π -complex containing the thiocyanate ion. Quite similar to complex **3**, centrosymmetric Cu₄(μ_3 -I)₂(μ_2 -I)₂ fragment is found in structure of π -compound **4** (Fig. 2*a*). Two independent Cu(I) atoms in **4**

possess different coordination environment consisting of one thiadiazole N4 atom and three iodide ions (for Cu1) and of the C=C bond of the allyl group, the N atom of second molecule L2 and two iodide ions (for Cu2). Similar coordination behaviour of L2 and 2-allylamino-5-methyl-1,3,4-thiadiazole regarding to Cu⁺ was previously found in a number of crystalline compounds with ionic copper(I) salts [3].



Figure 1. Centrosymmetric fragments in the structures 1 and 2 (a), and in the structure 3 (b).

Asymmetric unit of structure **5** includes three copper(I) atoms, three iodide ions and only one **L3** ligand. This organic molecule acts as bridging tetradentate ligand being attached to the Cu⁺ ions by two N atoms of 1,3,4-thiadiazole ring and by two olefinic C=C bond of allyl groups (Fig. 2*b*). Thus, coordination environment of Cu1 and Cu2 atoms in **5** is quite similar to the π -bonded metals in complex **3** and **4**. The presence of the other independent copper(I) ion (Cu3) in **5** causes a polymerization of {Cu₃(**L3**)I₃} subunits into the infinite chain.



Figure 2. Dimeric $[Cu_4(L2)_2I_4]$ fragment in 4 (a) and an independent part of the structure 5 (b).

Literature

- [1] O.R. Hordiichuk, V.V. Kinzhybalo, E.A. Goreshnik, Y.I. Slyvka, M.S. Krawczyk, M.G. Mys'kiv, *J. Organomet. Chem.* **2017**, 838, 1–8.
- [2] O. R. Hordiychuk, M. G. Mys'kiv, Ukraine Patent UA 108760U, Bull. № 14, 2016.
- [3] B. Ardan, V. Kinzhybalo, Yu. Slyvka, O. Shyyka, M. Luk'yanov, T. Lis, M. Mys'kiv, Acta Cryst. Section C. 2017, C73, 36–46.

BADANIA STRUKTURALNE POŁĄCZEŃ CYNKU I KADMU Z 1,8-DIAMINONAFTALENEM METODAMI DYFRAKTOMETRII PROSZKOWEJ

Michał Duda¹, Anna Grzesik¹, Paweł Serda¹, Marcin Oszajca¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

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

Połączenia metali przejściowych z aminami stanowią ważną grupę związków, są min. ważnym źródłem nieorganiczno-organicznych związków hybrydowych[1]. W ramach prezentowanych badań zsyntezowano i przeprowadzono badania strukturalne przy użyciu techniki proszkowej dla serii połączeń cynku i kadmu z 1,8diaminonaftalenem.

Serie połączeń metali z 1,8-diaminonaftalenem przygotowano stosując jako substraty różne sole cynku lub kadmu z chlorowcami (chlorek, bromek, jodek odpowiedniego metalu). Substraty stosowano w stosunku molowym metalu do 1,8diaminonaftalenu wynoszącym 1:2. Reakcje prowadzono ogrzewanej roztworach alkoholowo-wodnych w lekko podwyższonej temperaturze zapobiegając odparowaniu rozpuszczalnika (np. z użyciem chłodnic zwrotnych). W zależności od metalu i użytej soli otrzymywano preparaty polikrystaliczne, lub agregaty niewielkich, blaszkowatych krystalitów.

Analiza składu chemicznego (analiza spaleniowa) potwierdziła zakładany na etapie projektowania syntezy stosunek metalu do aminy w uzyskiwanych materiałach.

Większość z otrzymanych związków nie kwalifikowała się do badań dyfrakcji monokryształów, a w pozostałych przypadkach możliwość uzyskania odpowiedniej jakości danych dyfrakcji monokryształów była mocno ograniczona przez niewielkie rozmiary krystalitów i ich blaszkowaty pokrój. Z tego względu do badań strukturalnych wykorzystano dane dyfraktometrii proszkowej. Pomiary dyfrakcyjne (promieniowanie Cu(K_{a1})) przeprowadzono w geometrii Debye'a-Scherrera, gdzie próbki umieszczone były w cienkościennych kapilarach szklanych, aby zminimalizować efekty związane z teksturą, gdyż podatność na teksturowanie stanowiła spodziewaną cechę zsyntezowanych próbek.

Dyfraktogramy zmierzone dla zsyntezowanych materiałów wykazują wiele cech wspólnych. We wszystkich przypadkach przy niskich wartościach kąta 2 Θ pojawia się pojedyncze, bardzo intensywne maksimum dyfrakcyjne. Pozostałe maksima, pojawiające się w zakresie wysokich kątów 2 θ mają z kolei stosunkowo niskie intensywności (<10%).

Problemy z wyznaczeniem struktur krystalicznych dla badanych związków pojawiły się już na etapie wskaźnikowania dyfraktogramów i wyznaczania komórki elementarnej (EXPO 2014 [2]). Z porównywalnym prawdopodobieństwem, opartym na wartościach M_{20} i F_N , można było zaproponować kilka różnych komórek elementarnych (komórki centrowane jednoskośne, rombowe i tetragonalne), a nakładanie się refleksów na zarejestrowanych obrazach dyfrakcyjnych stanowiło dodatkowy czynnik utrudniający interpretację zebranych danych pomiarowych.

Pomocne okazało się przeprowadzenie pomiaru dyfrakcyjnego dla monokryształu związku bromku kadmu z 1.8-diaminonaftalenem, dla którego udało sie uzyskać największe krystality ze wszystkich zsyntezowanych związków. Choć monokryształ był stosunkowo niewielki, miał postać blaszkowatą i nie uzyskano dla danych dyfrakcyjnych wysokiej jakości, analiza danych dvfrakcji niego monokryształów pozwoliła wyselekcjonować odpowiednią komórkę elementarną spośród proponowanych w toku wstępnej interpretacji wyników pomiarów proszkowych, a następnie znaleźć model struktury z użyciem programu super-flip [3].

Związek ten (synteza z użyciem CdBr₂) krystalizuje w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej $P2_1/a$. Kadm znajduje się w koordynacji piramidy kwadratowej, gdzie w narożach przy podstawie bryły znajdują się cztery atomy azotu pochodzące od dwóch cząsteczek diamin. Cząsteczki diamin koordynujące dany atom Cd ułożone są w ten sposób, że znajdują się w niemal równoległej orientacji, naprzeciwko siebie. Natomiast w wierzchołku wielościanu koordynacyjnego położony jest anion bromkowy. Drugi anion bromkowy położony jest pomiędzy sąsiadującymi cząsteczkami CdBr($C_{10}H_{10}N_2$)² neutralizując ich ładunek.

Wyznaczenie struktury tego związku, wsparte analizą danych dyfrakcyjnych zebranych dla monokryształu, ułatwiło przeprowadzenie badań strukturalnych bazujących na rezultatach pomiarów proszkowych dla pozostałych otrzymanych pięciu materiałów o podobnej budowie.

Literatura

- [1] ConQuest Version 1.19, CCDC 2016.
- [2] A. Altomare et al.J. Appl.Cryst.2009, 42,1197-1202.
- [3] Petricek, V., Dusek, M. & Palatinus, L. (2014). Z. Kristallogr. 229(5), 345-352. DOI 10.1515/zkri-2014-1737 "Crystallographic Computing System JANA2006: General features"

INVESTIGATION OF NEW CALCIUM CARBOXYLATES

J. Pantaz^{1,2}, A. González Guillén¹, M. Oszajca¹, W. Socha^{1,3}

¹Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Krakow
²Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria, Bernardo de Irigoyen 375, 5600. San Rafael, Mendoza, Argentina
³Jarzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, Niegaporingiek 8, 30

³Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, Niezapominajek 8, 30-239 Krakow

It is known that in old paintings so called 'calcium soaps' can be formed. These soaps are created by the reaction of calcium present in the background of the paint (CaCO₃, Ca(OH)₂) with dicarboxylic acid formed by slow oxidation of unsaturated oils used to produce oil paint materials. The presence of these soaps and their amounts can be related to age of paintings and its conditions (degradation degree).

Our research is focus on calcium dicarboxylate salts. In our group, we have investigated recently families of barium^[1] and strontium^[2] dicarboxylates; calcium salts can broaden our knowledge of divalent metals and dicarboxylic materials. We obtained five new calcium dicarboxylate salts: calcium pimelate monohydrate (1), calcium suberate monohydrate (2), calcium azelate monohydrate (3), calcium sebacate monohydrate (4), and calcium dodecanedioate monohydrate (5) by mixing calcium carbonate with the corresponding dicarboxylic acid. Crystalline powder materials were obtained and X-ray diffraction powder (XRDP) technique was used to determinate the structures. The unit-cell parameters were found using NTREOR^[3] and EXPO2014^[4]. The atomic positions were determined using the program FOX^[5]. For all the structures, the search of one calcium atom and a straight rigid carboxylic acid molecule was sufficient to obtain a structure model for Rietveld refinement. Refinement was performed with the program Jana2006^[6].

number	1	2	3	4	5
Compound name	Calcium pimelate monohydrate	Calcium suberate monohydrate	Calcium azelate monohydrate	Calcium sebacate monohydrate	Calcium dodecanedioate monohydrate
Chemical formula	$CaC_7H_{10}O_4\cdot H_2O$	$CaC_8H_{12}O_4{}^{\cdot}H_2O$	$CaC_9H_{16}O_4{}^{\cdot}H_2O$	$CaC_{10}H_{18}O_4{\cdot}H_2O$	$CaC_{12}H_{14}O_4{\cdot}H_2O$
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic
Space group	P 21 21 21	P -1	P 21 21 21	P -1	P -1
a [Å]	6.804	13.429	6.796	16.035	18.570
b [Å]	23.386	6.8152	28.209	6.826	6.830
c [Å]	5.878	5.880	5.877	5.855	5.827
α [°]	90	96.826	90	96.886	97.623
β[°]	90	98.222	90	98.799	98.379
γ[°]	90	79.114	90	79.561	97.874
V [Å ³]	935.35	520.70	1126.8	620.22	715.48
Ζ	4	2	4	2	2

Table 1. Crystallographic data for **1** to **5** (T= 293°K)

B-52



A) Crystal structure of calcium pimelate monohydrate (1).
B) Packing of calcium azelate monohydrate (3) projected along *a*.
C) Inorganic layer CaO₇, polyhedra representation. Color key: Calcium – purple, carbon – gray, oxygen – red, hydrogen – black.

References

- [1] M. Grzesiak, A. Rafalska-Łasocha, W. Łasocha, Powder Diffraction, 2011, 1, 53.
- [2] M. Grzesiak, W. Nitek, A. Rafalska-Łasocha, W. Łasocha, Z. Kristallogr. 2012, 9, 629-634.
- [3] A. Altomare et al.J. Appl.Cryst.2009, 42,768-775.
- [4] A. Altomare et al.J. Appl.Cryst.2009, 42,1197-1202
- [5] V. Favre-Nicolin and R. Cerny. J. Appl.Cryst.2002, 35,734-743.
- [6] V.Petricek, M.Dusek, L.Palatinus, Z.Kristallogr. 2014, 229(5), 345-352.

STRUKTURA NOWEGO TRÓJMETALICZNEGO ZWIĄZKU MOSTKOWANEGO LIGANDAMI SZCZAWIANOWYMI

Natalia Tereba, Tadeusz Muzioł, Grzegorz Wrzeszcz

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Gagarina 7, 87-100 Toruń, Poland

Ligandy szczawianowe budzą zainteresowanie już od lat 90'tych, kiedy to w związkach typu [A][$M^{II}Cr^{III}(ox)_3$] (A = NR₄⁺, PPh₄⁺; M^{II} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) [1] odkryto występowanie oddziaływań ferromagnetycznych. Ponadto, ligandy te mogą koordynować na wiele sposobów. Różnorodność tych sposobów koordynacji może prowadzić do otrzymania materiałów wielofunkcyjnych. Takie materiały, które łączą w sobie dwie (lub więcej) właściwości fizycznych, np. magnetyzm z porowatością należą do najbardziej interesujących obszarów w dziedzinie chemii.

Otrzymano nowy związek mostkowany ligandami szczawianowymi o wzorze $[Cu_2(bpy)_2(ox)][Fe(ox)_3][Co(bpy)_2ox]\cdot17H_2O$. W trakcie syntezy zastosowano odpowiednie sole metali d-elektronowych oraz blok $[Fe(ox)_3]^{3-}$, gdzie ox = ligand szczawianowy, bpy = 2,2'- bipirydyl. Związek scharakteryzowano przy użyciu analizy elementarnej, widma IR oraz przeprowadzono wstępne pomiary magnetochemiczne. Struktura została określona przy użyciu rentgenograficznej analizy strukturalnej.



Rys. 1. Struktura łańcucha

Opisywany związek krystalizuje jako polimer koordynacyjny w postaci długich, łososiowych igieł w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej P 2(1)/c. Wymiary komórki elementarnej są następujące: a = 15.4103(3) Å, b = 49.1416(9) Å, c = 7.6343(2) Å, α = 90°, β = 100.402(2)°, γ = 90°. Zarówno Co(III) jak i Fe(III) znajdują się w oktaedrycznym otoczeniu ligandów, z kolei otoczenie Cu(II) przyjmuje geometrię wydłużonego oktaedru: 4 + 2 z dwoma wydłużonymi wiązaniami aksjalnymi Cu-O (atomy tlenu pochodzą od jonów szczawianowych koordynujących także z jonem żelaza(III)) (Rys. 1). Na widmie IR widnieją charakterystyczne pasma pochodzące od ligandów szczawianowych: przy 1707 i 1656 cm⁻¹ odpowiadające drganiom grupy ν (C=O), przy 1270 cm⁻¹ pochodzące od drgań ν (CO) + δ (O-C=O) oraz przy 476 cm⁻¹ od drgań def. pierścienia + δ (O-C=O). Badania strukturalne wykazały istnienie aż czterech sposób koordynacji ligandów szczawianowych w omawianym związku, a wstępne badania magnetyczne wskazują występowanie silnych oddziaływań magnetycznych pomiędzy centrami metalicznymi.

Literatura

[1] H. Tamaki, Z. J. Zhong, N. Matsumoto, S. Kida, M. Koikawa, N. Achiwan, Y. Hashimoto and H. Okawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 6974.

KOMPLEKSY SZCZAWIANOWE INERTNYCH KATIONÓW RH(III) ORAZ IR(III)

Tadeusz M. Muzioł¹, Paweł Szubarga¹, Łukasz Nuckowski¹

Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Znaczenie i zainteresowanie kompleksami rodu i irydu w ostatnich latach wyraźnie rośnie. Kompleksy te uważane za inertne ostatnio zyskały na znaczeniu jako potencjalne i alternatywne względem platyny i rutenu leki antynowotworowe. Stwierdzono, że związki te wykazują istotną aktywność biologiczną, jeśli są skompleksowane z odpowiednimi ligandami. Kompleksy irydu z 2-fenylopirydyną znane są jako związki wykazujące krótko żyjącą fosforescencję i znaleźć mogą zastosowanie w nowej generacji OLEDów. Jony szczawianowe z kolei są szczególnym ligandem ze względu na różnorodne sposoby koordynacji jonów metali, co umożliwia otrzymywanie połączeń o różnych topologiach. Znane są kompleksy 0D, 1D, 2D oraz 3D [1, 2]. Otrzymanie określonych struktur zależy od doboru metali oraz innych ligandów.

Celem pracy było otrzymanie i charakterystyka nowych kompleksów ze szczawianami oraz inertnymi jonami Rh(III) lub Ir(III), o konfiguracji d⁶, tworzącymi niskospinowe kompleksy. W naszych badaniach skupiliśmy się nad układami, w których oprócz szczawianów w sferze koordynacyjnej występowały także cząsteczki 2,2'-bipirydylu (bpy) lub 2-fenylopirydyny (ppy). Kryształy otrzymaliśmy w procesie powolnego odparowania rozpuszczalnika. Pomiary dyfrakcyjne zostały przeprowadzone stosując promieniowanie MoK α w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze z detektorem Oxford Sapphire CCD lub na linii BL14.3 na synchrotronie BESSY II w Berlinie w temperaturze 100 K. Na podstawie przeprowadzonych analiz zaproponowano następujące wzory dla otrzymanych połączeń: Otrzymaliśmy dwa kompleksy wzorach $[Rh(bpy)_2Cl_2][Rh(bpy)(ox)Cl_2]\cdot 3H_2O$ oraz 0 (1) [Ir₂(ppy)₄(ox)]·MeOH (2). Otrzymane połączenia zostały scharakteryzowane pod względem składu, właściwości spektroskopowych oraz zarejestrowaliśmy także właściwości fluorescencyjne. Oba związki otrzymaliśmy w wyniku reakcji prowadzonych pod chłodnicą zwrotną a substratami były dla nas Na₃RhCl₆, by otrzymać (1), oraz dimeryczny kompleks $[Ir_2(ppy)_4Cl_2]$, w którym chlorki mostkują oba jony Ir(III), celem otrzymania (2). W obu przypadkach zaobserwowaliśmy występowanie jonów metalu w otoczeniu oktaedrycznym. Związek (1) jest parą jonową, w której zarówno kation jak i anion są połączeniami koordynacyjnymi. W $[Rh(bpy)_2Cl_2]^+$ aniony chlorkowe zajmują pozycje *cis*, a w $[Rh(bpy)(ox)Cl_2]^-$ trans. Sferę koordynacyjną stanowią dwa chlorki oraz albo cztery atomy azotu z dwóch cząsteczek bpy albo dwa atomy azotu z cząsteczki bpy i dwa szczawianowe atomy tlenu. W upakowaniu obserwujemy naprzemiennie ułożone warstwy kationów i anionów, podczas gdy cząsteczki wody występują w lukach sieci krystalicznej. W (2) iryd(III) jest otoczony przez dwa aniony ppy koordynujące przez atomy azotu oraz węgla z dodatkowo także przez dwa atomy tlenu z mostkującego jonu szczawianowego (Rys. 1).


Rys. 1. Struktura dimerycznego bloku [Ir₂(ppy)₄(ox)]

Literatura

[1] M. Gruselle, C. Train, K. Boubekeur, P. Gredin, N, Ovanesyan, Coord. Chem. Rev. 250 (2006) 2491.

[2] T.M. Muzioł, G. Wrzeszcz, Ł. Chrząszcz, Polyhedron 30 (2011) 169.

CRYSTAL STRUCTURE OF NOVEL PALLADIUM HALIDE COMPLEX WITH ASPARTIC ACID POTASSIUM SALT

<u>Jakub Wojciechowski¹</u>, Urszula Kalinowska-Lis², Karolina Kafarska¹, Justyn Ochocki², Wojciech Wolf¹

¹Institute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Łódź University of Technology, ²Department of Bioinorganic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Medical University of Lódź

Coordination chemistry of platinum and palladium halide complexes has attracted special attention because of its known and possible pharmacological activity [1,2]. Recently we synthesised a novel palladium halide complex with aspartic acid potassium salt to test its potential antiviral and antitumor activity. In this communication we report a crystal structure and thermal decomposition studies of potassium aspartate-dichloro-palladium **1**.

The crystal packing is dominated by chains created through potassium and chloride atoms. The coordination number for palladium and potassium is four and eight respectively, but in case of potassium two different coordination spheres can be found.



Fig. 1. Asymmetric unit and crystal packing of 1

References

[1] B. Lippert. Prog. Inorg. Chem. 37 (1989), 1.

[2] U. Kalinowska, L. Chęcińska, M. Małecka, A. Erxleben, B. Lippert and J. Ochocki, *Inorg. Chim. Acta* 358 (2005), 2464.

CECHY STRUKTURALNE POLIMOLIBDENIANÓW AMIN A ICH AKTYWNOŚĆ W PROCESACH UTLENIANIA

B. Bożek¹, W. Łasocha^{1,2}, P. Neves³, A. Valente³

 ¹Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków, Polska;
 ²Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków, Polska;
 ³University of Aveiro, CICECO – Aveiro Institute of Materials, 3810-193 Aveiro, Portugal.

Polioksomolibdeniany już od dawna wykorzystywane są jako katalizatory dla procesów utleniania cykloalkanów [1] oraz epoksydacji naturalnych olefin [2,3,4]. Z tego też względu przeprowadzono testy katalityczne wybranych polioksomolidenianów amin w reakcji utleniania cis-cyklooktenu.

Celem badań było znalezienie korelacji pomiędzy strukturą krystaliczną a aktywnością katalityczną polioksomolibdenianów amin. Do badań wybrano pentamolibdeniany, trójmolibdeniany oraz oktamolibdenian różniące się budową oraz częścią organiczną (ligandem). Testy katalityczne przeprowadzono w reakcji utlenienia cis-cyklooktenu jako modelowej substancji dla utleniania naturalnych olefin. Wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

Compound	Structure	Oxident	Solvent	Time [h]	conversion = yield
1	1D (polimeric)	TBHP	TFT	0,5 / 6 / 24	3 / 83 / 99
2	1D (polimeric)	TBHP	TFT	0,5 / 6 / 24	64 / 100 / 100
3	2D (layered)	TBHP	TFT	0,5 / 6 / 24	27 / 98 / 100
4	2D (layered)	TBHP	TFT	0,5 / 6 / 24	21 / 92 / 100
5	2D (layered)	TBHP	TFT	0,5 / 6 / 24	15 / 91 / 100
6	0D (isolated cluster)	TBHP	TFT	0,5 / 6 / 24	61 / 100 / 100

Tabela 1. Wyniki katalityczne reakcji utleniania cis-cyklooktenu w obecności związku 1,2,3,4,5 i 6.

1 - *methylammonium ammonium trimolybdate* [CH3NH3·NH4·Mo3O10];

2 - Bis(3,5-dimethylanilinium) trimolybdate [Mo3O10·2(C6H3NH3(CH3)2)];

3 - 2,5-dimethylanilinium pentamolybdate [(Mo5O16 2(C6H3NH3(CH3)2)];

4 - anilinium pentamolybdate [(Mo5O16·2(NH3C6H5))];

5 – Bis (4-methylanilinium) pentamolybdate [(Mo5O16·2(C7H10N))];

6 - 2-naphthylamine octamolybdate [Mo8O26·(C10NH10)4]; TBHP - tert-butyl hydroperoxide; TFT - α, α, α -Trifluorotoluene

Sprawdzono także stabilność związków w warunkach syntezy, przeprowadzając charakterystykę fizykochemiczną (badania PXRD oraz FT-IR) związków pozostałych po reakcji katalitycznej. Widma wszystkich związków były bardzo zbliżone do widm związków wyjściowych, z wyjątkiem oktamolibdenianu (amorficzny po reakcji).

Najlepszym katalizatorem okazał się trójmolibdenian 3,5-dimetloaniliny. Z kolei dla związków warstwowych pentamolibdenian 4-toluidynowy był lepszy niż pentamolibdenianu aniliny. Także pentamolibdenian 2,5-dimetyloaniliny jest bardziej podobny do pentamolindenianu aniliny niż 4-metyloaniliny. Zatem przypadku utleniania cis-cyklooktenu odległość między warstwami (d(200)) wydaje się nie być istotna. Bardzo dobre wyniki uzyskana także dla oktamolibdeniau 2-aminonaftlenu. Związek ten jednak okazał się niestabilny w warunkach reakcji katalitycznej.

W dalszych etapach zaplanowano przeprowadzenie utleniania cis-cyklooktenu w środowisku nadtlenku wodoru. Dla najlepszych katalizatorów planowane jest przeprowadzenie testów katalitycznych w procesach utleniania naturalnych olefin.

- Anna Szymanska, Wojciech Nitek, Marcin Oszajca, Wiesław Łasocha, Katarzyna Pamin, Jan Połtowicz Molybdenum Complexes as Catalysts for the Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen
- [2] Patricia Neves, Tatiana R. Amarante, Anabela A. Valente, Martyn Pillinger, Isabel S. Goncalves; Catalytic Application of an Octamolybdate Salt (H3biim)4[b- Mo8O26] in Olefin Epoxidation (H2biim 5 2,20-biimidazole)
- [3] Patrícia Neves, Ana C. Gomes, Filipe A. Almeida Paz, Anabela A. Valente*, Isabel S. Gonc, alves, Martyn Pillinger; Synthesis, structure and catalytic olefin epoxidation activity of a dinuclear oxobridged oxodiperoxomolybdenum(VI) complex containing coordinated 4,4'-bipyridinium
- [4] Lilian R. Graser, Sophie J urgens, Michael E.Wilhelm, Mirza Cokoja, Wolfgang A. Herrmann, and Fritz E. Kuhn; Epoxidation of Olefins Catalyzed by Polyoxomolybdates Formed in-situ in Ionic Liquids

SYNTEZA I STRUKTURY KOMPLEKSÓW Cu(II) Z α,α-DIPODSTAWIONYMI POCHODNYMI KWASU ZOLEDRONOWEGO

Dominika Danek¹, Tomasz Rojek¹, Katarzyna Ślepokura², Ewa Matczak-Jon¹

 ¹Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska, ul. Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław;
 ²Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

W ostatnim czasie dużym zainteresowaniem chemii supramolekularnej cieszą się związki koordynacyjne kwasów bisfosfonowych. Ich potencjalne zastosowanie obejmuje obszary optyki, biotechnologii, katalizy, sorpcji gazów oraz magnetyzmu [1].

Kwasy bisfosfonowe to związki o ogólnym wzorze H₂O₃P-C(R₁)(R₂)-PO₃H₂. dziesięcioleci z powodzeniem wykorzystywane są w leczeniu Od kilku farmakologicznym chorób układu kostnego takich jak choroba Pageta, osteoporoza, czy hiperkalcemia [2]. Ponadto, ze wzgledu na obecność licznych atomów donorowych oraz zdolność do tworzenia silnie rozbudowanych sieci wiązań wodorowych, ze względu na tetraedryczną geometrię grup fosfonowych, posiadają możliwość formowania z jonami metali zwiazków koordvnacyjnych o różnych architekturach i stopniu złożoności (np. jednordzeniowe jednostki izolowane, jednowymiarowe polimery koordynacyjne, dwuwymiarowe warstwy, czy też trójwymiarowe sieci koordynacyjne) [3, 4]. Wśród tej klasv związków najbardziej aktywnym, jak również obecnie najczęściej wykorzystywanym w syntezie związków koordynacyjnych jest kwas zoledronowy (1).

Celem niniejszej prezentacji jest przedstawienie syntezy i struktur krystalicznych izolowanych jednostek koordynacyjnych nowych α , α -dipodstawionych pochodnych kwasu zoledronowego (2-4) z jonami Cu(II).



Rys. 1. Kwas zoledronowy (1) oraz jego α,α-dipodstawione analogi (2-4).

- [1] D.-K. Cao, M.-J. Liu, J. Huang, S.-S. Bao, L.-M. Zheng, Inorg. Chem., 50 (2011) 2278.
- [2] R.G.G. Russel, *Bone*, **49** (2011) 2.
- [3] E. Matczak-Jon, V. Videnova-Adrabinska, Coord. Chem. Rev. 249 (2005) 2458.
- [4] T. Rojek, W. Goldeman, K. Ślepokura, M. Duczmal, A. Wojciechowska, E. Matczak-Jon, *Dalton Trans.* 46 (2017) 6900.

NOWE OKTAMOLIBDENIANY NA BAZIE 1,2-FENYLENODIAMINY

Paweł Serda¹, Michał Duda¹, Wojciech Nitek¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

¹Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków ²Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

W ostatnim okresie czasu opisano nowe molibdeniany fenylenodiamin (**k,l-pda**) uzyskiwane z roztworów wodnych zakwaszanych HCl ogrzewanych przy użyciu mikrofal [1]. Są to β -oktamolibdeniany o różnym stopniu uwodnienia. Znane są również β -oktamolibdeniany benzimidiazolu [2], otrzymywane przez syntezę z roztworów wodnych z użyciem tlenku MoO₃ oraz benzimidiazolu.

W trakcie naszych badań preparatywnych nad uzyskaniem nowych molibdenianów 1,2-fenylenodiaminy (**1,2-pda**), uzyskano niespodziewanie dwa nowe polioksomolibdeniany. Jednym z nich okazał się związek {**1**} będący γ -oktamolibdenianem 1,2-fenylenodiaminy. W związku tym do dwóch atomów molibdenu, leżących po przeciwnych stronach centrosymetrycz-nego anionu, dokoordynowały dwa atomy azotu cząsteczki diaminy. Ładunek anionu kompensują cztery jednokrotnie sprotonowane molekuły 1,2-fenylenodiaminy (1,2-**pdaH**). Związek {**2**} otrzymano w reakcji kwasu molibdenowego i 1,2-fenylenodiaminy w wodnych roztworach zakwaszonych kwasem octowym. Produkt okazał się mieszanym β -oktamolibdenianem o wzorze Mo₈O₂₄(**1,2-pdaH**)₂(**imidH**)₂ – gdzie **1,2-pdaH** – oznacza jednokrotnie protonowaną molekułę **1,2-pda**, a **imidH** protonowany metylobenzimidazol. Kationy imidiazolowe powstały w wyniku reakcji kondensacji **1,2-pda** i kwasu octowego.



Rys. 1. Jednostka asymetryczna 2 wraz z numeracją atomów

W wyniku analogicznej syntezy z kwasem propionowym uzyskano β -oktamolibdenian 1,2-fenylenodiaminy, natomiast w rezultacie powtórnej syntezy z kwasem mrówkowym – uzyskano β -oktamolibdenian benzimidiazolu. Analogiczne syntezy bez dodatku tlenku molibdenu wykazały brak reakcji z utworzeniem metylobenzimidiazolu (reakcja z kwasem octowym) i benzimidiazolu (reakcja z kwasem mrówkowym).

W wyniku przeprowadzonych badań okazało się, że chemia izopolimolibdenianów **1,2-pda** jest złożona i bogata. Do głównych wniosków przeprowadzonych badań możemy zaliczyć:

Możliwość uzyskania γ-oktamolibdenianów 1,2-pda, gdzie 2 atomy molibdenu w oktamolibdenianowym anionie uzyskują koordynacje oktaedryczną przez koordynacje atomami azotu. Kompensacja ładunku następuje przez protonację molekuł 1,2-pda znajdujących się pomiędzy anionami.

– Wydłużanie czasu i temperatury reakcji (np. przez reakcje hydrotermalne) **1,2pda** z MoO₃ lub kwasem molibdenowym, prowadzi do uzyskania nowych hybrydowych form tlenku molibdenu o wzorze $MoO_3(NH_2)_2$ -C₆H₄.

– Otrzymany tak hybrydowy tlenek molibdenu tworzy polimeryczne łańcuchy zbudowane z oktaedrów MoL6. Oktaedry połączone są 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-pda**.

– Zakwaszanie roztworów molibdenianów przy użyciu kwasów karboksylowych niesie ryzyko reakcji w przypadku reaktywnych grup organicznych, np. 1,2-diamin. W naszym przypadku zamiast oktamolibdenianu **1,2-pdaH**, uzyskaliśmy sól, gdzie występowały zarówno kationy 1,2-diammoniumbenzenowe oraz metyloimidiazolowe.

Literatura

[1] S. Upreti, A. Ramanan, *Crystal Growth and Design*, **5** (2005) 1837.

[2] CSD – CCDC identifier: 270329 (KAMRUM), Si-Si Feng, Li-Ping Lu, Hong-Mei Zhang, Shi-Dong Qin, Xue-Mei Li, Miao-Li Zhu, Acta Cryst. (E): Structure Reports Online, 2005, 61, m659, DOI: 10.1107/S1600536805006677

SYNTEZA ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNO-ORGANICZNYCH OPARTYCH NA POŁĄCZENIACH METALI 3d Z MELAMINĄ

Marcin Kozieł¹, Klaudia Nowakowska¹, Marlena Gryl¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

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

Symetria materiału krystalicznego rzutuje nie tylko na pokrój kryształu, ale też na wiele właściwości fizycznych [1]. Przy projektowaniu nowych związków chemicznych niezwykle istotny jest więc wybór bloków budulcowych, których symetria i możliwość tworzenia określonych połączeń (syntonów) ma bardzo ważny wpływ na postać ostatecznego produktu.

Melamina (2,4,6-triamino-1,3,5-triazyna, Mel) jest aromatycznym związkiem organicznym o wysokiej symetrii (D_{3h}, HM: $\overline{6}2m$), zawierającym 6 atomów azotu, z których trzy stanowią potencjalne miejsca wiążące jony metali, ponadto może być zarówno donorem jak i akceptorem wiązań wodorowych stabilizujących strukturę. Połączenie komponentu organicznego z nieorganicznymi jonami metali przejściowych miało na celu połączenie w produkcie zalet zarówno związków organicznych (odporność na odkształcenia) jak i związków nieorganicznych (wyższa trwałość termiczna, interesujące właściwości optyczne i magnetyczne dzięki strukturze elektronowej jonów centralnych).

Produktami przyjętej ścieżki syntetycznej są między innymi związki [Co(DMF)₆](NO₃)₂·3Mel oraz [Ni(DMF)₆](NO₃)₂·3Mel. Zostały one otrzymane na drodze reakcji melaminy z azotanem odpowiedniego metalu w środowisku N,N-dimetyloformamidu (DMF) jako rozpuszczalnika. Tylko związek kobaltu udało się otrzymać w postaci monokryształu i wyznaczyć jego strukturę. Struktura związku niklu została natomiast określona w oparciu o metody dyfraktometrii proszkowej.

Prezentowane związki są izostrukturalne, krystalizują w niezwykle rzadkiej grupie przestrzennej P3c1 układu trygonalnego (85 rekordów danych w bazie danych CSD i 8 w ICSD). Co ciekawe, w otrzymanym związku nie obserwuje się wiązań koordynacyjnych pomiędzy jonami centralnymi a melaminą. Jego struktura składa się z warstw molekuł melaminy i jonów azotanowych powiązanych licznymi wiązaniami wodorowymi typu N-H…N oraz N-H…O. Pomiędzy tymi warstwami rozmieszczone są jony $[M(DMF)_6]^{2+}$, których pierwsza strefa koordynacyjna przyjmuje geometrię zdeformowanego trygonalnie oktaedru.

Literatura

[1] R. E. Newnham "Properties of materials", Oxford University Press, USA (2004)

SKŁAD FAZOWY STOPU Ti-6Al-4V ELI PO PROCESIE UTLENIANIA

Barbara Lisiecka, Agata Dudek

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów, Instytut Inżynierii Materiałowej, al. Armii Krajowej 19, 42–200 Częstochowa, lisiecka.barbara@wip.pcz.pl

Niezmiennie rośnie zapotrzebowanie na materiały znajdujące zastosowanie w medycynie [1–2]. Jednym z najbardziej reprezentatywnych przedstawicieli dwufazowych stopów tytanu $\alpha+\beta$ jest Ti–6Al–4V ELI, który wykazuje wyższą wytrzymałość w porównaniu z czystym tytanem. Ponadto, stanowi on innowacyjne połączenie wytrzymałości, odporności na kruche pękanie i wytrzymałości zmęczeniowej. Stop Ti–6Al–4V ELI stanowi podstawowe tworzywo modelowe na implanty w ortopedii, traumatologii, stomatologii czy kardiochirurgii [3–4].

Poprawa jednorodności warstwy tlenku tytanu i zwiększenie odporności na biologiczne oddziaływanie środowiska zostały otrzymane w wyniku zastosowania prostej metody modyfikacji powierzchni – utleniania termicznego. Powstanie stabilnej, ochronnej warstwy TiO₂ umożliwia bezpośredni kontakt między implantami a jego otoczeniem, a także zmniejsza reaktywność metalu [5–6].

Celem niniejszej pracy była analiza fazowa stopów Ti–6Al–4V ELI litego i spiekanego po procesie utleniania termicznego w zakresie temperatur 400–600°C.

Materiałem do badań były próbki wycięte z pręta stopu tytanu 100% Ti–6Al–4V ELI. Drugi zestaw próbek zawierający 100% proszku Ti–6Al–4V otrzymano wykorzystując metodę iskrowego spiekania plazmowego w urządzeniu SPS HP 5 (FCT) w środowisku gazowym pod ciśnieniem 20 MPa. Proszek tytanu Ti–6Al–4V (Sulzer Metco) posiadał kształt kulisty (wielkość ziaren -45 + 5 μ m) oraz gęstość nasypową 2.96 g/cm³. Proszek został sprasowany w 1000°C, siłą 11 kN za pomocą tłoka poruszającego się z prędkością 1 mm/s. Próbki zostały wypolerowane na połysk lustrzany, a następnie poddane utlenianiu termicznemu przez 1 godzinę w temperaturach: 400°C, 500°C, 600°C.

Identyfikację składu fazowego przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego Seifert 3003 T–T, przy użyciu lampy kobaltowej o długości fali promieniowania charakterystycznego $\lambda_{cok\alpha} = 0.17902$ nm. Pozostałe parametry pracy dyfraktometru to: napięcie zasilające 30÷40 kV, natężenie prądu 30÷40 kV, zakres kątów 10÷120°, krok pomiarowy 0.1°, czas zliczania impulsów 10 s.

Wyniki i analizę przeprowadzonych badań rentgenowskich przedstawiono na rysunku 1. Na dyfraktogramach przedstawiono wyniki badań dla próbek w stanie wyjściowym oraz po utlenianiu termicznym w 600°C. Wzrost temperatury utleniania skutkował zwiększeniem grubości tlenków obecnych na powierzchni.

Analiza składu fazowego dla próbek zawierających 100% Ti–6Al–4V ELI i 100% Ti–6Al–4V (spiek) wykazała obecność tytanu α krystalizującego w komórce heksagonalnej P63/mmc (parametry komórki: a = b = 0.295 nm, c = 0.468 nm) oraz tytanu β krystalizującego w komórce regularnej Im–3m (parametry komórki: a = b = c = 0.330 nm). Ponadto, analiza składu fazowego wykazała obecność

B-60

TiO₂ anatazu krystalizującego w komórce tetragonalnej P4₂/mnm (parametry komórki: a = b = 0.378 nm, c = 0.951 nm) oraz TiO₂ rutylu krystalizującego w komórce tetragonalnej I4₁/amd (parametry komórki: a = b = 0.459 nm, c = 0.296 nm).



Rys. 1. Dyfraktogramy stopu tytanu przed i po utlenianiu termicznym w 600°C: a)100% Ti–6Al–4V ELI, b) 100% Ti–6Al–4V (spiek)

- [1] P. Bożek, M. Walczak, M. Szala, *Theor. Appl. Mat. Sci. Eng.*, Wydawnictwo Politechniki Lubelskiej (2014).
- [2] A. Dudek, I. Przerada, Cer. Mat., 62 (2010) 20–23.
- [3] K. Wang, D. Xiong, Y. Deng, Y. Niu, Mater. Design., 114 (2017) 18-24.
- [4] S. Durdu, M. Usta, A.S. Berkem, Surf. Coat. Technol., 301 (2016) 85-93.
- [5] F. Omidbakhsh, A.R. Ebrahimi, Rare Metals, 35 (2016) 149–153.
- [6] S. Wang, Z. Liao, Y. Liu, W. Liu, Mater. Chem. Phys., 159(2015) 139–151.

ANALIZA FAZOWA SPAWANYCH WIĄZKĄ ELEKTRONÓW NADSTOPÓW NIKLU

Katarzyna Strzelczak, Agata Dudek

Politechnika Częstochowska, Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa, strzelczak.katarzyna@wip.pcz.pl

Nadstopy na osnowie niklu jest to grupa żarowytrzymałych stopów, których temperatura pracy wynosi 1000 – 1100 °C. Materiały te cechują się wysoką wytrzymałością na pękanie, wytrzymałością i odpornością na pełzanie w wysokich temperaturach oraz odpornością na korozję i utlenianie. Nadstop niklu Inconel 625 jest to stop na bazie Ni-Cr-Mo z dodatkiem niobu, który współdziałając z molibdenem usztywnia podłoże stopu przez co uzyskuje się wysoką wytrzymałość bez konieczności utwardzania poprzez obróbkę cieplną. Ze względu na znakomitą spawalność jest szeroko stosowany w przemyśle lotniczym [1-2]. Natomiast Inconel 718 jest to stop na bazie Ni-Cr-Fe, dla którego charakterystyczna jest podatność na gorące pęknięcia w strefie wpływu ciepła (SWC) [1-3].

We wszystkich nadstopach niklu osnowę stanowi niemagnetyczna faza γ , o strukturze krystalicznej RSC (A1). Charakterystyczne dla tych materiałów jest występowanie międzymetalicznych faz δ , γ' , γ'' . Koherentna z osnową faza γ' o strukturze Ni₃(Al,Ti), zawierająca również pierwiastki Nb, Ta i Cr jest konieczna do uzyskania wysokotemperaturowej wytrzymałości i odporności na pełzanie. W obecności żelaza, nikiel i niob tworzą fazę γ'' (Ni₃Nb), której występowanie poprzedza wydzielenie fazy δ . W związku z tym, że obie fazy zawierają niob to wzrost fazy δ związany jest ze zmniejszającą się ilością fazy γ'' , a w konsekwencji utratą hartowności stopu [4].

Podczas krzepnięcia, w procesach spawania i odlewania, w przestrzeniach międzydendrytycznych następuje segregacja niobu, w wyniku czego tworzy się faza Lavesa (A₂B), prezentowana jako (Ni,Fe,Cr)₂(Nb,Ti,Mo,Si). Im większa segregacja niobu w przestrzeniach międzydendrytycznych, tym większa objętość fazy Lavesa.

Obecność fazy Lavesa w mikrostrukturze strefy wtopienia jest niepożądana, ponieważ zubaża materiał rodzimy w pierwiastki stopowe, głównie niob, ale również stwarza dogodne miejsca dla powstawania i propagowania pęknięć, stając się kruchą strukturą międzymetaliczną. Długie łańcuchy wzajemnie powiązanych grubych cząstek Lavesa mają gorszy wpływ na mechaniczne właściwości spoiny niż drobniejsze, niepowiązane cząstki [5].



Rys.1. Makrostruktura połączenia spawanego Inconel 625 – Inconel 718

Przedmiotem badań było dokonanie rentgenowskiej analizy strefy przetopienia uzyskanej w wyniku spawania Inconelu 625 i Inconelu 718 wiązką elektronów (Rys.1).

Analiza składu fazowego (Rys.2) dla uzyskanej dwuimiennej spoiny wykazała występowanie nieznacznej ilości niepożądanej fazy Lavesa krystalizującej w komórce heksagonalnej (P6₃/mmc), o parametrach a=b=0,4831nm, c=0,7881 nm oraz obecność fazy δ (NbNi₃) krystalizującej w komórce tetragonalnej przestrzennie centrowanej (I4/m) o parametrach a=b=0,3624 nm, c=0,7406 nm. Ponadto analiza rentgenowska wykazała obecność fazy β krystalizującej w komórce tetragonalnej przestrzennie centrowanej (I4/m) (a=b=0,572 nm, c=0,3564 nm) oraz węglików Cr₇C₃ krystalizujących w komórce ortorombowej (Pmcm) (a=0.7015 nm b=0.4532 nm c=1.2153 nm). Osnowa Cr_{0.7}Fe_{0.36}Ni_{0.4} (faza γ) krystalizuję w komórce regularnej ściennie centrowanej, gdzie a=0.3553 nm.



Rys. 2. Dyfraktogram strefy przetopienia spoiny Inconel 625 - Inconel 718

- [1] C. Yeni, M. Kocak, Fracture analysis of laser beam welded superalloys Inconel 718 and 625 using the FITNET procedure. *Int J Press Ves Pip*, **85** (2008) 532 539.
- [2] H. R. R. Ashiani, R. Zarandooz, Int J Adv Manuf Tech, 84 (2016) 607 619.
- [3] S. Bae, S. I. Kwon, J. G. Yoon, J. H. Lee, J. H. DO, I. S. Kim, B. G Choi, C. Y. Jo, H. U. Hong, *Metall Mater Trans A*, 45A (2014) 537 – 542.
- [4] Z. Pirowski, W. Uhl, J. Wodnicki, A. Gwiżdż, K. Jaśkowiec, Prace IO, 2 (2011) 5-22.
- [5] C. H. Radhakrishna, K. Prasad Rao, S. Srivivas, J Mater Sci Lett, 14 (1995) 1810 -1812.

PHASE COMPOSITION OF SEDIMENT FORMED ON 13CrMo4-5 STEEL DURING EXPOSITION IN A CFB BOILER

Michał Opydo

Czestochowa University of Technology, Faculty of Production Engineering and Materials Technology, Armii Krajowej 19, 42-201 Częstochowa

The energy industry is one of the most dynamically developing branches of the economy. In the age of fast global economic growth and growing environmental awareness, the share of renewable energy sources (RES) in the energy mix is increasing. Considering the potential resources, biomass is increasingly being used for energy purposes [1-3]. Unfortunately, its combustion is associated with some problems and shortening of reliable exploitation [4-5].

In this paper was carried out the analysis of sediment phase composition formed on the external surface of 13CrMo4-5 boiler steel. Samples were exposed for 12 hours in large-scale fluidized bed boiler. During the tests in the boiler was burned a mixture of coal and biomass in the form of wood chips pellet (mass content about 20%). The temperature was at a level of approx. 850°C.

In order to determine the phase composition of the sediments, the samples were subjected to X-ray qualitative analysis. The study was conducted using a Seifert 3003 T-T diffractometer with a cobalt lamp. The glow current was 40 mA and the voltage was 30 kV. The investigation was performed in the range of diffraction angles from 20 to 80 degrees.

Conducted comparative studies have demonstrated the presence of many compounds in the sediment, mainly iron, calcium, sulfur as well as aluminium, silicon and alkali. The presence of sulfur, sodium and potassium in sediment is particularly dangerous for the exploitation of the boiler.

Literature

- [1] *Renewables 2016 Global Status Report*, Renewable Energy Policy Network for the 21st Century, Paris (2016).
- [2] M. F. Demirbas, M. Balat, H. Balat, *Potential contribution of biomass to the sustainable energy development*, Energy Conversion and Management, **50** (7) (2009) 1746.
- [3] M. Berggren, E. Ljunggren, F. Johnsson, *Biomass co-firing potentials for electricity generation in Poland Matching supply and co-firing opportunities*, Biomass and Bioenergy, **32** (9) (2008) 865.
- [4] M. Pronobis, Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations, Biomass and Bioenergy, **28** (4) (2005) 375.
- [5] M. Becidan, D. Todorovię, Ø. Skreiberg, R. A. Khalil, R. Backman, et al., Ash related behavior in staged and non-staged combustion of biomass fuels and fuel mixtures, Biomass and Bioenergy, 41(2012) 86.

BADANIA OSADÓW PODESTYLACYJNYCH Z INSTALACJI DO ODZYSKU CHLOROWODORU METODĄ XRPD & SEM-EDS

<u>Andrzej Żarczyński</u>¹, Waldemar Maniukiewicz¹, Joanna Bojarska¹, Marcin Zaborowski¹, Andrzej Łączkowski², Marek Kaźmierczak¹, Małgorzata Iwona Szynkowska¹

¹Politechnika Łódzka, Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź ²Anwil S.A., Grupa Orlen, ul. Toruńska 222, 87-800 Włocławek

W Polsce i wielu krajach świata odpady chloroorganiczne z produkcji polichlorku winylu (PCW) są spalane w temperaturze około 1350°C w ramach ich unieszkodliwiania połączonego z odzyskiem chlorowodoru (m. in. Anwil S.A - Włocławek). Stosuje się tak wysoką temperaturę i szybkie schładzanie spalin, aby zapewnić zwłaszcza całkowite utlenienie organicznych związków chloru oraz uniknąć powstawania polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/Fs), nazywanych dioksynami [1, 2].

Celem badań było wykonanie analiz składu fazowego dwóch prób reprezentatywnych osadów pobranych w reaktorze oksychlorowania w układzie dystrybucji mieszaniny gazowej chlorowodór - tlen. Chlorowodór był odzyskiwany w procesie termicznego spalania odpadów chloroorganicznych, jako 27% kwas solny, a następnie po oczyszczeniu i oddestylowaniu kierowany do instalacji oksychlorowania etylenu. Badane były próby osadów o nazwach zwyczajowych przyjętych w technologii odzysku chlorowodoru z odpadowych związków chloru w zakładach Anwil S.A. Osad 1 pobrano z tzw. *"kolektora dystrybucji"*, natomiast osad 2 z *"odejścia bocznego układu dystrybucji gałązki"*. Istotnym zagadnieniem było także określenie przyczyn blokowania elementów systemu dystrybucji mieszaniny chlorowodór - tlen. Osad 2 barwy cielisto-żółtej zawierał domieszkę frakcji osadu czarnego, który wydzielono i także zanalizowano.

Do badań składu fazowego obydwu prób osadów zastosowano metodę dyfrakcji rentgenowskiej XRPD, natomiast w przypadku osadu 2 nie wykazującego właściwości ferromagnetycznych, także skaningową mikroskopię elektronową z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej SEM-EDS. Do analiz XRPD wykorzystano dyfraktometr polikrystaliczny X`PERT PRO MPD firmy PANalytical. Zastosowano promieniowanie CuK α uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Do analizy danych wykorzystano program X`Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF2.

W przypadku osadu 1 badania rentgenowskie wykazały obecność mieszaniny uwodnionych chlorków żelaza(II) i (III). Z kolei analiza osadu 2 pomimo małej krystaliczności próbki, wykazała obecność trójtlenku glinu (korundu), hydroksychlorku miedzi(II) i domieszki siarczku żelaza (FeS₂). Te same związki, a także węgiel stwierdzono we frakcji czarnej osadu 2. Analizy SEM-EDS obydwu frakcji osadu 2, wykazały w nich obecność glinu, miedzi i żelaza, a we frakcji czarnej także znaczny udział węgla i chloru.

W oparciu o uzyskane wyniki badań rentgenowskich, a także równolegle wykonanej analizy chemicznej, stwierdzono obecność uwodnionych osadów chlorków

metali, zwłaszcza żelaza i miedzi, a także trójtlenku glinu jako prawdopodobną przyczynę blokowania elementów systemu dystrybucji. Przypuszczalnym źródłem osadów tych soli był proces korozji elementów aparatury przemysłowej, zachodzący w agresywnym środowisku chloru i chlorowodoru. Głównym składnikiem frakcji czarnej osadu 2 był chlorowany depozyt węglowy. Kolejnym etapem badań powinno być precyzyjne określenie miejsc powstawania badanych osadów w instalacji oraz zaproponowanie sposobów zapobiegania ich formowaniu.

- [1] G. Lewandowski, E. Milchert, A. Doroczyński, Przem. Chem. 84 (2005) 516.
- [2] J. Przondo, J. Rogala, Przem. Chem. 75 (1996) 98.

BADANIA SKŁADU FAZOWEGO SORBENTÓW SIARKOWODORU ZAWIERAJĄCYCH ŻELAZO METODAMI ANALIZY XRPD, TERMICZNEJ & BET

<u>Andrzej Żarczyński</u>, Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Wioletta Krześniak, Marcin Zaborowski, Agnieszka Czylkowska, Magdalena Nowosielska, Witold Sowiński, Jakub Kubicki, Wojciech M. Wolf, Piotr Anielak

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

Biogaz jest otrzymywany w warunkach beztlenowych podczas fermentacji materii organicznej. Substratami do produkcji biogazu są biomateriały pochodzenia rolniczoprzemysłowego, osady ściekowe i odpady komunalne. W celu zapewnienia bezpiecznej pracy urządzeń technicznych utylizujących biogaz, konieczne jest wcześniejsze usunięcie z niego zanieczyszczeń, którymi są m. in. siarkowodór, markaptany, siloksany, chloropochodne, para wodna i dwutlenek węgla. O jakości biogazu często decyduje obecność w nim siarkowodoru - związku wysoce toksycznego, utrudniającego techniczne wykorzystanie tego paliwa i mogącego prowadzić do zanieczyszczenia środowiska [1-6]. Szczególnie duże znaczenie praktyczne w oczyszczaniu biogazu mają sorbenty stałe, w tym zawierające związki żelaza jako składniki aktywne [1-3, 6, 7].

Celem niniejszej pracy było zbadanie kilkoma technikami właściwości fizykochemicznych trzech handlowych sorbentów stałych opartych na uwodnionych tlenkach żelaza(III), pozyskanych z firmy Ekowave Edward Kania Sp. z o.o. (Pisarzowice, ul. Słoneczna 2, 55-330 Miękinia, województwo dolnośląskie), tj. rudy darniowej, sorbentu granulowanego Sulfur E oraz masy odsiarczającej, uprzednio wysuszonych w temperaturze 105°C.

Do analiz składu fazowego badanych sorbentów wykorzystano dyfraktometr polikrystaliczny X`PERT PRO MPD firmy PANalytical. Zastosowano promieniowanie CuKα uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Do analizy danych wykorzystano program X`Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF2. Z kolei analizę termiczną tych samych próbek sorbentu w zakresie temperatury 20-1000°C wykonano w atmosferze powietrza stosując analizator "Setsys TG-DTA 16" firmy Setaram (Francja) połączony z kwadrupolowym spektrometrem masowym "ThermoStar" firmy Balzers (Niemcy). Ponadto oznaczono powierzchnię właściwą, porowatość i dominujący promień porów wyżej opisanych sorbentów za pomocą techniki niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu (BET) z użyciem aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics.

Metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRPD stwierdzono, że wszystkie badane sorbenty zawierają tlenek żelaza Fe₂O₃ i węglan wapnia CaCO₃. Ponadto Sulfur E zawierał także gips półwodny CaSO₄·0,5H₂O i dolomit CaMg(CO₃)₂, natomiast ruda darniowa oraz masa odsiarczająca żelazo pierwiastkowe i krzemionkę SiO₂. Podczas procesu odsiarczania biogazu uwodniony tlenek żelaza umożliwia sorpcję i wydajną konwersję siarkowodoru, a także uwodornionych związków siarki do siarczku żelaza(III). Z kolei podczas regeneracji sorbentów tlenem z powietrza następuje w ich strukturze utlenianie siarczków z wydzieleniem siarki elementarnej. Stwierdzono metodą analizy termicznej, że w zakresie temperatury 250-500°C miał miejsce rozkład i utlenianie związków organicznych zawartych w rudzie darniowej i masie odsiarczającej. Ponadto w temperaturze około 500°C zachodziła dehydratacja gipsu półwodnego w sorbencie Sulfur E oraz rozkład węglanu wapnia w około 800°C.

Jako najlepszy sorbent spośród badanych do usuwania siarkowodoru z biogazu można wskazać rudę darniową, ponieważ jest najtańsza [6], a przy tym posiada korzystną teksturę, tj. największą z badanych sorbentów powierzchnię właściwą i objętość porów, w których może być deponowana siarka. Pozostałe sorbenty także mogą być przydatne do usuwania siarkowodoru i innych uwodornionych związków siarki. Masa odsiarczająca ze względu na zalkalizowaną strukturę oraz spulchniacze (kora drzewna), natomiast Sulfur E dzięki granulowanej postaci, istotnie redukującej opory przepływu biogazu.

- [1] E. Kociołek-Belawejder, Ł. Wilk, Przem. Chem. 90(3) (2011) 389.
- [2] J. Cebula, Wybrane metody oczyszczania biogazu rolniczego i wysypiskowego. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2012.
- [3] K. Klemba, *Eliksir*, **2** (2015) 22.
- [4] A. Żarczyński, K. Rosiak, P. Anielak, W. Wolf, Acta Innov., 12 (2014) 24.
- [5] Ł. Aleszczyk. Przem. Chem. 12 (2015) 2199.
- [6] W. Krześniak, Badania fizykochemiczne sorbentów stałych siarkowodoru stosowanych do oczyszczania biogazu, Praca inżynierska, IChOiE, Politechnika Łódzka, Łódź 2017.
- [7] A. Żarczyński, J. Bojarska, K. Klemba, G. Rajnert, W. M. Wolf, W. Sowiński, M. Zaborowski, P. Anielak, *Badania składu fazowego masy odsiarczającej Sulphurex N technikami analizy XRD & termicznej*, 58 Konwersatorium Krystalograficzne Walne Zebranie i Warsztaty PTK, Wrocław, 22-24 VI 2016 r., B-73, 279-280, INTiBS PAN, oraz Komitet Krystalografii PAN, ISBN 978-83-939559-8-5.

BADANIA TLENKOWYCH KATALIZATORÓW ZIARNISTYCH ŚWIEŻYCH I UŻYTKOWANYCH METODAMI XRPD, BET & SEM-EDS

<u>Andrzej Żarczyński</u>, Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Marcin Zaborowski, Ewelina Cieśla, Marek Kaźmierczak, Magdalena Nowosielska, Piotr Malinowski, Małgorzata Iwona Szynkowska

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

W Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej (IChOiE PŁ) realizowane są badania, m.in. nad ziarnistymi katalizatorami zawierającymi metale aktywne, stosowane w procesach utleniania zanieczyszczeń organicznych [1-4]. Katalizatory zarówno ziarniste jak i monolityczne, zawierające metale szlachetne (Pt, Pd, Rh), a także nieszlachetne (m.in. tlenki żelaza, chromu, miedzi, manganu i cynku), mogą być, np. wykorzystywane do dopalania organicznych składników przemysłowych gazów odlotowych, w tym chloru i azotu [1-7]. Jednak utlenianie związków organicznych zawierających chlor lub siarkę niekiedy może prowadzić do dezaktywacji katalizatorów [3, 7].

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie składu fazowego oraz charakterystyka właściwości powierzchniowych trzech ziarnistych katalizatorów tlenkowych dostępnych na rynku, świeżych oraz użytkowanych. Były to katalizatory: TMC 3/1 - miedziowo-cynkowy (CuO - min. 50%, ZnO - min. 25%, Al₂O₃ - min. 10,0%, C-1,4%) [8] i TZC 3/1 - żelazowo-chromowy (Fe₂O₃ - 71,5%, Cr₂O₃ - 7,3% i CuO - 1,25%) [2, 4], obydwa otrzymane z Instytutu Nawozów Sztucznych w Puławach - obecnie Instytut Nowych Syntez Chemicznych, a także hopkalitowy (MnO₂ - ok. 70,0% i CuO - ok. 30,0%) z Ciech Soda Polska S.A. Katalizatory użytkowane pracowały od 300 do 800 h, każdy jako przedmioty badań w formie warstwy stacjonarnej w reakcjach utleniania kilku wybranych organicznych związków chloru, które występują jako składniki ciekłych odpadów przemysłowych [1, 2, 4].

Zastosowano metody rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRPD) i skaningową mikroskopię elektronową z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS). Do analiz rentgenowskich wykorzystano dyfraktometr polikrystaliczny X`PERT PRO MPD firmy PANalytical. Zastosowano promieniowanie CuKα uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Do analizy danych wykorzystano program X`Pert High Score Plus oraz bazę danych proszkowych ICDD PDF2. Ponadto oznaczono powierzchnię właściwą, porowatość i dominujący promień porów badanych katalizatorów za pomocą aparatu ASAP 2020 firmy Micrometrics - służącego do badań tekstury powierzchni metodą BET - niskotemperaturowej adsorpcji/ desorpcji azotu.

Badania rentgenowskie XRPD wykazały w katalizatorach świeżych TMC 3/1 i TZC 3/1 obecność faz, deklarowaną w specyfikacjach ich producentów, natomiast katalizator hopkalitowy okazał się amorficzny. Z kolei w grupie katalizatorów użytkowanych stwierdzono, że TZC 3/1 nie uległ wyraźnym zmianom zewnętrznym podczas katalitycznego utleniania organicznych związków chloru, a w składzie zawierał tlenki żelaza Fe₂O₃ i Fe₃O₄ oraz Cr₂O₃. Katalizator TMC 3/1 wykazywał odbarwienie

powierzchni i tendencję do kruszenia się, a zawierał: ZnO, CuO i spinel ZnAl₂O₄ (gahnit). Z kolei użytkowany katalizator hopkalitowy okazał się w znaczącym stopniu krystaliczny, bowiem w jego składzie zidentyfikowano następujące związki: CuO, MnO₂, Mn₂CuO₄, KCl oraz NaCl.

W badaniach nad utlenianiem modelowych roztworów związków chloroorganicznych, m. in. chlorohydryny propylenowej, tetrachlorometanu, 1,1,2,2terachloroetanu, wodzianu chloralu i 1,3-dichloropropanolu, a także przemysłowej mieszaniny odpadowej z produkcji polichlorku winylu 50 g/L - rozpuszczonej w mieszaninie etanol - woda (1:1) stwierdzono, że badane katalizatory były aktywne i dość odporne na dezaktywacje, zwłaszcza TZC 3/1 [1, 2, 4], dzięki czemu mogą znaleźć zastosowanie praktyczne w instalacji do unieszkodliwiania w fazie gazowej organicznych związków chloru. Jak dotąd, odpady chloroorganiczne w Polsce są spalane w wysokiej temperaturze, tj. około 1350°C (m. in. w Anwil S.A - Włocławek oraz PCC Rokita - Brzeg Dolny), aby zapewnić całkowite ich utlenienie oraz uniknać powstawania polichlorowanych dibenzo-p-dioksyn i polichlorowanych dibenzofuranów (PCDD/Fs) [9, 10]. Pomimo odzysku ciepła, wysoka temperatura procesu jest niekorzystna ze względów ekonomicznych. Z kolei zastosowanie utleniania katalitycznego umożliwia znaczne obniżenie temperatury procesu, zwykle do zakresu 450-600°C.

- [1] Z. Gorzka, A. Żarczyński, M. Zaborowski, T. Paryjczak, M. Kaźmierczak, *Rocz. Ochr. Środowiska*, 13 (2011) 557.
- [2] A. Żarczyński, M. Zaborowski, Z. Gorzka, M. Kaźmierczak, Ecol. Chem. Eng. S, 20 (2013) 109.
- [3] A. Lenc, *Eliksir*, **2** (2015) 9.
- [4] A. Żarczyński, M. Zaborowski, M. Kaźmierczak, K. Maj, Przem. Chem. 96 (2017) 1075.
- [5] M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, Atmos. Environ. 140 (2016) 117.
- [6] T. Paryjczak, A. Lewicki, M. Zaborski, Zielona chemia, PAN, Oddział w Łodzi, Łódź 2005.
- [7] S. K. Agarval, J. J. Spivey, J. B. Butt, Appl. Catal. A: General, 82 (1992) 259.
- [8] P. Baran, E. Klempka, P. Kowalik, K. Antoniak, *Chemik*, 62 (2012) 1103.
- [9] J. Przondo, J. Rogala, Przem. Chem. 75 (1996) 98.
- [10] G. Lewandowski, E. Milchert, A. Doroczyński, Przem. Chem. 84 (2005) 516.

STRUKTURA I WŁASNOŚCI NANOKRYSTALICZNEGO STOPU NiTi OTRZYMANEGO NA DRODZE OBRÓBKI PLASTYCZNEJ W STANIE MARTENZYTYCZNYM

P. Świec, M. Zubko, D. Stróż, Z. Lekston

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów. <u>pswiec@us.edu.pl</u>

Stop NiTi zaliczany jest do grupy materiałów inteligentnych ponieważ wykazuje jedno- jak i dwukierunkowy efekt pamięci kształtu oraz efekt supersprężystości. Materiał ten posiada te unikalne własności dzięki zachodzącej w nim odwracalnej, termosprężystej przemianie martenzytycznej B2 \rightarrow B19', która może być zarówno aktywowana cieplnie jak i indukowana zewnętrznym naprężeniem [1]. Ze względu na wysoką zawartość tytanu na powierzchni tego stopu w procesie samopasywacji tworzy się warstwa rutylu (TiO₂), dzięki czemu materiał ten posiada wysoką odporność korozyjną.

W ostatnich latach zaobserwowano, iż odzysk kształtu w stopach NiTi może zostać zwiększony poprzez wytworzenie struktury nanokrystalicznej, którą uzyskuje się na drodze intensywnej obróbki plastycznej, co prowadzi do częściowej amorfizacji obrabianego materiału. Następnie stosuje się obróbkę termiczną (wyżarzanie) podczas której zachodzą procesy rekrystalizacji jak i krystalizacji [2,3]. Odpowiedni dobór stopnia odkształcenia oraz temperatury wyżarzania pozwala kontrolować zarówno temperatury przemiany martenzytycznej jak i stopień rozdrobnienia ziarna [4].

W pracy zostanie zaprezentowana analiza struktury stopu Ni_{50,4}Ti_{49,6} poddanemu walcowaniu na zimno w stanie martenzytycznym do 17, 20, 25 oraz 35% deformacji oraz wyżarzaniu w 450 °C przez 15 minut. Do analizy wykorzystano transmisyjny mikroskop elektronowy firmy JEOL JEM 3010 wyposażony w przystawkę do precesji wiązki elektronowej NanoMEGAS DigiStar.

Bibliografia

- K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 511–678. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
- [2] A.. Sergueeva, C. Song, R.. Valiev, A.. Mukherjee, Structure and properties of amorphous and nanocrystalline NiTi prepared by severe plastic deformation and annealing, Mater. Sci. Eng. A. 339 (2003) 159–165. doi:10.1016/S0921-5093(02)00122-3.
- [3] E. Ryklina, S. Prokoshkin, K. Vachiyan, Nanostructured titanium nickelide: Realization of abnormally high recovery strain, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 63 (2014). doi:10.1088/1757-899X/63/1/012110.
- [4] P. Świec, M. Zubko, Z. Lekston, D. Stróż, Structure and Properties of NiTi Shape Memory Alloy after Cold Rolling in Martensitic State, Acta Phys. Pol. A. 130 (2016) 1081–1084. doi:10.12693/APhysPolA.130.1081.

BADANIA DWUSTOPNIOWEJ PRZEMIANY MARTENZYTYCZNEJ WYSTĘPUJĄCEJ W NANOKRYSTALICZNYM STOPIE NiTi Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU

P. Świec, M. Zubko, D. Stróż, Z. Lekston

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów. <u>pswiec@us.edu.pl</u>

Nanokrystaliczne stopy NiTi w ostatnich czasach cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na niezwykle wysoką wytrzymałość mechaniczną jak i wzbogacone własności supersprężyste oraz efekty jedno- i dwukierunkowej pamięci kształtu. Unikalne właściwości tego materiału są efektem odwracalnej termosprężystej przemiany martenzytycznej, która może być aktywowana cieplnie jak i indukowana przez zewnętrzne naprężenie. Przemiana ta zachodzi przez zarodkowanie nowej fazy oraz przez dalszy wzrost zarodków. Jest ona bezdyfuzyjna, przez co nie zachodzi migracja atomów przez granicę rozdziału faz macierzystej i martenzytycznej, co umożliwia zajście przemiany odwrotnej. Przesunięcie atomów występuje na niewielkie odległości w obrębie komórki elementarnej przez jednorodne odkształcenie sieci krystalicznej [1].

Wysokotemperaturowa faza macierzysta występująca w tych stopach posiada uporządkowaną sieć regularną typu B2 o grupie przestrzennej $Pm\bar{3}m$, natomiast niskotemperaturowa faza martenzytyczna posiada jednoskośną strukturę, którą przyjęto oznaczać jako B19', o grupie przestrzennej $P2_1/m$. W stopach NiTi zaobserwowano także występowanie dwuetapowego charakteru przemiany z udziałem fazy R, która jest romboedrycznym zniekształceniem fazy macierzystej o grupie przestrzennej $P\bar{3}$ [2]. Wystąpienie fazy R jest związane z wewnętrznymi naprężeniami wytworzonymi przez dodatek obcych atomów, koherentne wydzielenia Ni₄Ti₃ lub strukturę dyslokacyjną. Dodatkowo przemiana ta może mieć dwustopniowy charakter w którym przemiana R \rightarrow B19' zostaje rozseparowana co zachodzi w różnych temperaturach w różnych obszarach materiału. Może być to spowodowane przez wydzielenie fazy Ni₄Ti₃, która powoduje zubożenie osnowy w nikiel jak i przez oddziaływanie pól naprężeń wywołanych przez strukturę dyslokacyjną [3,4].

W pracy zostaną zaprezentowane wyniki badań metodami dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) wykonanej w różnych temperaturach oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) stopu Ni_{50,4}Ti_{49,6} poddanemu walcowaniu na zimno w stanie martenzytycznym do 17, 20, 25 oraz 35% deformacji oraz wyżarzaniu w 450 °C przez 15 minut.

Bibliografia

- K. Otsuka, X. Ren, Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 511–678. doi:10.1016/j.pmatsci.2004.10.001
- [2] T. Goryczka, H. Morawiec, Structure studies of the R-phase using X-ray diffraction methods, J. Alloys Compd. 367 (2004) 137–141. doi:10.1016/j.jallcom.2003.08.025.
- [3] H. Morawiec, J. Ilczuk, D. Stróz, T. Goryczka, D. Chrobak, Two-Stage Martensitic Transformation in NiTi Alloys Caused by Stress Fields, J. Phys. IV Fr. 7 (1997) C5-155-C5-159.

B-68

http://dx.doi.org/10.1051/jp4:1997524.
[4] D. Stroz, D. Chrobak, Effect of Internal Strain on Martensitic Transformations in NiTi Shape Memory Alloys, Mater. Trans. 52 (2011) 358–363. doi:10.2320/matertrans.MB201012.

STRUCTURE REFINEMENT AND THERMAL EXPANSION OF CALCIUM COBALT VANADATE GARNET, Ca_{2.5}Co₂V₃O₁₂

<u>Katarzyna M. Kosyl</u>, Roman Minikayev, Marek Berkowski, Marcin Czech, Wojciech Paszkowicz

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

Multiple synthetic and natural compounds from the garnet family (space group Ia-3d) have been reported. A typical formula of garnets is $A_3B_2C_3O_{12}$, where A, B and C are cationic positions with dodecahedral, octahedral and tetrahedral coordination, respectively. Many compounds of garnet structure, in particular those containing transition metals (Co, Fe, Mn), have been investigated for their optical, electrical and magnetic properties. Some of them have been already applied at the industrial scale (e.g. yttrium iron garnet (YIG) plays role of microwave filters or oscillators [1]). Potential use as material for ultrafast photo-magnetic recording has been recently considered for some cobalt-containing garnets [2].

Calcium vanadate garnets containing the transition metals can crystallize in a defect structure. The cationic site A in such crystals is only partially occupied (the occupancy is 5/6) [3]. Some of this garnets (with B=Co, Ni) have been found to exhibit an anti-ferromagnetic ordering at low temperatures [4].

In this study, a structure refinement is performed using the Rietveld method, for a $Ca_{2.5}Co_2V_3O_{12}$ polycrystalline sample prepared by solid-state reaction. The lattice constant and oxygen position are compared to results obtained using modeling based on earlier reported semi-empirical models applicable for the garnet structure. Moreover, HT XRD experiment was performed in the range of 299 ÷ 923 K, the Rietveld refinement was used to determine lattice constant variation with temperature, permitting for deriving the thermal expansion coefficient temperature behavior. The value of the coefficient is found to be higher than for some silicate garnets [5].

References

- [1] http://www.microlambdawireless.com/ (accessed 30.05.2017).
- [2] A. Stupakiewicz, K. Szerenos, D. Afanasiev, A. Kirilyuk, A.V. Kimel, Nature 542 (2017), 71-74.
- [3] G. Ronniger, B. V. Mill, Sov. Phys. Crystallogr (Engl. Transl.) 18(2) (1973), 187-190.
- [4] N. Wang, Z. He, M. Cui, W. Guo, S. Zhang, M. Yang, Y. Tang, J. Solid State Chem. 228 (2015), 245–249.
- [5] Y. Fei, Thermal Expansion, in: T. J. Ahrens (Ed.), *American Geophysical Union*, Washington, D. C. (1995), 29–44.

CHARAKTERYSTYKA GRANIC NISKIEGO KĄTA W MONOKRYSTALICZNYCH ODLEWACH NADSTOPU NIKLU CMSX-4

<u>B. Terlecki</u>, **R. Albrecht**, **W. Bogdanowicz**

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauko o Materiałach, ul. 75 Pułku Piechoty 1a 41-500 Chorzów

Monokrystaliczne nadstopy niklu zalicza się do materiałów odpornych na działanie wysokich temperatur i ciśnienia, które znalazły zastosowanie przy produkcji odlewów łopatek turbin silników, wykorzystywanych w energetyce jak i w lotnictwie. Stopy na bazie niklu charakteryzuje doskonała odporność na zużycie i agresywne środowisko korozyjne w temperaturze bliskiej ich temperatury topnienia. Takie właściwości stopu są nadawane przez unikalną mikrostrukturę uzyskiwaną przez specjalnie dobrany skład chemiczny i parametry procesu technologicznego monokrystalizacji kierunkowej metodą Brigmana.

Łopatki lotnicze z nadstopu CMSX-4 uzyskiwane metodą krystalizacji kierunkowej w kierunku wzrostu [001] charakteryzuje dwufazowa struktura o wysokim stopniu koherencji. Jednak na granicach międzyfazowych faz γ ' i fazy γ zachodzi zjawisko koncentrowania się dyslokacji, prowadząc do tworzenia się zdezorientowanych bloków struktury. Taki proces powoduję niejednorodność właściwości w obrębie odlewu, co skutkuje skróceniem czasu pracy łopatki.

Charakteryzowanie struktury fragmentów łopatek ma na celu obserwacje występowania, charakterystykę oraz wpływu procesów obróbki cieplnej na granice niskiego kąta występujące między fazami mikrostruktury.

Wyznaczania orientacji krystalograficznej metodą Laue pozwala na diagnozę orientacji struktury monokryształu. Natomiast badania doskonałości strukturalnej rozkład metodami topografii rentgenowskiej, pozwalają określić zaburzeń strukturalnych orientacji fragmentów łopatki. Metody elektronowej mikroskopii skaningowej pozwoliły na dokładną charakterystyke struktury komórkowo dendrytycznej odlewu. W szczególności skupiono się na defektach liniowych ich koncentracji oraz przebiegu. Badania orientacji bloków z wykorzystaniem przystawki EBSD pozwalają na uzyskanie map orientacji z których informacje umożliwiają wyznaczenie stopnia dezorientacji kątowej między blokami monokryształu. Metodami elektronowej mikroskopii transmisyjnej obserwowano charakter i przebieg granicy niskiego kata.

- [1] Włodzimierz Bogdanowicz, Robert Albrecht, Jan Sieniawski, Krzysztof Kubiak "The subgrain structure in turbin blade roots of CMSX-4 superalloy:, , Instytute of Material Sience,.
- [2] Eric S. Huron, Roger C. Reed, Mark C. Hardy Michael J. Mills, Rick E. Montero, Pedro D. Portella, Jack Telesman "Proceedings of the 12th International Symposium on Superalloys" Held September 2012, 9-13
- [3] A. Onyszko, K. Kubiak; Archives of metallurgy and materials" "Metoda wytwarzania monokrystalicznych łopatek turbin z nadstopów niklu"; Volume 54 2009.
- [4] Roger C. Reed, Cambridge University Press "The superalloys Fundamentals and applications", 2006
 [5] Pollock T. M., Tin S.:Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure and properties. Journal of Propulsion and Power, 22/2 (2006) 361-364

TOWARD OPTICAL CERAMICS BASED ON YB³⁺ RARE EARTH ION-DOPED MIXED MOLYBDATO-TUNGSTATES: STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATIONS

Magdalena Bieza¹, Małgorzata Guzik^{1,*}, Elżbieta Tomaszewicz², Yannick Guyot³, Georges Boulon³

 ¹Faculty of Chemistry, University of Wrocław, ul. F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland
 ²Department of Inorganic and Analytical Chemistry, West Pomeranian University of Technology, Al. Piastów 42, 71-065 Szczecin, Poland
 ³Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon1, CNRS, Institut Lumière Matière, F-69622, Lyon, France

*corresponding author: goguzik@poczta.fm

Fabrication of new polycrystalline ceramics has become an important aim of the optical material technology. Last years, we have observed a tendency to replace the single crystals by the transparent ceramics, due to their advantages. However, until know, only a few compositions of transparent ceramics are known within cubic structure like garnets (Nd³⁺/ Yb³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂), sesquioxides (Nd³⁺/ Yb³⁺-doped Y₂O₃, Sc₂O₃, Lu₂O₃), spinels (undoped MgAlO₄) fluorides (Yb³⁺-doped CaF₂) and perovskite-type BMT (Ba(MgZrTa)O₃) that have been extensively investigated. Therefore, the aim of our research is to find out new cubic chemical compositions and to develop high-performance optical ceramics. As an example, the families of molybdates and tungstates were used in the optical field due to potential application as luminophors, scintillators, laser devices and nonlinear materials, not only as single crystals but also as powders. We started our research with RE³⁺ rare earth ions-doped mixed molybdato-tungstates.

We discovered that a good candidate to further development of optical materials technology is La_2MoWO_9 mixed molybdato-tungstate and we developed a simple method to obtain first translucent ceramics. Our investigations have shown that due to cubic structure and ability to create nanoparticles via combustion method we were able to obtain both un-doped and RE³⁺-doped La₂MoWO₉ translucent micro-ceramics.

First structural characterization and spectroscopic properties analysis have been made with Yb³⁺ laser ion in La₂MoWO₉ in the form of powders and translucent ceramics were described by us in two papers recently accepted [1,2]. The TEM images indicated that via combustion method at 600°C we succeeded to obtain the smallest nanocrystallites with average diameters around ~50 nm. Obviously, the grain sizes increased with the rise of the annealing temperature applied during various types of synthesis. The morphology also differed according to combustion, Pechini and solid-state methods used for fabrication. The thermal stability up to 1260°C of the Yb³⁺-doped mixed molybdato-tungstates were demonstrated by DTA/TG analysis. The calculation of the optical band gap for the powders were investigated by diffuse reflectance spectroscopy. The micro-crystalline solid solutions obtained by the high-temperature solid-state reaction characterized by intense luminescence are useful for detailed fundamental analysis. The direct excitation of Yb³⁺ into ²F_{7/2}→²F_{5/2} absorption at 940–980 nm leads to reversed ²F_{5/2}→²F_{7/2} transitions giving Yb³⁺ emission lines in the 970–

B-71

1100 nm range. The absorption and emission 0-phonon lines of Yb^{3+} ions were also used as structural probes at a low temperature, and the conjugation with SEM and TEM techniques was particularly useful here. The multisite character of Yb^{3+} was confirmed in high-resolution site-selective emission spectra. In the case of micro-crystalline ceramics, the grains are characterized by a wide 0-phonon line around 976 nm and a high number of multisites and the white points are characterized by another sharper line around 968 nm. Based on the absorption and emission spectra, the Yb^{3+} electronic energy level diagram was proposed for the main site. The effect of dopant concentration as well as the grain size influence on the luminescent properties and the decay times were analyzed in order to attempt to understand the concentration quenching mechanism and estimate the parameters useful for a theoretical approach to the laser potential of this material.



Fig. 1. Absorption (RT, 4 K) and emission spectra (77 K) of Yb³⁺-doped La₂MoWO₉ micro-ceramics.

References

- [1] M. Bieza, M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, K. Lebbou, E. Zych, G. Boulon, *J Phys Chem C*, (2017), 10.1021/acs.jpcc.7b00746, accepted on May 19, 2017.
- [2] M. Bieza, M. Guzik, E. Tomaszewicz, Y. Guyot, K. Lebbou, G. Boulon, *J Phys Chem C*, (2017) 10.1021/acs.jpcc.7b00747, accepted on May 19, 2017.

OCENA DOSKONAŁOŚCI STRUKTURALNEJ ZAMKÓW MONOKRYSTALICZNYCH ŁOPATEK Z NADSTOPÓW LOTNICZYCH

Robert Paszkowski*, Anna Tondos, Włodzimierz Bogdanowicz

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach (Zakład Krystalografii), ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów, *e-mail: robert.paszkowski@us.edu.pl

Nadstopy na bazie niklu charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi w wysokiej temperaturze, a także wysoką odpornością na działanie agresywnego środowiska, w którym te materiały pracują. Dzięki tym właściwościom nadstopy znalazły zastosowanie w przemyśle lotniczym w produkcji łopatek silników oraz energetycznym przy konstrukcji turbin gazowych.

Materiałem użytym do badań były próbki cienkościenne wycięte z łopatek wykonanych z monokrystalicznego stopu CMSX-4 (nadstopu niklu drugiej generacji). Materiał w postaci odlewów otrzymano techniką krystalizacji kierunkowej w Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej.

Badania metodą topografii rentgenowskiej prowadzone z wykorzystaniem mikroogniskowego źródła rentgenowskiego pozwoliły na ocenę doskonałości strukturalnej zamków łopatek nadstopów lotniczych. Na podstawie wykonanych badań analizowano rozkład defektów dwuwymiarowych, szczególnie granic niskokątowych, a także orientację struktury dendrytycznej powstającej w procesie krystalizacji. Na topogramach przekrojów poprzecznych zamków stwierdzono występowanie obwódki podwyższonego kontrastu. Przypuszcza się, że wiąże się to ze zmianą kierunku wzrostu dendrytów w miejscach, gdzie ich wzrost jest ograniczony powierzchnią formy odlewniczej.

Dalsze badania zaobserwowanego zjawiska mogą przyczynić się do zoptymalizowania procesu otrzymywania łopatek z nadstopów niklu niwelując defekty powstałe podczas wzrostu dendrytów.

ILOŚCIOWA ANALIZA FAZOWA – TESTY NA WZORCACH NIST

Ryszard Diduszko, Agnieszka Malinowska, Edyta Wierzbicka

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133,01-916 Warszawa

Metoda rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej umożliwia nieniszczące określenie rodzaju oraz ilości różnych faz w próbkach materiałów krystalicznych, zarówno litych jak i proszkowych. Zasady metod ilościowych są dobrze znane i opisane w podręcznikach, natomiast problemem zostaje ich praktyczne wykorzystanie i uzyskiwanie wiarygodnych wyników do analizy konkretnych materiałów. Dzięki możliwości przeprowadzania pomiarów na dyfraktometrach nowej generacji, znacznie poprawiona została jakość pomiarów (statystyka, dokładność). Rozwinięte też zostało oprogramowanie do analiz ilościowych. Ze względu jednak na różnorodność składu, różną postać badanych materiałów i różny zakres dostępnych informacji strukturalnych o badanym materiale, nie istnieje jeden standardowy sposób postępowania - każdy rodzaj materiału wymaga wyboru i optymalizacji metody pomiaru i analizy, określenia źródeł błędów i sposobu ich korekcji, ewentualnie wyznaczenia precyzyjnych krzywych kalibracyjnych.

Przedmiotem prezentowanej pracy jest przetestowanie metod ilościowej analizy fazowej na bazie pomiarów wykonanych na nowouruchomionym uniwersalnym dyfraktometrze rentgenowskim Rigaku SmartLab 3kW. Wyposażenie dyfraktometru (liniowy licznik PSD, stabilizowane zasilanie, pionowy goniometr ułatwiający preparatykę, dokładność optycznego sterowania goniometru, automatyczny system justowania układu optycznego) i zainstalowane oprogramowanie (oprogramowanie sterujace pakiet oprogramowania analizujacego SmartLab oraz PDXL2 współpracującego z najnowszą bazą dyfraktogramów wzorcowych PDF4+2016) umożliwia powadzenie wysokiej jakości badań struktury krystalicznej wielofazowych materiałów polikrystalicznych. Problemem pozostaje opracowanie i sprawdzenie w praktyce wiarygodnych metod analizy ilościowej dla konkretnych typów materiałów. Opracowanie takie wymaga testowania różnych metod analiz (wzorca wewnętrznego, zewnetrznego, bezwzorcowej metody Rietvelda) wraz wytworzeniem szeregu próbek wzorcowych i wyznaczeniem krzywych kalibracyjnych oraz praktycznym testowaniem metod na znanych mieszaninach faz krystalicznych. Badania zostały przeprowadzone z wykorzystaniem następujących wzorców NIST: alpha-corundum Al₂O₃ - SRM 676a, silicon nitride Si₃N₄ - SRM 656 (w tym α 656 - high α Phase Powder oraz β 656 - high β *Phase Powder*), *lanthanum hexaboride* $LaB_6 - SRM$ 660b.

STRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF CuCr₂Se₄ SINGLE CRYSTALS DILUTED WITH Yb(III)

Ewa Maciążek¹, Joachim Kusz², Adrian Gudwański¹, Joanna Suszka¹, Patrycja Glenc¹

¹Chemistry Department, University of Silesia, Szkolna 9, 40-006 Katowice, Poland ²Institute of Physics, University of Silesia, Universytecka 4, 40-007 Katowice, Poland

Among the various Cr-bearing spinels, the CuCr₂X₄ series (X = O, S, Se) stands out due to the substantial divergence in physical properties. Their electrical and magnetic properties are strongly correlated with their crystal structure. CuCr₂O₄ is an insulating ferrimagnet and crystallizes in a tetragonal *I*4₁/*amd* structure [1]. On the other hand, both CuCr₂S₄ and CuCr₂Se₄ are ferromagnets exhibiting metallic conductivity, they have the cubic spinel structure with normal cation distribution and symmetry of the space group $Fd \overline{3}m$ [2, 3].

Chalcospinels are ideal subjects of thermoelectric studies, as heat in metals is carried by electrons, while in semiconductors and non-conductors – by phonons. The aforementioned phenomena connected with semiconductive and ferromagnetic properties or with diluted magnetic semiconductors may find application in spintronic systems [4, 5].

Three single crystals with different Yb concentration have been characterized by energy dispersive X-ray fluorescent spectroscopy (EDXRF) and X-ray diffraction technique in order to determine the crystal composition, cation distribution and stability of the cubic spinel structure. The magnetic properties of the system have been investigated by means of magnetization measurements carried out in wide ranges of temperature and magnetic field strength.

A series of single crystals based on $CuCr_2Se_4$ spinel diluted with Yb (III) ions were prepared by chemical vapour transport with the anhydrous chromium chloride as a transporting agent (Fig.1).



Fig. 1. Single crystals of Cu[Cr_{2-x}Yb_x]Se₄

The dilution range of Yb(III) in Cu[Cr_{2-x}Yb_x]Se₄ does not exceed the critical concentration for isomorphous substitution preserving cubic spinel structure, and good quality crystals have been obtained for the admixture concentration of $x \le 0.4$. The X-ray diffraction results show that the Yb(III) ions substitute Cr (III) ions at the octahedral

sites. The observed small deviations of the anionic positional parameter u from the ideal value of 0.250 signal some distortions of the selenium sublattice.

Despite the unaltered valence state of Cr ions along the series, the magnetic characteristics have changed considerably. With increasing content of Yb(III) the saturation magnetic moment was found to decrease. This effect may be explained in terms of the perturbation in the ferromagnetic Cr–Se–Cr indirect exchange interactions caused by the presence of increasing number of dopant atoms and vacancies in the crystal lattice.

References

- M. R. Suchomel, D. P. Shoemaker, L. Ribaud, M. C. Kemei, R. Seshadri, *Phys. Rev. B*, 86 (2012) 54406.
- [2] L. Zhang, L. Ling, J. Fan, R. Li, S. Tan, Y. Zhang, J. Appl. Phys., 109 (2011) 113911.
- [3] T. Saha-Dasgupta, M. De Raychaudhry, D. D. Sarma, Phys. Rev. B, 76 (2007) 054441-5.
- [4] G.J. Snyder, T. Caillat, J.P. Fleurial, Mat. Res. Innovat., 5 (2001) 67.
- [5] G. J. Snyder, T. Caillat, J.P. Fleurial, Phys. Rev. B, 62 (2000) 10185.

CLD – CO LICZY SIĘ W DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ W BADANIACH NANOMATERIAŁÓW? RZECZYWISTE TŁO I ASYMETRIA KSZTAŁTU REFLEKSÓW

Zbigniew Kaszkur, Maciej Zieliński, Wojciech Juszczyk

Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk,ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Nawiązując do wystąpienia w sesji plenarnej, przedstawione zostaną dalsze szczegóły i dodatkowe praktyczne przykłady zastosowania metody wyznaczania rozkładu długości kolumn atomowych (z j. ang.: Column Length Distribution, CLD, Rys. 1) na podstawie analizy pojedynczego refleksu dyfrakcyjnego pochodzącego od nanokrystalicznego metalu wolnego od naprężeń [1]. Oprócz wyznaczania CLD, niemniej istotną wartością tej metody jest możliwość precyzyjnego określenia rzeczywistego przebiegu tła dyfrakcyjnego w oparciu o obiektywne fizyczne kryterium, jakim jest otrzymanie nieujemnych wartości CLD odpowiadających kolumnom o niezerowej długości.

Przedstawiona metoda opiera się na analizie asymetrii refleksów dyfrakcyjnych charakterystycznej dla badań rentgenowskich nanomateriałów. Występowanie tej asymetrii świadczy o nieprzestrzeganiu ścisłego prawa Bragga przez nanomateriały, których struktura krystaliczna zależy od ich rozmiaru i otaczającego je środowiska. Kształt refleksu dyfrakcyjnego dostarcza cennych informacji o zmianach strukturalnych indukowanych zmniejszającym się rozmiarem oraz oddziaływaniami międzyfazowymi. Analiza profilu refleksu wymaga jednak poprawnego oszacowania tła dyfrakcyjnego, gdyż badane zmiany są subtelne.

Prezentowana metoda zapewnia algorytm pozwalający na optymalne i jednoznaczne skalowanie wzorcowego dyfraktogramu tła w oparciu o poprawkę absorpcyjną. Sam refleks zostaje opisany sumą 2 – 4 funkcji Voigta reprezentujących rozpraszanie pochodzące od kolejnych frakcji rozmiaru nanokryształów. Postać matematyczna funkcji Voigta pozwala na wykonanie bezpośredniej transformacji Fouriera i przeprowadzenie dalszej analizy Warrena-Averbacha, której wynikiem jest analityczna postać CLD.

Możliwość praktycznego zastosowania metody wyznaczania rozkładu długości kolumn atomowych (CLD) została potwierdzona w badaniach m.in. katalizatorów platynowych i złotowych. Na podstawie otrzymanych wyników, możliwe jest oszacowanie rozkładu wielkości nanokryształów (z j. ang.: Crystal Size Distribution, CSD) porównywalnego z rozkładem wyznaczonym np. metodami elektronomikroskopowymi

Literatura

[1] Z. Kaszkur, M. Zieliński, W. Juszczyk, J. Appl. Cryst., 50 (2017) 585-593

NOMORE PROBLEMS WITH 4-HYDROXYACETOPHENONE

Marcin Sztylko, Anna A. Hoser

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

Finding the relative stability of polymorphs of molecular crystals is currently one of the hottest topics in crystallography, computational chemistry and physics. Beside the lattice/cohesive energy, vibrational entropy has an important contribution to polymorphs stability at room temperature. Due to high computational costs and low accuracy, entropy is usually neglected when the relative stability of polymorphs is discussed. Recently, a new method has been developed by A.A. Hoser and A. Ø. Madsen -normal mode refinement (*NoMoRe*), which allows estimating vibrational entropy from frequencies, which are obtained from periodic ab-initio calculations and refined against single crystal X-ray diffraction data^[1,2]. Small and rigid systems such as polymorphs of 4-hydroxyacetophenone (HAP)^[3] appear to be perfect as a model system. However, structure of one of the polymorphic forms of HAP measured at 100K had additional, previously unreported peaks. We concluded that the structure is thus modulated and we managed to solve it in a supercell with 10 molecules in the asymmetric unit. With new, more accurate crystal structure data, we were able to perform *NoMeRe* refinement and investigate relative stability of 4-hydroxyacetophenone polymorphs.



References

- [1] Hoser A.A., Madsen A. Ø. Acta Cryst. A 72 (2016)
- [2] Hoser A.A., Madsen A. Ø. Acta Cryst. A 73 (2017)
- [3] Bernardes C., Piedade M., Minas M. Cryst. Growth Des. 8, 7 (2008)

GROWTH AND STRUCTURE OF SINGLE CRYSTALS WITH GENERAL FORMULA Zn_{1-x}Ho_xCr_{2+x}Se₄

Zoja Barsova¹, Izabela Jendrzejewska¹, Paweł Zajdel², Tomasz Goryczka³, Marian Kubisztal³

¹University of Silesia, Institute of Chemistry, Katowice, Poland ²University of Silesia, Institute of Physics, Katowice, Poland ³University of Silesia, Institute of Materials Science, Katowice, Poland

The single crystals with general formula $Zn_{1-x}Ho_xCr_{2+x}Se_4$ were prepared by chemical vapour transport (CVT) using ZnSe and HoSe with CrCl₃ as the transport agent. Synthesis of single crystals of $Zn_{1-x}Ho_xCr_{2+x}Se_4$ was carried out according to the reaction:

 $4(1-x)ZnSe + 4xHoSe + (2+x)CrCl_3 = Zn_{1-x}Ho_xCr_{2+x}Se_4 + 3(1-x)ZnCl_2 + 3xDyCl_3$ for x = 0.1÷0.2

Binary selenides ZnSe and HoSe were used with anhydrous $CrCl_3$ (5N purity) as starting materials. The exact quantities of the reactants, according to the stoichiometry of the chemical transport reaction, were sealed in quartz ampoules, which were evacuated to a pressure of 10^{-4} Pa. The ampoules containing powdered substrates were placed in a horizontal furnace, where a melting zone temperature of $1173 \div 1273$ K and crystallization zone temperature of $1043 \div 1143$ K were used. The reaction conditions were determined on base the thermodynamic calculations. The furnace was cooled during one day after 14 days of heating. Chemical composition of three single crystals with different concentration of dysprosium was analyzed and confirmed by X-ray diffraction study (Fig.1).



The structure refinements, taking into account site occupancy factors, indicated that Ho ions shared octahedral sites with Cr ions. The lattice parameters, obtaining from XRD studies, increase with increasing of Ho content and the Vegard's rule is obeyed. Results of structural and magnetic investigations will be presented.

REALNA STRUKTURA MONOKRYSZTAŁÓW GRANATU TERBOWO-SKANDOWO-GLINOWEGO - NOWEGO MATERIAŁU NA IZOLATORY OPTYCZNE WYKORZYSTUJĄCE EFEKT FARADAYA

Edyta Wierzbicka, Agnieszka Malinowska, Wojciech Wierzchowski, Ryszard Diduszko, Jarosław Kisielewski

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Monokryształy Tb₃Sc₂Al₃O₁₂ (TSAG) są nowym i obiecującym materiałem w obszarze aplikacji w izolatorach optycznych wykorzystujących efekt Faradaya [1-6]. Materiał ten ma doskonałe właściwości umożliwiające działanie lasera o dużej mocy [2,3], ma wysoką stałą Verdeta, która jest o 25% wyższa niż w tradycyjnie stosowanych kryształach TGG i wykazuje dobre właściwości cieplne (w szczególności termiczną przewodność) [4]. Kryształy TSAG mają bardzo dużą transmisję w zakresie widzialnym i jest odporny na uszkodzenia powodowane światłem laserowym [2]. Ponadto materiał ten ma bardzo wysoki parametr anizotropii optycznej i wysoki magneto-optyczny współczynnik dobroci [4]. Stosując kryształy TSAG o orientacji <001> oraz optymalny kąt polaryzacji wejścia, można znacząco zmniejszyć termicznie indukowaną depolaryzację [4].

Monokryształy TSAG są otrzymywane metodą Czochralskiego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Celem pracy była charakterystyka oraz identyfikacja ich struktury defektowej. Badania zostały zrealizowane przy pomocy dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej przy użyciu laboratoryjnego źródła promieniowania, metodą dyfraktometrii proszkowej oraz metodą polaryskopową.

Otrzymane topogramy rentgenowskie ujawniają kontrasty dyfrakcyjne pochodzące od pasm segregacyjnych. Dodatkowo widoczne są kontrasty dyfrakcyjne, które mogą być związane z ujściami dyslokacji na powierzchnię próbki. W części centralnej kryształu obserwowany jest silnie naprężony obszar. Występują także liczne defekty objętościowe typu "solute trails" lub wydzielenia, dające dalekozasięgowe odkształcenia sieci. Nie można wykluczyć obecności pasm poślizgu przy ww. defektach objętościowych oraz obszarów ściankowanych (Rys. 1).



Rys. 1. a). Obraz polaryskopowy, b) Rentgenowski dwukrystaliczny topogram odbiciowy fragmentu próbki Tb₃Sc₂Al₃O₁₂

a)

- [1] H.S.Bennett, E.A. Stern, Phys. Rev. 137 (2A) (1965) 448.
- [2] Y. Kagamitani, D. A. Pawlak, H. Sato, A. Yoshikawa, J. Martinek, H. Machida, T. Fukuda, J. Mater. Res. 19(2) (2004) 579.
- [3] A. Yoshikawa, Y. Kagamitani, D. A. Pawlak, H. Sato, H. Machida, T. Fukuda, Mater. Res. Bull. 37(1) (2002) 1.
- [4] I. Snetkov, R. Yasuhara, A. Starobor, E. Mironov, O. V. Palashov, *IEEE J. Quantum Electron.* 51(7) (2015)1.
- [5] E. A. Mironov, O. V. Palashov, Opt. Express 22(19) (2014) 23226.
- [6] I. Snetkov, O. Palashov, Opt. Mater. 42 (2015) 293.

THE SIGNAL-TO-NOISE RATIO IN SAD EXPERIMENTS

Andrzej Olczak¹, Michele Cianci²

¹Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
²Department of Agricultural, Food and Environmental Sciences, Universitá Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, 60131, Ancona, Italy

De novo determination of macromolecular structures requires accurate measurement of structure factors and thereby estimation of the phases from the crystals of the given specimen. The anomalous signal from naturally occurring (S, P, Ca, etc) or incorporated (Se, Hg, etc) anomalous scatterers, can be harnessed for a Single-wavelength Anomalous Dispersion (SAD) experiment. These experiments require very accurate data collection and they can be carried out with in house X-ray generators, synchrotron X-ray beamlines and very recently also now with X-ray free-electron lasers (XFELS). The quality and the level of the anomalous signal in SAD data sets can be assessed using, as an indicator, the average anomalous signal-to-noise level $\langle |\Delta I_{anom}| / \sigma_{\Delta I} \rangle$ based on intensities or $\langle |\Delta F_{anom}| / \sigma_{\Delta F} \rangle$ based on amplitudes. Unfortunately, these parameters are rarely reported in publications, which prompted us to derive a formula relating these parameters with $\langle I / \sigma_I \rangle$:

$$\left\langle \frac{I}{\sigma_I} \right\rangle = \frac{2\sqrt{2}\sqrt{\alpha^2 - \frac{2}{\pi}}}{\pi \,\Delta_{anom}}$$

where $\alpha = \langle |\Delta I_{anom}| / \sigma_{\Delta I} \rangle$ and $\Delta_{anom} = \langle |\Delta F_{anom}| \rangle / \langle F \rangle$ can be estimated on the basis of composition of the crystal. This formula is more accurate than the formula presented by Liu *et al.* [1], which allows us to determine α more reliably. Analyzing 115 SAD structures deposited in the PDB we obtained the following histogram of α , which can be approximated with gamma probability distribution:



References

[1] Liu, Q., Liu, Q. & Hendrickson, W. A. (2013). Acta Cryst. D69, 1314-1332.
HOLOEDROMER – MODEL BRYŁY, KTÓRA MOŻE REPREZENTOWAĆ DOWOLNĄ HOLOEDRIĘ (SIEĆ PRZESTRZENNĄ) W PRZESTRZENI TRÓJWYMIAROWEJ

Karol Wydra, Marek Kalota, Tadeusz Lis

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

Krystalografia jest jedną z dziedzin, które w ogromnym stopniu przyczyniają się do rozwoju współczesnej nauki. Co więcej odkrycia dokonane na przestrzeni lat czasami nie byłyby możliwe bez jej udziału. Bardzo ważne jest więc propagowanie wiedzy o krystalografii wśród nowych pokoleń naukowców, które świadomie będą mogły z niej korzystać. Pomoc w jej zrozumieniu przynoszą zarówno rezprezentacje graficzne, jak i rzeczywiste modele. Dzięki nim możliwe jest m. in przedstawienie holoedrii (sieci przestrzennych) w przestrzeni trójwymiarowej [1]. Wciąż poszukuje się nowych modeli, które mogłyby stać się większą pomocą naukową dla studentów, jak i wykładowców.

Celem niniejszego projektu było stworzenie modelu bryły tzw. holoedromeru, zdolnego do reprezentacji wszystkich siedmiu kształtów komórek sieciowych w przestrzeni trójwymiarowej. Do właściwego odwzorowania każdego z tych układów niezbędne jest, aby możliwa była dowolna zmiana długości wszystkich krawędzi oraz kątów między nimi. Największym osiągnięciem owego projektu jest stworzenie potrójnych zawiasów o niewielkich rozmiarach, które pozwalają na odkształcenie modelu, przy jednoczesnym zachowaniu trwałości całej konstrukcji. Zastosowanie holoedromeru w dydaktyce ułatwiłoby zrozumienie wielu problemów z dziedziny krystalografii. Studenci mogliby samodzielnie przekształcić model jednej sieci w inną oraz w łatwy sposób dostrzec różnice między nimi.

W swojej prezentacji przedstawię rozwiązania technologiczne wykorzystane w konstrukcji holoedromeru oraz omówię jego budowę i właściwości.



Rys. 1. Holoedria układu regularnego przedstawiona za pomocą holoedromeru.

Literatura

[1] T. Hahn (ed.), *International Tables for Crystallography Vol. A: Space-Group Symmetry*, 5th ed., SPRINGER, 2005

WPŁYWY ORIENTALNE W DZIEWIĘTNASTOWIECZNEJ REZYDENCJI POLSKIEJ – STUDIUM KRYSTALOGRAFICZNE

Michał Duda¹, Alicja Rafalska-Łasocha¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

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

Styl orientalny był popularny w architekturze dziewiętnastowiecznej Europy. Chociaż przez długi czas Polska sąsiadowała z Imperium Osmańskim, a później utrzymywała kontakty handlowe z Turcją, moda na orientalizm napłynęła z Zachodu i tam też należy doszukiwać się źródeł ornamentyki [1]. Najważniejszą inspirację stanowił mauretański pałac Alhambra znajdujący się w Granadzie w Hiszpanii.

Już w wieku osiemnastym pojawiły się wydawnictwa zawierające rysunki przedstawiające mauretańskie wzory i ich opisy. W związku z dostępnością orientalnych deseni, w rezydencjach polskiej arystokracji zaczęły pojawiać się całe pomieszczenia udekorowane w stylu mauretańskim. Przykładem może być Łazienka w pałacu Paca w Warszawie, oraz Sala Mauretańska w pałacu w Krowiarkach. Obydwa pomieszczenia wykazują bliskie pokrewieństwo stylu z architekturą Alhambry; w obydwu znajdują się łuki najwyraźniej zaczerpnięte z Dziedzińca Mirtów w pałacu w Granadzie.

Niniejsza praca dotyczy analizy ornamentów mauretańskich w Zamku w Kórniku. Początki Zamku w Kórniku sięgają piętnastego wieku [2]. W ciągu kolejnych stuleci Zamek był kilkakrotnie przebudowany, jednak swój obecny wystrój zawdzięcza Tytusowi Działyńskiemu, który dokonał przebudowy wnętrza, oraz elewacji rezydencji w latach 1844 – 1861. W odróżnieniu od rezydencji Paca, czy pałacu w Krowiarkach, ornamenty mauretańskie zostały tutaj wkomponowane w neogotyckie wnętrza. Zamek w Kórniku jest jedyną w Polsce rezydencją, gdzie wiadomo, z których publikacji autor projektu kopiował wzory orientalnych ornamentów. W przypadku kórnickiej rezydencji autor wystroju wnętrz, a był nim sam Tytus Działyński, korzystał przede wszystkim z wzornika *The Arabian Antiquities of Spain* Jamesa Murphy'ego z pierwszej ćwierci dziewiętnastego stulecia [3].

Ideą przedsięwziętych badań była analiza symetrii wzorów mauretańskich z kórnickiego zamku w zgodzie z metodologią krystalograficzną. Analiza symetrii ornamentów stanowi osobne pole badań także współczesnej krystalografii [4] i jest użytecznym narzędziem wspierającym badania w zakresie historii sztuki [5,6], w tym architektury, oraz antropologii, czy archeologii.

Przedmiotem badań symetrii były ornamenty mauretańskie kórnickiego zamku w postaci fryzów (1-d, translacja komórki zasadniczej w jednym kierunku) oraz w postaci deseni/tapet (2-d, translacja komórki elementarnej w dwóch nierównoległych kierunkach). Analiza symetrii ornamentów obejmowała wyznaczenie elementów symetrii przestrzeni dwuwymiarowej obecnych w przypadku danych deseni oraz, na podstawie rodzaju i orientacji tych elementów w przestrzeni, wyznaczenie grup symetrii dla analizowanych obiektów. Istnieje siedem grup symetrii dla ornamentów w postaci fryzów oraz 17 grup dla ornamentów typu deseni/tapet [7]. Wśród przeanalizowanych wzorów pojawiły się desenie o symetrii obcej w sztuce polskiej, natomiast potwierdzające wpływy sztuki arabskiej, oraz interesujące dekoracje wykazujące symetrię dwubarwną (*dichroic symmetry*). W ramach zrealizowanych badań nie ograniczono się jedynie do samej analizy symetrii. Sprawdzono, które grupy symetrii obecne są dla wzorów w kórnickim zamku i przykłady których grup pojawiają się najczęściej, co pozwoliło wysnuć wnioski o ogólnym charakterze ornamentów w zamku. Zbadane ornamenty porównano z tymi, które pojawiają się na rycinach we wzorniku Murphy'ego, oraz z oryginalnymi wzorami z Alhambry [4].

Literatura

- [1] Piekarska, J., Artifex, Nr 9, (2006) 16-27.
- [2] Kąsinowska, R., Zamek w Kórniku, PAN, Biblioteka Kórnicka, Kórnik (1998).
- [3] J.C. Murphy, The Arabian Antiquities of Spain, London (1813).
- [4] Makovicky, E., *Crystallographer's Alhambra. Beauty of symmetry symmetry of beauty*, University of Copenhagen, University of Granada, Granada (2011).
- [5] Duda, M., Rafalska-Łasocha, A., Łasocha, W., Symmetry: Culture and Science, Vol. 27, Nr 4 (2016) 349-365.
- [6] H. Weyl, Symetria, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa (1960).
- [7] Michał Duda, Wiesław Łasocha, Opuscula Musealia, Nr 23 (2015) 143-153.
- [8] Whelan, A., Pamiętnik Biblioteki Kórnickiej, z. 21, Kórnik (1986) 11-33.

METODA PRECESJI WIĄZKI ELEKTRONOWEJ Z DO ROZWIĄZYWANIA *AB-INITIO* STRUKTURY KRYSTALICZNEJ NANOOBIEKTÓW

Zubko Maciej, Prusik Krystian, Stróż Danuta, Świec Paweł

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, Chorzów e-mail: maciej.zubko@us.edu.pl

Dyfrakcja rentgenowska na monokryształach jest metoda pozwalająca określić strukture krystaliczna materiałów. Aby mogła zostać zastosowana konieczne jest posiadanie dobrej jakości monokryształów o rozmiarach przynajmniej kilkudziesięciu mikrometrów. W niektórych przypadkach jest to warunek uniemożliwiający zastosowanie tej metody. W takiej sytuacji można próbować rozwiązać strukture z pomiarów dyfrakcyjnych na próbce proszkowej. Metoda ta posiada także pewne ograniczenia - głównie jest to nakładanie się refleksów dyfrakcyjnych co uniemożliwia precyzyjne określenie ich natężeń. Problem ten nasila się wraz z poszerzeniem linii dyfrakcyjnych spowodowanym małym rozmiarem krystalitów. Także preferowana orientacja lub obecność obcych faz w badanym materiale proszkowym powoduje trudności podczas rozwiązywania struktury. Dyfrakcja elektronów w porównaniu do dyfrakcji rentgenowskiej w takich przypadkach ma szereg zalet m.in. może być wykorzystywana do badania obiektów o nanometrycznych rozmiarach, a rejestrowane elektronogramy mają charakter monokrystaliczny. Ponadto, oddziaływanie wiązki elektronowej z materią jest 10^2 — 10^3 razy silniejsze niż w przypadku promieniowania rentgenowskiego dlatego też możliwa jest obserwacja subtelnych efektów dyfrakcyjnych. Niestety z powodu występowania efektów dynamicznych natężenia refleksów braggowskich wyznaczone z elektronogramów nie mogą być stosowane do rozwiązywania struktury krystalicznej.

Metoda precesji wiązki elektronowej (Precession Electron Diffraction - PED), jest relatywnie nową techniką pozwalającą na rozwiązanie struktury krystalicznej nanoobiektów [1]. Elektronogramy uzyskane przy wykorzystaniu metody PED zawierają więcej refleksów braggowskich niż obrazy zebrane bez precesji wiązki techniką SAED (Selected Area Electron **D**iffraction). Dane uzyskiwane metoda PED sa bardziej kompletne, a z uwagi na znaczną redukcję efektów dynamicznych, natężenia refleksów braggowskich mogą być opisywane zgodnie z kinematyczną teorią dyfrakcji [2]. W technice PED odchylana pod określonym katem wiązka elektronów ulega precesji po obwiedni stożka, a następnie po przejściu przez próbkę, wiązki dyfrakcyjne są odchylane z powrotem w stronę osi optycznej mikroskopu. Pomiary wykonuje się poprzez obrót próbki wokół arbitralnej osi krystalograficznej z zadanym krokiem i rejestrację kolejnych obrazów dyfrakcyjnych [3]. Czynniki zgodności uzyskiwane z udokładnienia struktury krystalicznej w oparciu o dane PED mają większe wartości niż te uzyskiwane z danych rentgenowskich ponieważ udokładnienie prowadzone jest bez zastosowania jakichkolwiek poprawek na natężenia mierzonych refleksów. Uzyskane dane strukturalne sa w bardzo dobrej zgodności z danymi rentgenowskimi.

Literatura

- [1] R. Vincent, P. A. Midgley, Ultramicroscopy, 53 (1994) 271.
- [2] P. Oleynikov, S. Hovmoller, X. D. Zou, Ultramicroscopy, 107 (2007) 523.
- [3] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. T. Otten, D. Hubert, Ultramicroscopy, 107 (2007) 507.

THE USE OF QTAIM IN THE SEARCH FOR APPROPRIATE HYDROGEN ATOM LOCATIONS IN X-RAY DIFFRACTION BASED STUDIES

<u>Agnieszka Rybarczyk-Pirek</u>, Marcin Palusiak, Magdalena Małecka, Kinga Wzgarda-Raj

Department of Theoretical and Structural Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Łódź, Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

A novel approach for the determination of hydrogen positions in studies based on X-ray diffraction is presented. The comparison of proton positions with their corresponding electron density maxima has been performed by means of the QTAIM [1]. The observed differences depend on the type and electronegativity of the atom covalently bonded to the hydrogen, changing in the range of $\Delta r = 0.004 \div 0.032$ Å, being independent from the involvement of atom in the hydrogen bonding. In theoretical *single point* calculations (*sp*) based on X-ray diffraction analysis, an elongation of hydrogen covalent bonds with Δr corrections instead of neutronographic values is proposed [2].



Acknowledgments

The theoretical computations using the Gaussian 09 set of codes were carried out in the Wrocław Center for Networking and Supercomputing (<u>http://www.wcss.wroc.pl</u>). Access to HPC machines and licensed software is gratefully acknowledged. The authors acknowledge the financial support from National Science Centre of Poland (Grant No. 2015/19/ B/ST4/01773).

References

[1] R.F. Bader, R. Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Clarendon Press: Oxford (1990).

[2] A.J. Rybarczyk-Pirek, M. Małecka, M. Palusiak, Cryst. Grow. Des. 16, 6841 (2016).

Indeks autorów prac List of authors

Czcionka pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na konwersatorium.

Albrecht	Chorzów	R-23, B-70
Aletańska-Kozak	Lublin	<i>B-22</i>
Amirkhanov	Ukraina	A-56
Andrzejewski	Poznań	A-75
Anielak	Łódź	B-64
Arendt	Wrocław	B- 8
Bankiewicz	Białystok	A-15
Barsova	Katowice	B-77
Bartoszak-Adamska	Poznań	B-16
Bącal	Warszawa	A-3
Bąkowicz	Wrocław	R-8, A-29,
Bednarchuk	Wrocław	R-19, A-33, B-50
Bednarczyk-Cwynar	Poznań	<i>B-27</i>
Berkowski	Warszawa	B-69
Białońska	Wrocław	A-18, A-19
Bieza	Wrocław	B-71
Bikas	Wrocław	R-6, A-52, B-45, B-46,B-48,B-49
Bodnarek	Kraków	A-5
Boese	Warszawa	B-28
Bogdanowicz	Katowice	A-79, B-70, B-72
Bojarska	Łódź	A-23, A-24, A-25, B-2, B-3, B-4, B-63, B-64, B-65
Bonarek	Kraków	A-1, A-2
Boulon	Francja	B-71
Bożek	Kraków	B-56
Bronisz	Wrocław	A-54, A-57, A-58
Bryndal	Wrocław	A-30
	AlbrechtAletańska-KozakAmirkhanovAndrzejewskiAndrzejewskiAnielakArendtBankiewiczBarsovaBartoszak-AdamskaBącalBąkowiczBednarchukBednarckBiezaBikasBodnarekBoeseBoganowiczBojarskaBojarskaBojarskaBozekBozekBroniszBryndal	AlbrechtChorzówAletańska-KozakLublinAmirkhanovUkrainaAmirkhanovUkrainaAndrzejewskiPoznańAnielakŁódźArendtWrocławBankiewiczBiałystokBarsovaKatowiceBartoszak-AdamskaPoznańBącalWarszawaBąkowiczWrocławBednarchukWrocławBednarczyk-CwynarPoznańBiezaWrocławBiezaWrocławBiezaWrocławBiodońskaWrocławBooseWarszawaBogdanowiczKatowiceBojarskaŁódźBonarekKrakówBoulonFrancjaBozekKrakówBozekKrakówBozekKrakówBorniszWrocławBryndalWrocław

Ewa	Brzozowska	Wrocław	A-6
Ireneusz	Bugański	Kraków	R-18
Anna	Bujacz	Łódź	R-4, A-7, A-8, A-9, A-10
Grzegorz	Bujacz	Łódź	R-4, A-7, A-86
Maciej	Bujak	Opole	A-42
Krzysztof	Bujnowski	Warszawa	B-31
Ida	Bukalska	Poznań	A-14
Nicola	Casati	Szwajcaria	A-11
Elżbieta	Chełmecka	Katowice	B-9
Maciej	Chodyń	Kraków	A-78
Jaroslaw	Chojnacki	Gdańsk	R-12
Jarosław	Chojnacki	Gdańsk	A-36, A-48
Katarzyna	Chybczyńska	Poznań	A-87
Michele	Cianci	Ancona	B-79
Grzegorz	Cichowicz	Warszawa	B-28, B-31
Ewelina	Cieśla	Łódź	B-65
Witold	Cieślinski	Łodz	A-23
Zbigniew	Ciunik	Wrocław	A-17, A-18
Michał	Cyrański	Warszawa	A-59, B-28
Marcin	Czech	Warszawa	B-69
Agnieszka	Czylkowska	Łódź	A-27, A-50, B-64
Dominika	Danek	Wrocław	B-57
Agnieszka	Danielewicz	Łódź	A-51
Marek	Daszkiewicz	Wrocław	A-31, A-32, A-76, A-77
Mirosława	Dauter	USA	A-6
Zbigniew	Dauter	USA	A-6
Aleksandra	Deptuch	Kraków	B-34
Ryszard	Diduszko	Warszawa	B-73, B-78
Łukasz	Dobrzycki	Warszawa	A-59, B-28
Anna	Dołęga	Gdańsk	A-44, A-45
Małgorzata	Domagała	Łódź	A-80, A-81
Paulina	Dominiak	Warszawa	<i>B-33</i>
Maciej	Dranka	Warszawa	<i>R</i> -7
Agnieszka	Dreczko	Wrocław	A-57, A-58
Anna	Drzewicz	Warszawa	<i>B-34</i>
Michał	Duda	Kraków	B-51, B-58, B-81
Agata	Dudek	Częstochowa	B-60, B-61

Krzysztof	Durka	Warszawa	<i>B-24</i>
Karolina	Dysz	Częstochowa	A-28
Kamil	Dziubek	Włochy	<i>R</i> -7
Błażej	Dziuk	Opole	A-39
Krzysztof	Ejsmont	Opole	A-39, A-85
Marzieh	Emami	Wrocław	B-46, B-47
Karolina	Fercz	Poznań	A-13
Jakub	Fitas	Kraków	<i>B-34</i>
Andrzej	Fruziński	Łódź	<i>B-2, B-3</i>
Michał	Gacki	Łódź	A-41
Tomasz	Galica	Wrocław	A-29
Emilia	Ganczar	Wrocław	A-18
Paula	Gawryszewska	Wrocław	A-56
Anna	Gągor	Wrocław	A-67
Olga	Gąsiorowska	USA	A-3
Patrycja	Glenc	Katowice	<i>B-74</i>
Tadeusz	Glenc	Testchem	R-16
Marek L.	Główka	Łódź	B-18, B-19
Katarzyna	Gobis	Gdańsk	B-18, B-19, B-20
Mateusz,	Gołdyn	Poznań	B-16
Anabel	Gonzalez	Kraków	B-40, B-52
Laura	Gonzalez Valdes	Wrocław	A-73, A-74
Anabel	Gonzalez-Guillen	Kraków	<i>B-44</i>
Evgeny	Goreshnik	Słowenia	<i>B-42</i>
Tomasz	Goryczka	Katowice	<i>B-77</i>
Patrycja	Gralewska	Łódź	A-10
Joanna	Grupa	Toruń	A-34
Marlena	Gryl	Kraków	A-38, B-29, B-59
Anna	Grzesik	Kraków	B-51
Adrian	Gudwański	Katowice	<i>B-74</i>
Lubomir	Gulay	Ukraina	A-77
Nataliya	Gulay	Ukraina	A-76
Nurbey	Gulia	Wrocław	B-10
Piotr	Guńka	Warszawa	R-7
Matthias	Gutmann	Wielka Brytania	B-33
Yannick	Guyot	Francja	<i>B-71</i>
Małgorzata	Guzik	Wrocław	B-71

Andrzej	Gzella	Poznań	A-37, B-36, B-37
Jadwiga	Handzlik	Kraków	B-15
Michael	Hanfland	Francja	<i>R-7</i>
Andrzej	Hilczer	Poznań	A-87, A-75
Zohreh	Hjianfar	Iran	<i>B-45</i>
Oleh	Hordiichuk	Ukraina	B-50
Anna	Hoser	Warszawa	<i>B-76</i>
Eric	Hovestreydt	Warszawa	R-15
Maria	Ilczyszyn	Wrocław	A-35
Anna	Jakubowska	Kraków	B-14
Jan	Janczak	Wrocław	A-62, B-5, B-6, B-39
Agata	Jarszak	Wrocław	A-40
Katarzyna	Jarzembska	Warszawa	A-60, B-24, B-33
Mariusz.	Jaskólski	Poznań	<i>R-2</i>
Teresa	Jaworska-Gołąb	Kraków	B-34
Anna	Jezuita	Opole	A-85
Wojciech	Juszczyk	Warszawa	<i>R-21, B-75</i>
Monika	Kadela	Katowice	B-9
Karolina	Kafarska	Łódź	A-41, B-55
Przemysław	Kalicki	Warszawa	<i>B-22</i>
Urszula	Kalinowska-Lis	Łódź	B-55
Marek	Kalota	Wrocław	B- 80
Yaroslav	Kalychak	Ukraina	A-76
Sylwia	Kałużyńska	Łódź	A-27, B-18, B-19
Bohdan	Kamieński	Warszawa	B-11
Danylo	Kaminskyy	Ukraina	<i>B-37</i>
Radosław	Kamiński	Warszawa	A-60, B-24, B-33
Agnieszka	Kania	Kraków	<i>B-13</i>
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	B-21, B-22
Zbigniew	Kaszkur	Warszawa	R-21, B-75
Izabela	Jendrzejewska	Katowice	<i>B-77</i>
Andrzej	Katrusiak	Poznań	R-7, A-12, A-13, A-14
Atefeh	Kazemi	Iran	B-4 8
Katarzyna	Kazimierczuk	Gdańsk	A-47
Marcin	Kaźmierczak	Wrocław	A-54
Marek	Kaźmierczak	Łódź	B-63, B-65
Vasyl	Kinzhybalo	Wrocław	A-33, A-75, B-50, B-47

Jarosław	Kisielewski	Warszawa	B-7 8
Julia	Kłak	Wrocław	B-41
Andrzej	Kochel	Wrocław	A-64
Beata	Kołodziej	Szczecin	B-11
Sebastian	Koniarz	Wrocław	A-19
Krzysztof	Konieczny	Wrocław	R-8, A-29,
Piotr	Konieczny	Kraków	<i>B-44</i>
Karolina	Kopczyńska	Warszawa	B-23
Katarzyna Małgorzata	Kosyl	Warszawa	B-69
Katarzyna	Kot	Wrocław	A-63
Daria	Kowalkowska	Gdańsk	A-47
Dorota	Kowalska	Wrocław	A-33
Anna	Kozakiewicz	Toruń	A-34
Marcin	Kozieł	Kraków	B-59
Anna	Kozioł	Lublin	B-25, B-26
Agnieszka	Krawczyk	Kraków	A-1, A-2
Jacek	Krawczyk	Chorzów	A-79
Marta K.	Krawczyk	Wrocław	B-49
Marta S.	Krawczyk	Wrocław	A-52, A-53
Monika	Krawczyk	Wrocław	A-52
Rafał	Kruszyński	Łódź	A-43, A-68
Wioletta	Krześniak	Łódź	B-64
Maria	Książek	Katowice	A-54, A-57, A-58
Ryszard	Kubiak	Wrocław	B-39
Jakub	Kubicki	Łódź	B-64
Marian	Kubisztal	Katowice	<i>B</i> -77
Marcin	Kubsik	Warszawa	<i>B-24</i>
Paweł	Kuczera	Kraków	A-78
Bogumiła	Kupcewicz	Bydgoszcz	A-26, A-82
Teobald	Kupka	Opole	B-9
Joachim	Kusz	Katowice	A-26, A-54, A-57, A-58, B-74
Sylwia	Kutyła	Warszawa	A-60
Agata	Kwiatkowska	Kraków	A-1, A-2
Dominik	Langer	Poznań	B-27, B-35
Zdzisław	Lekston	Katowice	B-67, B-68
Roman	Lesyk	Ukraina	A-37, B-36, B-37

Krzysztof	Lewiński	Kraków	A-1, A-2, A-3, A-4, A-5
Łukasz	Lindner	Poznań	A-65
Zofia	Lipkowska	Warszawa	R-2
Joanna	Lipowska	Kraków	A-3, A-4
Tadeusz	Lis	Wrocław	R-6, A-52, A-55, B-45, B-46, B-48, B-49, B-80
Barbara	Lisiecka	Częstochowa	B-60
Joanna	Loch	Kraków	A-1, A-2, A-4, A-5
Katarzyna	Luberda-Durnaś	Kraków	B-40, B-44
Sergiusz	Luliński	Warszawa	<i>B-24</i>
Aneta	Lutyńska	Łódź	A-80, A-81
Andrzej	Łapiński	Poznań	A-20, A-37
Wiesław	Łasocha	Kraków	R-20, A-84, B-40, B-44, B-51, B-52, B-56, B-58, B-59, B-81
Paweł	Ławniczak	Poznań	A-20, A-65, A-66
Dawid	Łażewski	Poznań	B-35
Andrzej	Łączkowski	Włocławek	B-63
Piero	Macchi	Szwajcaria	A-11
Ewa	Maciążek	Katowice	B-74
Izabela	Madura	Warszawa	B-23, B-31
Parisa	Mahboubi-Anarjan	Wrocław	B-48, B-49
Irena	Majerz	Wrocław	A-53
Agnieszka	Malinowska	Warszawa	B-73, B-78
Piotr	Malinowski	Łódź	B-65
Maura	Malińska	Warszawa	R-9
Magdalena	Małecka	Łódź	A-26, A-82, B-83
Waldemar	Maniukiewicz	Łódź	A-23, A-24, A-25, B-2, B-3, B-4, B-63, B-64, B-65
Tomasz	Manszewski	Poznań	R-2
Oleg	Marchuk	Ukraina	A-77
Paulina H.	Marek	Warszawa	B-31
Agata	Maruszak	Kraków	A-4
Monika	Marzec	Kraków	<i>B-34</i>
Piotr	Maślewski	Gdańsk	A-45
Ewa	Matczak-Jon	Wrocław	A-55, B-57
Ilona	Materek	Lublin	B-25, B-26

Dariusz	Matosiuk	Lublin	<i>B-22</i>
Ida	Mazerant-Politowicz	Łódź	<i>B-19</i>
Volodymyr	Medviediev	Wrocław	A-31
Mathias	Meyer	Rigaku	R-14
Adrian	Mermer	Wrocław	B-1
Patrycja	Męcik	Wrocław	A-16
Danuta	Michalska	Wrocław	A-28
Edward	Michalski	Warszawa	R-10
Anna	Michta	Katowice	B-9
Agnieszka	Mielcarek	Gdańsk	A-44
Maciej	Miliński	Katowice	B-9
Roman	Minikayev	Warszawa	B-69
Władek	Minor	USA	A-3
Maja	Morawiak	Warszawa	B-11, B-21
Barbara	Morzyk-Ociepa	Częstochowa	A-28
Filip	Moskal	Wrocław	A-17
Rafał	Motała	Poznań	A-87
Tadeusz	Muzioł	Toruń	R-5, B-53, B-54
Marian	Myskiv	Ukraina	B-42, B-50
Mohammad Mahdi	Najafpour	Wrocław	R-6
Krzysztof	Nawara	Warszawa	B-24
Kamil	Nawojowski	Kraków	R-0
Dmytro S.	Nesterov	Portugalia	<i>B-41</i>
Patricia	Neves	Portugalia	B-56
Wojciech	Nitek	Kraków	B-13, B-14, B-15, B-17, B-32, B-58
Nader	Noshiranzadeh	Zanjan Iran	B-45, B-46, B-47, B-48
Dorota	Nowak-Woźny	Wrocław	A-73, A-74
Klaudia	Nowakowska	Kraków	B-59
Marta	Nowicka	Poznań	B-35
Magdalena	Nowosielska	Łódź	B-64, B-65
Łukasz	Nuckowski	Toruń	<i>B-54</i>
Marcin	Nyk	Wrocław	A-62
Justyn	Ochocki	Łódź	B-55
Grażyna	Oczko	Wrocław	A-63
Andrzej	Okuniewski	Gdańsk	A-36, A-48
Andrzej	Olczak	Łódź	R-13, B-18, B-19, B-20,

			B-79
Ewa	Olender	Siedlce	<i>B</i> -22
Michał	Opydo	Częstochowa	B-62
Monika	Oracz	Starograd Gdański	A-24
Katarzyna	Ostrowska	Kraków	B-29
Marcin	Oszajca	Kraków	R-20, B-40, B-44, B-51, B-52
Daniel	Pajerowski	USA	A-67
Marcin	Palusiak	Łódź	A-21, A-22, A-80, A-81, B-83
Radosław	Pankiewicz	Poznań	A-20
Jesica Romina	Pantaz	Kraków	B-52
Jan	Parafiniuk	Warszawa	R-9
Katarzyna	Pasińska	Wrocław	A-75, A-87
Wojciech	Paszkowicz	Warszawa	B-69
Robert	Paszkowski	Chorzów	B-72
Oleksii	Pavlyuk	Ukraina	B-42
Aleksandra	Pawełek	Gdańsk	A-44
Czesław	Pawlaczyk	Poznań	A-65, A-66
Daria	Pawlak	Poznań	<i>B-37</i>
Klaudia	Pawłowska	Siedlce	B-21
Antoni	Pawłowski	Poznań	A-65, A-66
Yen	Pham	Wrocław	A-56
Jacek	Piechota	Warszawa	<i>R</i> -7
Adam	Pieczka	Kraków	A-69
Adam	Pietraszko	Wrocław	A-20, A-75
Anna	Pietrzak	Łódź	B-12
Bartłomiej	Pigulski	Wrocław	A-16, A-40, B-8, B-10
Monika	Pitucha	Lublin	B-21
Agnieszka	Pladzyk	Gdańsk	A-47
Damian	Pociecha	Warszawa	<i>B-34</i>
Dorota	Pogoda	Wrocław	B-5, B-6
Katarzyna	Pogorzelec-Glaser	Poznań	A-20
Maja	Polak	Łódź	A-8
Agnieszka	Polit	Kraków	A-5
Tomasz	Poreba	Szwajcaria	A-11

Aleksandra	Półrolniczak	Poznań	B-38
Krystian	Prusik	Chorzów	<i>B</i> -82
Magdalena	Pruska	Łódź	A-26, A-82
Maciej	Ptak	Wrocław	A-67
Anna	Pyra	Wrocław	A-6
Andriy	Pyrih	Ukraina	<i>B-36</i>
Anita	Raducka	Łódź	A-50
Sylwia	Radwan	Wrocław	B-30
Alicja	Rafalska-Łasocha	Kraków	A-84, B-81
Kacper	Rajewski	Poznań	A-14
Kacper W.	Rajewski	Poznań	A-13
Paulina	Ratajczyk	Poznań	A-12
Piotr	Rejnhardt	Wrocław	A-32
Milan	Remko	Słowacja	<i>B-2</i>
Bartłomiej	Rogalewicz	Łódź	A-27
Tomasz	Rojek	Wrocław	A-55, B-57
Dominika	Rokosz	Wrocław	A-57, A-58
Damian	Rosiak	Gdańsk	A-36, A-48
Małgorzata	Rudnicka	Gdańsk	A-61
Maria	Rutkiewicz-Krotewicz	Łódź	R-4, A-7, A-10, A-86
Agnieszka	Rybarczyk-Pirek	Łódź	A-21, A-22, B-83
Agnieszka	Rydz	Kraków	B-29
Hamideh	Saki	Iran	B-46
Marek	Samoć	Wrocław	A-62
Wojciech	Schilf	Warszawa	B-11
Tomasz,	Seidler	Kraków	A-38
Bartosz	Sekuła	Łódź	A-9
Paweł	Serda	Kraków	B-51, B-58
Ivan	Shabalin	USA	A-3
Miłosz	Siczek	Wrocław	B-43
Tomasz	Sierański	Łódź	A-83
Lesław	Sieroń	Łódź	A-24, A-50, B-3
Monika	Siuda	Kraków	A-5
Agnieszka	Skórska-Stania	Kraków	B-17
Yurii	Slyvka	Ukraina	B-50
Olexander	Smitiukh	Ukraina	A-77
Piotr	Smoleński	Wrocław	<i>B-41, B-7</i>

Szymon	Sobczak	Poznań	A-12, A-49, B-38
Karolina	Sobótka-Polska	Lublin	B-21
Paweł	Socha	Warszawa	A-59
Witold	Sowiński	Łódź	B-64
Marcin	Stachowicz	Warszawa	R-9
Katarzyna	Stadnicka	Kraków	A-38, B-29
Iwona	Stawoska	Kraków	B-13
Szymon	Stolarek	Warszawa	R-17
Danuta	Stróż	Chorzów	B-67, B-68, B-82
Kazimierz	Stróż	Katowice	R-11, R-24
Radosław	Strzałka	Kraków	R-18
Katarzyna	Strzelczak	Częstochowa	B-61
Ivanna	Subtelna	Ukraina	A-37
Aneta	Suseł	Poznań	A-37
Joanna	Suszka	Katowice	<i>B</i> -74
Anna	Szady-Chełmieniecka	Szczecin	B-11
Sławomir	Szafert	Wrocław	A-16, A-40, B-8, B-10
Małgorzata	Szczesio	Łódź	A-27, B-18, B-19, B-20
Maria	Szlawska	Wrocław	A-67
Marcin	Sztylko	Warszawa	B-76
Paweł	Szubarga	Toruń	<i>B-54</i>
Marian	Szurgot	Łódź	A-70, A-71, A-72
Izabela	Szymczak	Łódź	A-86
Małgorzata Iwona	Szynkowska	Łódź	B-63, B-65
Katarzvna	Ślepokura	Wrocław	B-30, B-33, B-47, B-57
Ewelina	Śliwa	Wrocław	B-41
Wioleta Edyta	Śmiszek-Lindert	Katowice	B-9
Marcin	Świątkowski	Łódź	A-43, A-51, A-68
Paweł	Świec	Chorzów	B-67, B-68, B-82
Julita	Tałaj	Łódź	A-9, A-86
Koichi	Tanaka	Japonia	<i>R-3</i>
Waldemar	Tejchman	Kraków	<i>B-13</i>
Natalia	Tereba	Toruń	R-5, B-53
Bartosz	Terlecki	Katowice	B-70
Aleksandra	Tołłoczko	Wrocław	A-54
Elżbieta	Tomaszewicz	Szczecin	B-71

Paweł	Tomaszewski	Wrocław	R-22
Anna	Tondos	Chorzów	A-79, B-72
Victor	Trush	Kyiv Ukraine	A-56
Agata	Trzęsowska-Kruszyńska	Łódź	A-51
Ilona	Turowska-Tyrk	Wrocław	R-8, A-28, A-29
Kamil	Twaróg	Wrocław	A-64
Magdalena	Tworzydło	Kraków	A-5
Ewa	Tykarska	Poznań	B-27, B-35
Marzena	Tykarska	Warszawa	<i>B-34</i>
Zofia	Urbańczyk-Lipkowska	Warszawa	R-3, B-21, B-22
Anabela	Valente	Portugalia	B-56
Veneta	Videnova-Adrabińska	Wrocław	B-5, B-6
Magdalena	Welke	Toruń	A-34
Marek	Weselski	Wrocław	A-54, A-57, A-58
Barbara	Wicher	Poznań	B-27, B-35
Małgorzata	Widelicka	Poznań	A-20
Edyta	Wierzbicka	Warszawa	B-73, B-78
Marcin	Wierzchowski	Poznań	B-35
Wojciech	Wierzchowski	Warszawa	B-78
Marcus J.	Winter	Rigaku	R-14
Adam	Włodek	Kraków	A-69
Jakub	Wojciechowski	Łódź	A-41, B-12, B-55
Joanna	Wojnarska	Kraków	A-38
Andrzej	Wojtczak	Toruń	A-34, A-46
Sławomir	Wojtulewski	Białystok	A-15, A-21, A-22
Wojciech	Wolf	Łódź	A-41, B-12, B-55
Wojciech M.	Wolf	Łódź	<i>B-64</i>
Janusz	Wolny	Kraków	R-18, A-78
Marek	Wołcyrz	Wrocław	A-33
Aleksandra	Wołoszyn	Wrocław	B-7
Łukasz	Wołoszyn	Wrocław	A-35
Krzysztof	Woźniak	Warszawa	R-1, R-9, B-33
Robert	Wróbel	Wrocław	A-17
Grzegorz	Wrzeszcz	Toruń	<i>R-5, B-53</i>
Magdalena	Wujak	Toruń	A-34
Karol	Wydra	Wrocław	B-80
Waldemar	Wysocki	Siedlce	B-21, B-22

Kinga	Wzgarda-Raj	Łódź	A-21, A-22, B-83
Marcin	Zaborowski	Łódź	B-63, B-64, B-65
Janusz	Zachara	Warszawa	<i>R-7, B-23</i>
Pawel	Zajdel	Katowice	<i>B-77</i>
Paweł	Zajdel	Katowice	A-67
Mariusz	Zapadka	Bydgoszcz	A-26, A-82
Lucjusz	Zaprutko	Poznań	<i>B-27</i>
Jan	Zaręba	Wrocław	A-62
Bartosz	Zarychta	Opole	A-39
Michael	Zaworotko	Irlandia	B-5
Maria	Zdanowska-Frączek	Poznań	A-65
Sylwia	Zelek-Pogudz	Kraków	A-69
Marta	Zielak	Łódź	A-43
Kamil	Zieliński	Łódź	A-86
Maciej	Zieliński	Warszawa	R-21, B-75
Maciej	Zubko	Chorzów	R-23, A-69, B-67, B-68, B-82
Andrzej	Żarczyński	Łódź	B-63, B-64, B-65
Ewa	Żesławska	Kraków	B-13, B-14, B-15
Magdalena	Żurowska	Warszawa	B-34

The NEW XtaLAB mini II Providing Crystal Structures for your next publication

BENCHTOP SINGLE CRYSTAL X-RAY DIFFRACTOMETER

- Install anywhere
- Publication ready data
- Low maintenance

9009 New Trails Drive The Woodlands, TX 77381 USA TEL +1 (281) 362-2300 www.Rigaku.com | info@Rigaku.com

Rigaku

oxford diffraction



diamond sponsor iucr2017



New D8 VENTURE – Welcome to the Future

The all New D8 VENTURE Second Generation

"There is nothing like a dream to create the future." Victor Hugo

At Bruker we had a dream: to create a diffractometer powerful enough to drive the science of the future. Now, with major advances in detector, source and software technology we have made this dream a stunning reality: the New D8 VENTURE.

Contact us for a personal system demonstration

www.bruker.com/d8venture

COATEC

1µS3.00

Innovation with Integrity

Crystallography

IABSOF nanotechnology experts



Firma Labsoft to sprawdzony dostawca aparatury badawczej, pomiarowej i procesowej stosowanej w badaniach podstawowych, nanotechnologii i w przemyśle. Nasza oferta to:

hermo Fisher SCIENTIFIC



















Mikroskopia elektronowa:

- mikroskopy skaningowe i transmisyjne SEM, FIB i TEM
- kompletne rozwiązania do mikroskopii krio-TEM i krio-SEM
- detektory składu chemicznego i fazowego EELS, EDS, WDS i EBSD

Mikroskopia sił atomowych:

- mikroskopy AFM do próbek biologicznych i materiałowych
- tryby do pomiarów właściwości mechanicznych, elektrycznych i magnetycznych

Mikroskopia świetlna:

- mikroskopy biologiczne, metalograficzne, stereoskopowe, konfokalne
- mikroskopy edukacyjne

Preparatyka próbek:

- ścieniarki jonowe, preparatyka FIB
- ultramikrotomy, procesory tkankowe, suszarki w punkcie krytycznym
- napylarki próżniowe
- kriopreparatyka i kriotransfer próbek

Analiza fazowa i chemiczna:

- dyfraktometry rentgenowskie XRD i SC-XRD
- spektrometry fluorescencji rentgenowskiej XRF

Analiza składu chemicznego powierzchni:

- spektroskopy XPS i AES z profilowaniem wgłębnym
- spektrometry ToF-SIMS

Osadzanie warstw i obróbka powierzchni:

- reaktory MBE, CVD i ALD
- reaktory RIE do trawienia jonowego

Analiza właściwości warstw i powierzchni:

- tribologia: tribometry, scratch testery, nanotwardościomierze
- właściwości optyczne: elipsometry, reflektometry
- topografia: AFM, profilometry optyczne i stykowe
- struktura: mikroskopy SEM i TEM
- skład chemiczny: XPS, ToF-SIMS, EDS, WDS, XRD I XRF

Oprzyrządowanie precyzyjne i akcesoria laboratoryjne:

- mikromanipulatory i wibrometry laserowe
- platformy antywibracyjne i systemy do kompensacji zakłóceń EMI
- akcesoria, przyrządy i materiały do mikroskopii SEM, TEM, AFM i LM

Usługi:

- serwis techniczny
- szkolenia aparaturowe i wsparcie aplikacyjne





LABSOFT ul. Puławska 469 02-844 Warszawa

Tel./fax: +48 22 853 27 93 info@labsoft.pl



OD ĆWIERĆ WIEKU Z PA POMAGAMY NASZYM KLIE





generatory prom. X SAXS/WAXS/USAXS/bioSAXS ŹRÓDŁA, LAMPY, DETEKTORY









ul. Wyżynna 8H tel. /12/ 267 37 74 f info@irtech.pl

30-617 Kraków fax /12/ 268 11 81 www.irtech.pl







SAXS/WAXS/USAXS, ŹRÓDŁA



Xeuss 2.0 SAXS/WAXS: wysoko wydajne rozwiązanie dla analizy nanostruktur

Klasyczne systemy SAXS opierają się na rozbudowanej kolimacji która redukuje pasożytnicze rozproszenia co prowadzi do konieczności szukania kompromisu pomiędzy strumieniem na próbce a uzyskiwanym q-min.

Xeuss korzysta z unikatowej wydajności podzespołów formy Xenocs: generator promieniowania GeniX3D, optyka kolimacyjna FOX3D oraz bezrozproszeniowe kolimatory. Wszystko to zapewnia najlepszy w swojej klasie strumień przy danej rozdzielczości. Xenocs współpracuje z dostawcami najbardziej zaawansowanych detektorów co pozwala osiągnąć niedoścignioną wydajność.

Xeuss 2.0: wszechstronny system SAXS WAXS

Xeuss jest wszechstronnym systemem dopasowanym do różnorodnych metod analizy nanostruktur. Może być w prosty sposób przekonfigurowany do działania jako SAXS lub WAXS. Dostępne są systemy zautomatyzowane co pozwala na zdalną obsługę wielu próbek, zmianę warunków otoczenia próbki lub zmianę parametrów pomiarowych (niezależna zmiana Δq, q-mini zakresu q).

Xeuss oferuje możliwość pracy na próbce o dużej powierzchni w warunkach otwartych lub a atmosferze kontrolowanej. Mocno skolimowany promień umożliwia zastosowanie w szerokiej gamie testów próbek o rozbudowanej postaci.

Xeuss posiada szeroką gamę uchwytów dla próbek przy badaniach nanomateriałowych.

Otwarte rozwiązania

Xeuss został stworzony jako system otwarty. Zapewnia on dostęp do oprogramowania w formie open source

Nano-inXider KOMPAKTOWY SYSTEM SAXS/WAXS

Nano-inXider posiada nieporównywalną wydajność i prostotę obsługi a kompaktowa obudowa pozwala na umieszczenie systemu w środowisku laboratoryjnym.

Jeżeli pracujesz w dziale kontroli, projektowania nowych leków, petrochemii, odnawialnej energii, elektroniki czy materiałów kompozytowych – Nano-inXider pomoże Ci określić rozmiar, rozkład, kształt, stosunek powierzchni do objętości nanostruktur oraz uzyskać informacje o fazie krystalicznej materiału.

Nano-inXider posiada zintegrowane zaawansowane i przyjazne w obsłudze oprogramowanie do akwizycji, przetwarzania i analizy danych.

Wygoda Użytkowania

Nani-inXider charakteryzuje się ergonomią. Obszerna komora na próbki pozwala na wygodne manipulowanie próbką oraz zmianę uchwytów. Uchwyty na próbki posiadają szybkozłącza co pozwala na szybką i łatwą wymianę, bez potrzeby ponownego regulowania systemu.

Oprogramowanie sterujące systemem pozwala na szybką i wygodną regulację parametrów pomiarowych – dzięki temu zawsze mamy pewność, że ustawienia systemu są zoptymalizowane do danych ustawień pomiarowych.





Generator X - GeniX 3D: krok dalej w kwestii wydajności

GeniX 3D jest krokiem do przodu w kwestii wydajności, łatwości użycia i integracji. Działa on zgodnie z tradycją serii GeniX, jest niezawodny, dostarcza stabilny promień i posiada standardową gwarancję na 3 lata.

Nowa platforma dostarcza źródło prom x o większej jasności, z nową optyką FOX 3D która pozwala na zwiększenie gęstości fotonów. Unikatowa optyka jednoodbiciowa zapewnia najwyższy użytkowy strumień dla danego promienia X.

Inteligentny projekt – wygoda użytkowania

GeniX 3D korzysta z wstępnie skonfigurowanej optyki co maksymalnie upraszcza dostosowanie i integrację. Urządzenie dostarcza mechanicznie sterowany promień X który można wykorzystać w każdym typie dyfraktometru. Dzięki intuicyjnemu dopasowaniu w płaszczyźnie X/Y możliwe jest dokładne dostrojenie promienia w każdym momencie pomiaru.

Dostępne dla różnorodnych zastosowań

Dzięki swojej niespotykanej wydajności GeniX 3D zbliża do siebie systemy micro focus z wirującą anodą i systemy i systemy nisko kosztowe. Generator dostępny jest w różnych geometriach i o różnych długości fali co pozwala na wykorzystywanie generatora na przykład w dyfrakcji na pojedynczym krysztale, SAXS, pomiary naprężeń wewnętrznych czy badania cienkich warstw półprzewodników.

ISBN 978-83-939559-9-2