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

60 Konwersatorium Krystalograficzne Polish Crystallographic Meeting

Warsztaty Naukowe Polskiego Towarzystwa Krystalograficznego

Wrocław, 27 - 29 VI 2018



60 Konwersatorium Krystalograficzne

Warsztaty i walne zebranie PTKryst Wrocław, 27 – 29 VI 2018 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:

Rigaku

oxford diffraction

Testchem/Rigaku, Malvern PANalytical, IRTech



Konferencja dofinansowana ze środków Miasta Wrocławia w ramach programu Wrocławskie Konferencje Naukowe

Komitet Organizacyjny Konwersatorium:

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

Organizacja Warsztatów PTKryst:

Marek Główka, Krzysztof Lewiński, Andrzej Bojarski

Redakcja: Marek Wołcyrz, Marek Daszkiewicz, Małgorzata Kucharska

Wydawca:

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

ISBN 978-83-939559-4-7

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 60 Konwersatorium Krystalograficznego oraz Warsztatów PTKryst dziękują wszystkim uczestnikom za udział w konferencji. Życzymy owocnych obrad i miłego pobytu w Instytucie Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu.

PROGRAM KONWERSATORIUM I WARSZTATÓW PTKryst

Środa, 27 czerwca 2018 r.

10:00 – 17:30 WARSZTATY POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO "Zaawansowane zastosowania bazy CSD – dokowanie molekularne przy użyciu programu Gold"

Prowadzący i organizatorzy: Marek Główka, Małgorzata Szczesio, Sylwia.Kałużyńska (Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka); Katarzyna Rzęsikowska, Justyna Kalinowska-Tłuścik, Krzysztof Lewiński (Zakład Krystalochemii i Krystalofizyki, Wydział Chemii UJ, Kraków), Wojciech Pietruś (Zakład Chemii Leków, Instytut Farmakologii PAN, Kraków)

10:00 – 11:00 Wstęp (**tylko** dla uczestników deklarujących "brak kontaktów z Bazą")

- 11:00 11:30 Przerwa
- 11:30 13:00 Gold Workshop I
- 13:00 14:00 Przerwa obiadowa
- 14:00 16:00 Gold Workshop II
- 16:00 16:30 Przerwa
- **16:30 17:30** Sesja poświęcona pytaniom (dla chętnych)/zakończenie Warsztatów

Czwartek, 28 czerwca 2018 r.

9:00 - 9:05	OTWARCIE KONWERSATORIUM	
9:05 - 9:30	Wręczenie nagród laureatom III Ogólnopolskiej Olimpiady Krystalograficznej 2018	
9:30 - 10:00	<u>Susan Schorr</u> Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB) Structural disorder in kesterite type compound semiconductors	R-1
10:00 – 10:30	Daniel Többens, Götz Schuck, Ivo Zizak, Susan Schorr Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB) Crystallography with tuneable near-edge X-ray radiation at BESSY II	R-2

W

10:30 – 10:45	Anabel González Guillén, Katarzyna Luberda-Durnaś, Marcin Oszajca, Marlena Gryl, Stanisław Bartkiewicz, Andrzej Miniewicz, Wiesław Łasocha Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Kraków; Institute of Geological Science PAS, Kraków; Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology; Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, Kraków Synthesis, XRPD structure solution and optical properties of organic- inorganic hybrid layered materials: a solvent-free ligand-controlled dimensionality approach	R-3
10:45 – 11:00	Yurii Slyvka, Vasyl Kinzhybalo, Oleh Hordiichuk, Tadeusz Lis, Ivan Kityk, Marian Mys'kiv Ivan Franko National University of Lviv; Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Wrocław; University of Wrocław; Częstochowa University of Technology Copper(I) and silver(I) π-complexes with allyl derivatives of azoles: synthetic routes and some features of their crystal engineering	R-4
11:00 – 11:30	PRZERWA	
11:30 – 11:50	<u>Marek L. Główka</u> , Waldemar Maniukiewicz Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka Kokryształy jako <i>API</i>	R-5
11:50 – 12:05	<u>Marcin Kozieł</u> , Marlena Gryl Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński, Kraków Proposal of new nomenclature for co-crystals and other multicomponent materials	R-6
12:05 – 12:15	Barbara Bankiewicz, <u>Sławomir Wojtulewski</u> Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku Kwas dipikolinowy w strukturach krystalicznych - dwa nowe kokryształy	R-7
12:15 – 12:30	<u>Maura Malińska</u> Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski Gra w klasy: struktury kompleksów pirydyna@p-tert-butylokaliks[6]aren	R-8
12:30 – 12:45	<u>Anna Gagor</u> , Anna Piecha, Ryszard Jakubas Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław; Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego Incommensurabilities and disorder in the structures of organic- inorganic metal(III) iodides	R-9
12:45 – 13:00	<u>Dorota Kowalska</u> , Edyta Piskorska-Hommel, Marek Wołcyrz Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław Modal disorder in rubidium tungstoniobate RbNbWO ₆ confirmed by EXAFS	R-10

13:00 – 13:20	Andrzej Szytuła, Bogusław Penc, Stanisław Baran, Andreas Hoser, Vladimir Dyakonov Instytut Fizyki, Uniwersytet Jagielloński, Kraków; Helmholtz-Zentrum Berlin; Instytut Fizyki PAN, Warszawa Wpływ podstawiania atomami Cr i Ti na własności strukturalne i magnetyczne NiMnGe	R-11
13:30 – 15:00	OBIAD	
15:00 – 15:30	Marcus J. Winter, Jakub Wojciechowski Rigaku Oxford Diffraction, Oxfordshire U.K.; Rigaku Oxford Diffraction Poland, Wrocław Advances in X-ray crystallography	R-12
15:30 – 15:50	<u>Tadeusz Glenc,</u> Testchem sp. z o.o., Pszów Firma Rigaku - postęp w dziedzinie dyfraktometrii proszkowej	R-13
15:50 – 16:10	Szymon Stolarek & Application Competence Centre XRD PANalytical B.V., Lelyweg 1, Almelo; PANalytical B.V., Warszawa Empyrean Nano - versatile X-Ray scattering platform	R-14
16:10 – 16:30	<u>Piotr Kasprzycki</u> IRTech, Kraków Propozycje firmy IRTech w zakresie dyfrakcji i spektroskopii	R-15
16:30 – 16:45	Koichi Tanaka, Yutaro Uebayashi, <u>Maja Morawiak</u> , Zofia Urbańczyk- Lipkowska Instytut Chemii Organicznej PAN, Warszawa; Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita, Osaka Wpływ temperatury na enancjoselektywne otwarcie pierścienia tlenku cis-stilbenu z wykorzystaniem nowego katalizatora - homochiralnego MOF-a	R-16
16:45 – 17:00	Beata Miazga Uniwersytet Wrocławski, Wydział Nauk Historycznych i Pedagogicznych, Instytut Archeologii Rola dyfrakcji rentgenowskiej i metod spektroskopowych w bada- niach zabytków archeologicznych na przykładzie dolnośląskich znalezisk	R-17
17:00 – 17:15	PRZERWA	
17:15 – 19:00	SESJA PLAKATOWA – A	

19:00 – 21:00 SPOTKANIE TOWARZYSKIE / GARDEN PARTY – ZAPRASZA RIGAKU OXFORD DIFFRACTION

Piątek, 29 czerwca 2018 r.

9:00 - 9:30	Wladek Minor Department of Molecular Physiology and Biological Physics, University of Virginia, Charlottesville A mafia? An octopus? – or just a model for result-oriented scientific collaboration	R-18
9:30 – 9:50	Dariusz Brzeziński, Marcin Kowiel, <u>Mariusz Jaskólski</u> , Przemysław Porębski, Ivan Shabalin, Wladek Minor Institute of Computing Science, Poznań University of Technology; Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań; Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań; Department of Molecular Physiology and Biological Physics, University of Virginia, Charlottesville Use of machine learning for automatic ligand recognition in electron density maps	R-19
9:50 – 10:05	<u>Joanna Loch</u> , Piotr Bonarek, Magdalena Tworzydło, Agnieszka Polit, Joanna Lipowska, Wladek Minor, Krzysztof Lewiński Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Kraków; Jagiellonian University, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Department of Physical Biochemistry, Kraków; University of Virginia, Department of Molecular Physiology and Biological Physics, Charlottesville 10-years of β-lactoglobulin structural studies: from crystallization of natural lactoglobulin complexes with ligands to engineering of new protein variants with affinity to selected drugs	R-20
10:05 – 10:20	Agnieszka J. Pietrzyk-Brzezińska, Markus C. Wahl Laboratory of Structural Biochemistry, Freie Universität Berlin; Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Macromolecular Crystallography; Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka Pierwsza struktura przestrzenna bakteryjnej helikazy z rodziny DExH-box	R-21
10:20 – 10:35	<u>Leszek Błaszczyk</u> , Wojciech Rypniewski, Agnieszka Kiliszek Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Poznań Stabilization of RNA hairpins for structural studies	R-22
10:35 – 10:50	<u>Justyna Czyrko</u> , Mariusz Jaskólski, Krzysztof Brzeziński Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku; Instytut Chemii Bioorganicznej PAN, Centrum Badań Biokrystalograficznych, Poznań Struktura krystaliczna hydrolazy S-adenozylo-L-homocysteiny z Cytophaga hutchinsonii	R-23
10:50 – 11:05	<u>Julita Tałaj</u> , Anna Bujacz Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka Oddziaływania niesteroidowych leków przeciwzapalnych z albuminami surowiczymi	R-24

11:05 - 11:30 PRZERWA

11:30 - 13:30 SESJA PLAKATOWA - B

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

13:30 – 15:00 OBIAD

15:00 – 15:10 WRĘCZENIE NAGRÓD PRZEWODNICZĄCEGO KOMITETU KRYSTALOGRAFII PAN ZA NAJLEPSZE PREZENTACJE PLAKATOWE

- 15:10 15:25 <u>Sylwia Kutyła</u>, Radosław Kamiński, Adam Krówczyński, Dominik Schaniel, R-25 Katarzyna Jarzembska Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski; Université de Lorraine, Vandoeuvre-les-Nancy Analiza przebiegu reakcji izomeryzacji grupy nitrowej pod wpływem światła i temperatury w kryształach (N,N,O)-chelatowych kompleksów metali przejściowych
- 15:25 15:40
 Tomasz Galica, Julia Bąkowicz, Ilona Turowska-Tyrk
 R-26

 Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska
 Wpływ ciśnienia na transformacje strukturalne powodowane przez fotodimeryzację [2+2] w kryształach
- 15:40 15:55 <u>Leszek Malec</u>, Mateusz Brela, Marlena Gryl, Katarzyna Stadnicka Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński w Krakowie *In silico* studies of ammonium sulphate phase transition
 - 15:55 ZAKOŃCZENIE KONWERSATORIUM
- 16:00 16:15 PRZERWA
- 16:15 18:00 WALNE ZEBRANIE POLSKIEGO TOWARZYSTWA KRYSTALOGRAFICZNEGO

REFERATY PLENARNE ORAL SESSIONS

STRUCTURAL DISORDER IN KESTERITE TYPE COMPOUND SEMICONDUCTORS

Susan Schorr

Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie (HZB), EM-ASD, Hahn-Meitner-Platz 1, 14109 Berlin, Germany

Photovoltaic thin film solar cells based on kesterite Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ compounds (CZTSSe) have reached >12% sunlight-to-electricity conversion efficiencies [1]. This is still far away from the >20% record of chalcopyrite-type Cu(In,Ga)Se₂-based (CIGSe) devices. The performance of CZTSSe thin film solar cells to date has been limited by a low open circuit voltage (V_{OC}), or large V_{OC} deficit, the origin of which has been the subject of intense debate. A leading explanation is that CZTSSe suffers from extreme band tailing due to structural disorder (intrinsic point defects) which could account for a significant part of the V_{OC} loss [2, 3]. As the most likely origin of the band tailing the disorder in the Cu-Zn plane in the kesterite structure is discussed [4]. The kesterite type structure (space group I-4) can be described by a stacking sequence of cation layerd Cu/Sn - Cu/Zn - Sn/Cu - Cu/Zn - Cu/Sn perpendicular to the crystallographic z-direction. CZTS/Se undergoes a reversible temperature dependent Cu-Zn order-disorder transition going along with a reversible band gap change [5]. Moreover kesterite is susceptible to all types of point defects, which are vacancies, anti-sites and interstitials. The formation of such defects is driven thermodynamically by minimizing the Gibbs free energy of the crystal. Because the best performing kesterite-based thin film solar cells [1] were obtained with a material quite different from the stoichiometric compound, especially with a Cu-poor/Zn-rich composition, a classification of point defect clusters (off-stoichiometry types) has been developed considering the off-stoichiometry [6,7].

We have demonstrated, that kesterite type CZTS/Se can self-adapt to Cu-poor and Cu-rich compositions without any structural change except the cation distribution [8]. The ability to accept deviations from stoichiometry is correlated to the formation of intrinsic point defects. The Cu-Zn disorder, which is based on the formation of Cu_{Zn} and Zn_{Cu} antisite defects in the Cu-Zn planes at z=1/4 and $\frac{3}{4}$, occurs already in stoichiometric Cu₂ZnSnS₄[9] and Cu₂ZnSnSe₄[10].

We were able to show for the first time quantitatively that the Cu/Zn disorder (formation of Zn_{Cu} and Cu_{Zn} anti sites) in kesterites causes shifts in the energy band gap giving raise to band tailing [5], a possible performance limiting parameter for thin-film solar cell devices based on kesterite-type absorber layers.

A potential way to avoid Cu/Zn disorder and optimize in this way the kesterite type material, could be an alloying with Ag, forming (Ag,Cu)₂ZnSnSe₄. By systematic investigations of this solid solution series, we were able to show that already small amounts of silver stabilize the stannite type structure in the material [11]. In this structure type no Cu/Zn disorder is present, which can be correlated to a significant decrease of the energy band tailing determined experimentally.

Neutron scattering - in this case elastic coherent scattering (diffraction) was applied - allows a non-destructive analysis of the crystal structure of photovoltaic absorber materials like kesterites from the surface deep into the volume of the sample.

Only with the use of neutrons a differentiation between the electronic similar elements copper and zinc in the crystal structure is possible. In a systematic study based on neutron powder diffraction, applying the average neutron scattering length analysis method [12], we were able to evaluate experimentally the off-stoichiometry type and intrinsic point defect concentrations as well as the Cu-Zn disorder in kesterite-type semiconductors.

References

- [1] W. Wang, et al., Adv. Energy Mater. 4 (2014).
- [2] T. Gokmen et al., Appl. Phys. Let. 103 (2013) 103506.
- [3] J.E. Moore et al., Appl. Phys. Let. 109 (2016) 021102.
- [4] J.J. Scragg et al., Phys. Stat. Sol. B 253 (2016) 247.
- [5] D. M. Toebbens et al., Phys. Stat. Sol. B 253. (2016) 1890.
- [6] A. Lafond et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 638 (2012) 2571.
- [7] G. Gurieva et al., Phys. Stat. Sol. C 12 (2015) 588.
- [8] L. E. Valle-Rios et al., J. Alloy Comp. 657 (2016) 408.
- [9] S. Schorr et al., Europ. J. Mineral. 19 (2007) 65.
- [10] S. Schorr et al., Adv. Eng. Mat. 13 (2011) 737
- [11] G. Gurieva, publication in preparation
- [12] S. Schorr, et al. in: Advanced Characterisation Techniques for Thin Film Solar Cells, ed. by D. Abou-Ras et al., Wiley, 2016

CRYSTALLOGRAPHY WITH TUNEABLE NEAR-EDGE X-RAY RADIATION AT BESSY II

Daniel M. Többens, Götz Schuck, Ivo Zizak, Susan Schorr

Helmholtz-Zentrum für Materialien und Energie (HZB), EM-ASD, Albert-Einstein-Straße 15, 12489 Berlin, Germany

In recent years, technology for laboratory X-ray sources has developed at a furious pace. Modern detectors are able to detect close to 100% of all photons with high resolution in space and time. X-ray sources have reached flux rates rivalling early generations of synchrotrons. With both detectors and sources becoming cheaper and more robust – also meaning cheaper with regards to maintenance – and thus more wide-spread, this poses a significant challenge to the *raison d'être* of many synchrotron-powered experiments. Relying on high intensity as the sole selling point will not be sufficient as a justification any longer. Fortunately, at least from the point of view of scientists working at synchrotron facilities, synchrotron radiation has additional qualities that cannot be outsourced yet. One is the ability to tune the energy of the radiation without losing the intensity advantage.

X-ray radiation at a synchrotron source is provided either as white radiation from dipoles or wigglers or as narrow energy bands from undulators, with the later allowing continuous shifting of the energy. In any case, monochromatic radiation of very specific energy can be picked from the continuum available. This allows conducting experiments close to the absorption edges. X-ray absorption energies depend on the chemical element; these experiments can thus distinguish between isoelectronic chemical species and can provide structural information from selected atomic sites only. Furthermore, the fine structure of the absorption edge depends on the electronic state of the atom, thus providing information on the charge and bonding state and local geometry. A wide range of established methods, both diffraction and spectroscopy, make use of this [1]: Anomalous X-ray Diffraction (AXRD) and Multiple-Edge Anomalous Diffraction (MEAD), Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS) and X-ray Absorption Near Edge Structure Spectroscopy (XANES), and techniques combining both diffraction and spectroscopy like Diffraction Anomalous Near-Edge Structure Spectroscopy (DANES) and its variant Diffraction Anomalous Fine-Structure Spectroscopy (DAFS).

At the Berlin Electron Synchrotron BESSY II, available radiation energies includes the range commonly referred to as soft X-rays by crystallographers, up to 30 keV, corresponding to wavelengths > 0.4 Å. This gives access to absorption edges of most chemical elements. BESSY II operates multiple stations utilizing this radiation, some of which are particularly optimized for crystallographic problems:

MySpot [2] is optimized for mapping experiments with focus spot sizes as low as 1.5 μ m and energy range 5 - 25 keV. It is especially designed (but not limited to) for the study of hierarchically structured biological samples. Structural information from different scales (XRD - crystalline, SAXS - nanometer, Video-microscope micrometer, sample translation - millimeter) can be combined with chemical information (XRF-mapping, EXAFS, XANES) and molecular information (Raman), providing unique insight into the mutual dependencies of different parameters. CryoEXAFS at KMC-3 beamline, developed in cooperation with Freie Universität Berlin [3], allows sample temperatures as low as 20 K. Due to the absence of absorption in air, low radiation energies (3.6 - 14 keV) can be used, extending the range of observable light elements.

KMC-2 XANES [4] provides a stable beam in the energy range 4 - 15 keV, microfocus option and a selection of detectors, allowing transmission and fluorescence geometries. The open concept of the station allows the use of a wide range of sample environments, both in-house and user-provided, and flexible movement of the sample.

KMC-2 DIFFRACTION [4] utilizes the same beamline and suite of sample environments for diffraction experiments using a flexible 6-circle goniometer. Recent updates now allow full direct control of the monochromator, too, opening it up to sophisticated anomalous diffraction experiments previously impossible.

All experimental stations are available to external users through the BESSY II beamtime application process (www.helmholtz-berlin.de/user/). They have been successfully utilized in a wide range of experiments and are under constant development. Beamtime at these stations is typically assigned in allotments of one week to approved experiments.

Literature

- D. M. Többens, S. Schorr: The use of anomalous X-ray diffraction as a tool for the analysis of compound semiconductors. *Semiconductor Science and Technology* 32, 103002 1-13 (2017) doi: 10.1088/1361-6641/aa8708
- [2] Helmholtz-Zentrum Berlin f
 ür Materialien und Energie. (2016). mySpot: a versatile microfocussing station for scanning methods at BESSY II. Journal of large-scale research facilities, 2, A101. doi 10.17815/jlsrf-2-115
- [3] H. Dau, Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin
- [4] Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie. (2016). KMC-2: an X-ray beamline with dedicated diffraction and XAS endstations at BESSY II. Journal of large-scale research facilities, 2, A49. doi 10.17815/jlsrf-2-65

SYNTHESIS, XRPD STRUCTURE SOLUTION AND OPTICAL PROPERTIES OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID LAYERED MATERIALS: A SOLVENT-FREE LIGAND-CONTROLLED DIMENSIONALITY APPROACH

<u>A. González Guillén¹</u>, Katarzyna Luberda-Durnaś², Marcin Oszajca¹, Marlena Gryl¹, Stanisław Bartkiewicz³, Andrzej Miniewicz³, Wieslaw Łasocha^{1,4}

 ¹Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow.
 ²Institute of Geological Science PAS, Senacka 1, 31-002 Krakow
 ³Faculty of Chemistry, Wroclaw University of Science and Technology, Wyspianskiego 27, 50-370 Wroclaw
 ^{1,4}Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, Niezapominajek 8, 30-239, Krakow

In the quest for new functional materials, inorganic frameworks are highly attractive due to their stability and superior electronic, magnetic, and optical properties. Hybrid organic-inorganic materials are suitable for many promising applications in areas such as optoelectronic, environmental protection, catalysis etc.^[1-3] The literature reports show that temperature,^[4] pH value,^[5] stoichiometry,^[6] and template molecules^[7] have a great influence on the reaction outcome.



Fig. 1. Graphic representation of synthesis of hybrid organic-inorganic materials.

By using a simple, robust, solvent-free synthesis method using just aromatic diamines and a metal sulfates (Cd/Zn), we synthesized a new family of organicinorganic hybrid layered materials based on 1,2-phenylenediamine (**OPD**), 1,3phenylenediamine (**MPD**) and 1,4-phenylenediamine (**PPD**) as organic templates and ligands. It was observed that the type of amine determines the dimensionality of the obtained materials. 1D, 2D and 3D structures were obtained using *ortho-*, *meta-* and *para-*phenylenediamine isomers, respectively. The crystal structures were determined using data obtained by X-ray powder diffraction (XRPD) studies since all materials were obtained as very fine powders. The cell parameters were found using the NTREOR^[8] program. Atomic positions were determined by direct space methods using FOX^[9] and EXPO2014^[10]. The structure refinement of all materials was performed with the Rietveld method^[11] implemented in JANA2006^[12]. Additional characterization was performed for the non-centrosymmetric, polar materials. Second order nonlinear optical (NLO) properties were examined using both, experimental measurements (Second Harmonic Generation) and theoretical calculations. To the best of our knowledge, this is the first report of a solvent-free synthesis of hybrid materials engineered with specific dimensionality depending directly on the isomers of the organic component.

References

- [1] Maughan A. E.; Kurzman, J. A.; Neilson J. R. Inorg. Chem., 2015, 54, 370–378.
- [2] Yoon M.; Srirambalaji R.; Kim K., 2012, 112, 1196–1231.
- [3] Karmakar A.; Guedes da Silva M. F. C.; Pombeiro A. J. L. Dalton Trans., 2014, 43, 7795–810.
- [4] Cheetham A. K.; Rao C. N. R.; Feller R. K. Structural diversity and chemical trends in hybrid inorganic–organic framework materials. *Chem. Commun.*, **2006**, 4780–4795.
- [5] Forster P. M., Burbank A. R., O'Sullivan M. C., Guillou N., Livage C., Ferey G., Stock N., Cheetham A. K. Solid State Sci., 2005, 7, 1549–1554.
- [6] Yuan, M.; Dirmyer M.; Badding J.; Sen A.; Dahlberg M.; Schiffer P. Inorg. Chem., 2007, 46, 7238– 7240.
- [7] Thirumurugan A.; Avinash M. B.; Rao C. N. R. Dalton Trans., 2006, 221–228.
- [8] Altomare, A.; Camalli M.; Cuocci C.; Giacovazzo C.; Moliterni A.; Rizzi R. J. Appl. Crystallogr. 2009, 42, 768-775.
- [9] Favre-Nicolin V., Cerny, R. J. Appl. Crystallogr. 2002, 35, 734–743.
- [10] Altomare, A.; Camalli M.; Cuocci C.; Giacovazzo C.; Moliterni A.; Rizzi R. J. Appl. Crystallogr. 2009, 42, 1197–1202.
- [11] Rietveld, H.M. J. Appl. Crystallogr. 1969, 2, 65-71.
- [12] Petricek, V., Dusek, M., Palatinus, L. Z. Kristallogr. 2014, 229, 345-352

COPPER(I) AND SILVER(I) π-COMPLEXES WITH ALLYL DERIVATIVES OF AZOLES: SYNTHETIC ROUTES AND SOME FEATURES OF THEIR CRYSTAL ENGINEERING

<u>Yurii Slyvka</u>¹, Vasyl Kinzhybalo², Oleh Hordiichuk¹, Tadeusz Lis³, Ivan Kityk⁴, Marian Mys'kiv¹

¹Ivan Franko National University of Lviv, 79005 Lviv, Ukraine ²Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland ³University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland ^dCzestochowa University of Technology, 17 Armii Krajowej Str., 42-200 Czestochowa, Poland e-mail: <u>yurii.slyvka@lnu.edu.ua</u>

Target synthesis and design of M(I) (M(I) = copper(I) and silver(I)) coordination compounds with olefins attract considerable attention due to remarkable biochemical, catalytic, luminescent, nonlinear optical and other activities of these compounds. Among them, M(I) π -complexes with allyl derivatives of azoles (ADA), in particular, triazoles, tetrazoles, thiadiazoles and oxadiazoles, are of special interest. π,σ -Coordination of mentioned organic ligands to the metal ions plays the exceptionally crucial role in a stabilization of the unique fragments, resulting in a formation of compounds that potentially exhibit a range of useful properties. Using the alternatingcurrent electrochemical technique by traditional (starting from alcohol or acetonitrile solutions of Cu(II) salts) and modified routes the most copper(I) π -compounds with ADA were prepared in good-quality crystalline forms. π -Complexes of Ag(I) were synthesized mostly by the direct reaction of silver(I) salts (prepared in situ from Ag₂CO₃ and corresponding acid) with alcohol solution of ADA. Using these techniques and some others more than two hundred novel Cu(I) and $Ag(I) \pi$ -complexes with ADA were synthesized and studied by different methods (XRD, NMR, Raman, UV-Vis etc.) in the last decade. The molecular structure of these compounds was analysed with assistance of DFT computations (using the GAMESS(US) or Gaussian program packages). In our work we succeeded to isolate the first copper(I)- and silver(I)-olefin complexes bearing 1,2,4-triazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,3,4-oxadiazole cores.

An appearance of M(I)-olefin bond (which includes σ -donor ($M^I \leftarrow C=C$)_{σ} and π -dative ($M^I \rightarrow C=C$)_{π} components), accompanied by significant increase of metal d_{z2} orbital energy, leads to a significant distortion of the typical copper(I) tetrahedral coordination. π -Coordinated Cu(I) ion usually possesses trigonal pyramidal environment composed from a C=C bond (occupying a basal plane of the metal polyhedron) from ADA allyl group, N atoms of the heterocyclic core and X (O, N, F, Cl, Br *etc.*) atoms of the presented anions. The objective parameters for evaluation of efficiency of M^I -(C=C) interaction are an elongation of the coordinated C=C bond as well as the correlation between the degree of a trigonal-pyramidal distortion of the initial tetrahedral copper environment (defined by a value of the deviation of the copper atom from the polyhedron base plane (Δ)) and the distance from the copper atom to the apical ligand $d(Cu-L_{ap})$. From the dependence Δ versus $d(Cu-L_{ap})$ one can derive Cu-L_{ap} value (formal limit distance of Cu and L_{ap} interaction), which corresponds to

copper(I) position in a hypothetical place at the equatorial ligands plane ($\Delta = 0$). So, a limit distance Cu–O_{ap} (in the case of SO₄^{2–}, HSO₄[–], NH₂SO₃[–], CF₃COO[–]) is equal to 2.45 Å, but for NO₃[–] anion this distance increases to 2.63 Å. High inertia of some complexes in acetonitrile solutions enabled a comparative evaluation of a strength of the Cu(I)–(C=C) interaction by means of ¹H NMR spectra. NMR spectroscopic studies are consistent with the structural analysis [1]. In the experimental and calculated UV-VIS spectra at the range of 250-700 nm are present some peaks only in the UV-region, which correspond to the electronic transitions between MOs, which are located near ligand molecules, that is associated with charge transfer from anion donor fragments through the Cu⁺ cation to the rest of the ligand molecules.

Use of ADA ligands allowed us to isolate in crystalline form the unknown earlier copper-olefin π -compounds of such copper(I) salts as Cu^IHSO₄, Cu^I(ClCH₂COO), Cu^I(C₆H₅SO₃), Cu^I(*p*-CH₃C₆H₄SO₃) *etc.* Most of studied compounds with ADA attracts attention due to the presence of various Cu(I) salts (which are unstable or unknown in a free state): CuHSO₄, Cu₂SO₄, Cu₂SiF₆, Cu(NH₂SO₃) *etc.*

Copper(I) π -complexes with ADA attract particular interest due to appearance of high second and third order NLO susceptibilities [2, 3]. For example, it was established a high efficiency of the studied [Cu^I(*m*-*dmphast*)NH₂SO₃] (*m*-*dmphast* – 5-(allylthio)-1-(3,5-dimethylphenyl)-1*H*-tetrazole) for optical treatment by the external bicolor laser nanosecond light at 1064 nm (Fig. 1) [3]. The effect is almost independent on the polarization and is higher than for the known nonlinear optical lead containing glasses. The bicolor coherent photoinduced treatment by nanosecond Nd:YAG laser at wavelength 1064 nm has caused an occurrence of the space charge density acentricity which in turn favors an occurrence of the second harmonic generation described by third rank polar tensors which are usually forbidden for the centrosymmerical crystals.



Figure 1. Fragment of $[Cu^{I}(m-dmphast)NH_2SO_3]$ crystal structure (*a*). Symmetry codes: (*i*) 0.5+*x*, *y*, 1.5-*z*; (*ii*) - 0.5+*x*, *y*, 1.5-*z*. Dependence of the laser induced second order susceptibilities *versus* the laser induced power density for the two output polarization of the SHG with respect to the fundamental ones (*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] Yu. Slyvka, A.A. Fedorchuk, E. Goreshnik, G. Lakshminarayana, I.V. Kityk, P. Czaja, M. Mys'kiv, *Chem. Phys. Lett.* **2018**. *694*, 112–119.
- [3] Yu.I. Slyvka, A.A. Fedorchuk, N.T. Pokhodylo, T. Lis, I.V. Kityk, M.G. Mys'kiv, Polyhedron. 2018. 147, 86–93.

KOKRYSZTAŁY JAKO API

Marek L. Główka, Waldemar Maniukiewicz

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

Zdecydowana większość (ok. 80%) używanych obecnie w wyrobach farmaceutycznych aktywnych substancji (API – Active Pharmaceutical Ingredient) to ciała krystaliczne, podawane doustnie w formie mieszaniny fizycznej z substancjami pomocniczymi. Tylko 8-10% nowych substancji czynnych ma zarówno dużą rozpuszczalność jak i dobrą biodostępność. Nowe substancje aktywne, zwłaszcza otrzymywane na podstawie badań dokowania do określonych receptorów metodą komputerowo wspomaganego projektowania leków, charakteryzują się przeważnie dużą lipofilowością i niewielką rozpuszczalnością w środowisku wodnym. O ile pierwsza cecha jest korzystna dla biodostępności leku, o tyle ta druga stanowi najistotniejsze z punktu widzenia właściwości fizykochemicznych ograniczenie we wprowadzeniu danego API do lecznictwa.

Możliwość zwiększenia rozpuszczalności danej substancji jest wykorzystywana w farmacji od dawna za pomocą fizycznych i chemicznych metod modyfikacji substancji stałych, takich jak rozdrabnianie, zmiana pokroju, dodatek surfaktantów, tworzenie soli, solwatów, kompleksów czy też przez stosowanie proleków, nie wspominając o tak oczywistym kierunku, jakim jest zastosowanie innych pochodnych.

Od kilkunastu lat, wraz z rozwojem inżynierii kryształów obserwuje się gwałtowny wzrost zainteresowania kokryształami jako nowym sposobem zmiany właściwości fizykochemicznych substancji aktywnych (zwłaszcza zwiększenia rozpuszczalności), najczęściej bez konieczności przeprowadzenia kosztownych badań klinicznych i jednocześnie nie naruszającym istniejących ograniczeń patentowych. Obecnie na rynku dostępne są dwa produkty oparte na kokryształach (Lexapro[®] firmy Lundbeck oraz EntrestoTM firmy Novartis).

W wystąpieniu poruszone zostaną podstawowe problemy związane z kokryształami i ich wykorzystaniem w farmacji, takie jak definicje rozmaitych form występowania ciał stałych, klasyfikacja i polimorfizm kokryształów a także niektóre praktyczne aspekty ich stosowania.

PROPOSAL OF NEW NOMENCLATURE FOR CO-CRYSTALS AND OTHER MULTICOMPONENT MATERIALS

Marcin Kozieł, Marlena Gryl

Uniwersytet Jagielloński, Wydział Chemii, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Multicomponent materials became increasingly popular over the last few years due to the possibility of tuning physical properties through cocrystallization. The examples of application of such compounds include pharmaceutical co-crystals, optoelectronic materials, storage or energetic systems and many others. Current definition of a co-crystal is a result of a scientific debate on both the appropriateness of the word and on what it actually stands for. The proposed alternatives for the term cocrystal including "molecular complex" are ambiguous and do not include some of the more complicated cases. FDA formulated their own classification of pharmaceutical cocrystals as "dissociable API-excipient molecular complexes" (API - Active Pharmaceutical Ingredients). This pushed the scientific community towards formulating a broader definition in 2012, where co-crystals are "crystalline single phase solid materials built of two or more molecular co-formers or molecular and ionic co-formers generally in a stoichiometric ratio"[1]. To avoid including solvates in this category the suggestion was made that all co-formers should be solids in ambient conditions. At the same time authors started differentiating subclasses including solvated co-crystals, ionic co-crystals, solvated ionic co-crystals, salt co-crystals and solvated salt co-crystals. [2,3] Matters get more complicated when trying to define what actually ionic co-crystals and salt co-crystals are. In both cases there is a one molecular component and one salt component either inorganic alkaline or alkaline earth metal salt (for ionic co-crystals) or salified organic component (for salt co-crystals). However further complication of the developed materials proved that this system is completely fallible. A question arises: how do we classify systems with more than 3 organic components: both ionic and molecular and/or containing solvents? How do we distinguish by name a salt co-crystals with one ionic component from the ones with two or more ionic components of the same type. There have been many further attempts for a coherent classifications [4], however the problem of formulation still remains. We can agree that simple salts of a general formula A+B- can be easily distinguished from the co-crystals. The rest of the problematic cases can be described introducing a coherent nomenclature showing what is actually inside the solid in question.

In this presentation the authors would like to show a new system of co-crystals nomenclature. This concept was devised during analysis of a multicomponent crystals containing cytosine, however it is not limited to any particular chemical class of compounds. The new naming system was tested against dozens of multicomponent materials structures stored in CSD conforming to all aforementioned categories. The authors find this system uniform and concise and would like to share it with crystallographers community. Feedback will be highly appreciated.

References

- [1] Aitipamula, S. et al. Cryst. Growth Des., 2012, 12, 2147–2152.
- [2] Braga, D. et al. Chem. Commun., 2010, 46, 7715–7717.
- [3] Braga, D. et al. Cryst. Growth Des., 2011, 11, 5621–5627.
- [4] Grothe, E. et al. Cryst. Growth Des., 2016, 16, 3237–3243.

KWAS DIPIKOLINOWY W STRUKTURACH KRYSTALICZNYCH – DWA NOWE KOKRYSZTAŁY

Barbara Bankiewicz, Sławomir Wojtulewski

Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, K. Ciolkowskiego 1K, 15-245 Białystok

Kwas dipikolinowy (kwas pirydyno-2,6-dikarboksylowy) jest aromatycznym dwukarboksylowym kwasem występującym naturalnie w sporze bakteryjnej. Odpowiada za odporność przetrwalnika na wysoką temperaturę [1]. Cząsteczka zbudowana jest z pierścienia pirydyny oraz dwóch grup karboksylowych w pozycjach dwa i sześć. Dzięki możliwej swobodnej rotacji wokół wiązań C-C i C-O grup karboksylowych można otrzymać 10 rotamerów cząsteczki tego kwasu. Rotacje, zmieniając rozkład energii potencjalnej na powierzchni cząsteczki, umożliwiają tworzenie różnych syntonów molekularnych wiązań wodorowych z innymi cząsteczkami związków organicznych. W krystalograficznej bazie CSD znaleziono 18 różnych struktur kryształów jak i kokryształów, w których cząsteczka kwasu dipikolinowego występuje w różnych konformacjach.

Prowadzone przez nas eksperymenty krystalizacyjne pozwoliły na otrzymanie dwóch nowych kokryształów kwasu dipikolinowego: z glicyną oraz z kwasem nikotynowym. W otrzymanych kryształach cząsteczki glicyny jak i kwasu nikotynowego są w konformacji jonu obojnaczego. Analizując syntony molekularne wiązań wodorowych w kompleksach molekularnych zaobserwowano istotne różnice.



Rys. 1. Typy wiązań wodorowych budujących syntony molekularne w kompleksach molekularnych obserwowanych w otrzymanych kokryształach.

Szczegółowy opis oddziaływań międzycząsteczkowych został wykonany w oparciu o analizę powierzchni Hirshfelda. Wyniki badań krystalograficznych wzbogacono obliczeniami kwantowo-chemicznymi, uzupełniając opis syntonów molekularnych wiązań wodorowych. Prezentowana charakterystyka oddziaływań międzycząsteczkowych uwzględnia parametry energetyczne, geometryczne oraz topologiczne.

Podziękowania:

Pomiary rentgenostrukturalne zostały wykonane z wykorzystaniem aparatury Centrum BioNanoTechno, zakupionej ze środków Funduszy Europejskich w ramach projektu nr POPW.01.03.00-20-004/11. Obliczenia były prowadzone z wykorzystaniem komputerów klastra UCO Uniwersytetu w Białymstoku (nr grantu GO-014) oraz klastra BEM WCSS Politechniki Wrocławskiej.

Literatura

[1] T. A. Slieman and W. L. Nicholson, Applied and Environmental Microbiology 2001, 67, 1274-1279.

GRA W KLASY: STRUKTURY KOMPLEKSÓW PIRYDYNA@P-TERT-BUTYLOKALIKS[6]AREN

Maura Malińska

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

Kaliks[n]areny mają zastosowanie w dziedzinie chemii gość-gospodarz, rozpoznawania jonów i cząsteczek, biomimetyki enzymów, katalizy, oddziaływań z biomolekułami, ekstrakcji jonów i selektywnego transportu jonów. Jednakże krystalizacja tych układów wciąż stanowi wyzwanie ze względu na ich dużą swobodę konformacyjną. *p-tert*-butylokaliks[6]areny występują w strukturach krystalicznych w trzech konformacjach [1]: rożek, skrzydlaty rożek oraz 1,2,3-naprzemienne. [2] Badania zostały przeprowadzone nad warunkami krystalizacji tych układów tj. stopień przesycenia, dodatków, aby uzyskać struktury temperatura. typ użytych krystaliczne o różnej architekturze np. struktury kanałowe lub ze sferycznymi dziurami przestrzennymi.

Rozpoznanie molekularne i samoorganizacja między gospodarzem *p-tert*butylcalix[6]arenem i pirydyną doprowadziły do kinetycznego pułapkowania i krystalizacji pośrednich kompleksów, które zostały scharakteryzowane przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej. Pierwsze krystaliczne kompleksy ulegały powolnemu spontanicznemu rozpuszczaniu w ciągu kilku tygodni, a następnie rekrystalizowały jako inne kompleksy inkluzyjne, które następnie uległy rozpuszczaniu i rekrystalizowały w postaci nowych kryształów. Struktury kompleksów wyznaczone na wszystkich stadiach pośrednich ujawniła, że pierwsze utworzone kryształy stanowią strukturę 15:1 lub 6:1 pomiędzy gościem i gospodarzem. Te dwie struktury krystaliczne mogą przekształcać się w cztery różne struktury krystaliczne w zależności od warunków krystalizacji, tworząc kompleksy 1:1, 1:1, 3:1 i 6:1. Struktura krystaliczna układu gospodarz-gość może być dostosowana przez zmiany przesycenia i właściwości użytych dodatków podczas krystalizacji, aby utworzyć struktury krystaliczne o zaprojektowanej architekturze.



Rys. 1. Zdjęcia po dwóch, sześciu i dziesięciu tygodniach od momentu rozpoczęcia eksperymentu krystalizacji kompleksu pomiędzy pirydyną i *p-tert*-butylcalix[6]arenem.

Literatura

- [1] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, Acta Crystallogr. Sect. B, 72 (2016) 171.
- [2] C. D. Gutsche, L. J. Bauer, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 6052

INCOMMENSURABILITIES AND DISORDER IN THE STRUCTURES OF ORGANIC-INORGANIC METAL(III) IODIDES

Anna Gagor¹, Anna Piecha², Ryszard Jakubas²

¹W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research PAS, Wrocław ²Faculty of Chemistry, University of Wrocław, F. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

The Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} halide units in combination with organic counter-ions exhibit tremendous structural diversity due to the variety of the anionic substructures that they may adopt. The inorganic part is built of MX_6 octahedra or MX_5 square pyramids, which may form numerous discrete or polymeric connections including edge-sharing, vertex sharing, and face-sharing motifs. The poly-anionic structures depend on the size and symmetry of organic cations, quantity, and distribution of proton and donor centers, and the size of the halogen atoms. The ease modification of crystal structures allows the design of desirable physicochemical properties. Many of them crystallize in polar space groups exhibiting non-linear optical, piezoelectric and ferroelectric properties [1,2]. The brilliant increase in interest in hybrids based on halometallates, observed in recent years is associated, however, with their applications in photovoltaic cells.

Photovoltaic cells are one of the sources of renewable energy, which directly convert solar energy into electricity. Despite that, from the year 2000 photovoltaic production is growing worldwide at a rate of about 40% per year; the problem still remains cost, performance, and availability of materials for their production. One of the fastest growing photovoltaic technology are perovskite cells based on the hybrid connection of methylammonium with lead iodide (CH₃NH₃)PbI₃ with perovskite-like crystal structure ABX₃, with 3D dimensional anionic substructure. The biggest problem, which is accounted for the common use of this compound, is its low stability. Fast degradation because of moisture remains a major barrier to the development of technology. An additional drawback is the presence of toxic lead. In view of the above it is very important to test new materials, which retaining all the advantages of (CH₃NH₃)PbI₃ will have better stability without harmful impact on the environment. It appears that for the photovoltaic applications the most promising are iodometallates with the extended anionic part, mainly due to the high absorption (small energy gaps), and lower carrier effective masses. The unquestionable advantage of this type of compounds is the lack of the toxic lead.

Iodoantimonates(III) and iodobismuthates(III) based on small-size alkilammonium and hetero-aromatic cations were found to exhibit pronounced dynamical disorder of cations at high temperatures. With decreasing temperature the freedom of motion of these cations is reduced, most often step-wisely, that is reflected in numerous structural phase transitions. A large degree of disorder complicates the structural analysis. Disorder is related to the high freedom of movement of cations which comes from a local symmetry of cations, and the size, and the symmetry of the crystal cavities that accommodate them. An addition factor which influences the dynamic is the high flexibility of the poly-anionic substructures, deformations of metal coordination spheres associated with the change of the degree of the $5s^2$ or $6s^2$ lone-pair stereochemical activity and the presence of N-H ... X hydrogen bonds. The change of the configuration of hydrogen bonds, which is usually observed during the phase transition, is an important factor determining the order-disorder processes in the low-temperature phases.

In this contribution polymorphism and the mechanism of phase transitions in thermochromic $(CH_3C_3N_2H_4)SbI_4$, $(CH_3C_3N_2H_4)BiI_4$ and ferroelastic $(C_3N_2H_5)_3Bi_2I_9$ and $(C_3N_2H_5)_3Sb_2I_9$ hybrids are explored. Structural analysis of the disorder present in the organic substructure in crystals $(C_3N_2H_5)_3Bi_2I_9$ and $(C_3N_2H_5)_3Sb_2I_9$ allowed to follow the phase transitions mechanism and explain the macroscopic behaviour of crystals characterized by negative thermal expansion in one of the crystallographic directions and ferroelastic properties in phases II and III [3]. It was revealed that the crystal structure of the low temperature phase in $(CH_3C_3N_2H_4)BiI_4$ and $(CH_3C_3N_2H_4)SbI_4$ is incommensurately modulated [4, 5]. The modulation arises due to the competition of short-range intermolecular interactions, elasticity and lability of poly-anionic units and related steric effects. Changes in the activity of the lone-electron-pair $5s^2$ of antimony(III) and $6s^2$ of bismuth(III) are responsible for the deformation of the poly-anionic structure leading to the phase transformation near the room temperature. Hydrogen bonds are able to stabilize the cations at much lower temperatures, around 200 K.

THE PACKING OF THE (2-MIm)SbI₄ STRUCTURE IN THE PROTOTYPE PHASE







References

- [1] S. A. Adonin, M. N. Sokolov and V. P. Fedin, Coord. Chem. Rev., 2016, 312, 1.
- [2] C. R. Kagan, D. B. Mitzi, C. D. Dimitrakopoulos; Science, 286 (1999) 945.
- [3] M. Węcławik, A. Gągor, R. Jakubas, A. Piecha-Bisiorek, W. Medycki, J. Baran, P. Zielińskid, and M. Gałązka Inorg. Chem. Front., 2016, 3, 1306
- [4] A. Gagor, M. Wecławik, B. Bondzior, R. Jakubas, CrystEngComm., 2015, 17, pp. 3286-3296.
- [5] A. Gagor, G. Banach, M. Wecławik, A. Piecha-Bisiorek, R. Jakubas, Dalton Transactions, 2017, 46, 16605

MODAL DISORDER IN RUBIDIUM TUNGSTONIOBATE RbNbWO₆ CONFIRMED BY EXAFS

Dorota Kowalska, Edyta Piskorska-Hommel, Marek Wołcyrz

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

Three different forms of RbNbWO₆ crystal stable at room temperature were selected based on powder and single crystal syntheses: ordered cubic form ($Fd\bar{3}m$ space group) – C(ord), cubic form with modal disorder affecting W/Nb and O atoms – C(mod), and tetragonal form ($I\bar{4}2d$ space group) – T.

Sample T	Sample C(mod)	Sample C(ord)
single crystal	single crystal	powder
tetragonal at room temperature	cubic at room temperature	cubic at room temperature
no diffuse scattering at RT = ordered tetragonal structure	diffuse scattering present at RT = correlated disorder in cubic structure	no diffuse scattering at RT = ordered cubic structure

The peculiar disorder in the C(mod) sample is manifested by the appearance of specific streaks of diffuse scattering observed in the X-ray diffraction measurement. The disorder can be described in the atomic scale by the complex scheme of modal Nb and W atoms displacements (located statistically in the same crystallographic position) and O atoms (Fig. 1). The shifts of Rb atoms, although significant, are not correlated with each other and do not contribute to the observed effect.



Figure 1. (a) View of the cubic structure of RbNbWO₆ and the two types of layers (A and B). The unit cell is rotated so that the [111] direction is directed vertically upwards. (b and c) Scheme of modal atomic displacements in planes of A (b) and B (c) type. All shifts are parallel to the planes and directed along <110>–set of directions. The lengths of the shift vectors are exaggerated.

To get the better insight in the local nature of atomic displacements in the investigated compound and to confirm our finding, the EXAFS analysis has been performed. The tungsten L_3 -edge X-ray absorption spectra (XAS) were measured in transmission mode at SAMBA beamline at Soleil synchrotron facility, France.

R-10

W L_3 -edge EXAFS spectra, obtained using program *Athena*, registered for C(mod) and T sample, show strong similarity which indicate on the related arrangements of atomic displacements (Fig. 2).



Figure 2. Modulus of the Fourier transform of the *k*-weighted EXAFS oscillation collected at the W L_3 -edge for three samples: C(ord) – dotted line (green), T – dashed line (blue), C(mod) – solid line (red). The diagrams are presented without a phase correction, which will cause a shift of the plots by about 0.5 Å in the direction of longer distances.

EXAFS fits performed on the C(mod) sample reveals at least three different W– O distances in deformed WO₆ octahedra and confirmed our previous qualitative results based on the modelling of X-ray diffuse scattering. W–O interatomic distances in the first coordination shell for the C(mod) sample taken from X-ray diffraction data, i.e. obtained by the imposing modal atomic shifts on cubic ordered structure C(ord), and from EXAFS fits are presented below (*N* is number of bonds of given distance).

Sample	X-ray + modal displacements	EXAFS
C(mod)	$\begin{array}{ccccccc} & & & N \\ W-O_1 & 1.780(1) \mbox{ \AA} & 1 \\ W-O_2 & 1.915(1) \mbox{ \AA} & 1 \\ W-O_3 & 1.955(1) \mbox{ \AA} & 2 \\ W-O_4 & 1.990(1) \mbox{ \AA} & 1 \\ W-O_5 & 2.121(1) \mbox{ \AA} & 1 \end{array}$	$\begin{array}{cccc} & & N \\ W-O_1 & 1.789(31) \text{ \AA} & 1 \\ W-O_2 & 1.848(25) \text{ \AA} & 3 \\ W-O_3 & 2.047(39) \text{ \AA} & 2 \end{array}$

Our XRD and EXAFS studies showed differences in the global (X-ray average structure) and the local (EXAFS) view on the structure of the RbNbWO₆. It turned out that the cubic structures C(ord) and C(mod) close together in global view, basically differ from each other on the local level. Significantly higher similarity occurs in EXAFS measurements between cubic and tetragonal structures, C(mod) and T. This is due to the effects related to the displacement of atoms in both structures.

References

- D. Komornicka, M. Wołcyrz, A. Pietraszko, W. Sikora, A. Majchrowski, J. Sol. State Chem. 230 (2015) 325-335.
- [2] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Rad. 12 (2005) 537-541.
- [3] S. I. Zabinsky, J. J. Rehr, A. Ankudinov, R. C. Albers, M. J. Eller, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 2995– 3009.

R-11

WPŁYW PODSTAWIANIA ATOMAMI Cr I Ti NA WŁASNOŚCI STRUKTURALNE I MAGNETYCZNE NiMnGe

<u>Andrzej Szytuła</u>¹, Bogusław Penc¹, Stanisław Baran¹, Andreas Hoser², Vladimir Dyakonov³

¹Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Łojasiewicza 11, 30-348 Kraków ²Helmholtz-Zentrum Berlin, Hahn-Meitner Platz 1, D14109 Berlin ³Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Związek NiMnGe ma strukturę krystaliczną rombową NiTiSi w niskich temperaturach i heksagonalną Ni₂In w wysokich. Poniżej $T_N=348$ K jest antyferromagnetykiem z helikoidalną strukturą magnetyczną [1]. Podstawianie atomami Cr i Ti nie powoduje zmiany struktury krystalicznej. Zmianie ulegają własności magnetyczne z AF do F. Struktura magnetyczna związku NiMnGe określona jest przez wektor propagacji \mathbf{k} =(k_a,0,0). Składowa k_a wzrasta od 0.18 w 2 K do 0.27 w 348 K. Podstawianie atomami Cr powoduje malenie wartości k_a od 0.162 (*x*=0.04), 0.141 (*x*=0.11) do 0.059 (*x*=0.18) w 2 K [2]. Zmienna jest zależność temperaturowa, obserwuje sie wzrost wartości k_a dla *x*=0.04, nie zależy od temperatury (0.11) i maleje (0.18) ze wzrostem temperatury.

W związkach z Ti (x=0.05 i 0.15) obserwuje się podobne zachowanie jak w związkach z Cr dla x=0.04 jednak wartości k_a wzrastają ze wzrostem x.

Zmiana składowej k_a wektora propagacji związana jest ze wzrostem periodu modulacji w związkach z Cr i maleniem w związkach z Ti, Powyższy wynik wskazuje na różne mechanizmy powodujące przejście do uporządkowania ferromagnetycznego.

We wszystkich związkach obserwuje się skok wartości stałej *a* w pobliżu T_N , natomiast zależność temperaturowa w całym zakresie temperatur do T_N stalej *b* i objętości komórki jest proporcjonalna do T^3 .

Zbadano również zmianę entropii magnetycznej w pobliżu przejścia magnetycznego. Wykazały one zróżnicowane własności. Maksymalna wartość zmiany entropii obserwuje się w przypadku złożonego przejścia fazowego: magnetycznego i strukturalnego które obserwuje się w związku NiMn_{0.75}Cr_{0.25}Ge. Pomiary dla związków z Cr pozwoliły na wyznaczenie składowych entropii magnetycznej i strukturalnej i stwierdzono, że składowa strukturalna dominuje.

Literatura

[1] W. Bazela i inni, phys. stat. sol. a 38 (1976) 721.

[2] B. Penx i inni, Phase Transitions, 91 (2018) 118.

ADVANCES IN X-RAY CRYSTALLOGRAPHY

Marcus J. Winter, Jakub Wojciechowski

Rigaku Oxford Diffraction, Oxfordshire U.K. Rigaku Oxford Diffraction Poland, Wrocław E-mail: marcus.winter@rigaku.com, jakub.wojciechowski@rigaku.com

Rigaku Oxford Diffraction formally commenced operations on the 29th April, 2015 and is now successfully operating for over three 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 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 incarnation of this was our all new XtaLAB Synergy instrument platform: which will be reported upon.

The range of instrument configurations will be summarised, and illustrated with a number of particular example applications. New capabilities include adjustable divergence for the X-ray source and the XtalCheck-S attachment for direct 'in situ' crystal screening and data-collection.

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 newest version of the CrysAlis^{Pro} software suite features the support of a number of Rigaku instruments (the XtaLAB Pro, XtaLAB mini and others based on AFC goniometers). Hybrid Photon Counting (HPC) pixel X-ray area detectors are now supported with the new HPCAD-IMS, a pipeline giving automatically optimal operating conditions for pixel detectors. Improved hard and software allow the highest speed data acquisition. Multi-threaded data acquisition and data reduction pipelines The 'What Is This?' tool gives chemical allow fast concurrent data reduction. connectivity information: typically in less than 2 minutes. AutoChem3.0 offers a finetuned structure completion algorithm and integrates the latest structure solution and AutoChem3.0 also includes a new structure visualizer called refinement tools. 'StructureExplorer'. StructureExplorer is closely linked with AutoChem3.0 and the Olex2 program: offering the user easiest handling of the structure, from solution to report. 'Ewald 3D' is a formidable new tool CrysAlis^{Pro}: powerfully displaying the actual pixel intensity data from all images of the data-set and most readily allowing the recognition of 'twinned' crystals, superlattices, modulated structures, quasicrystals, diffuse scattering and other subtle crystallographic phenomena.

R-13

FIRMA RIGAKU – POSTĘP W DZIEDZINIE DYFRAKTOMETRII PROSZKOWEJ

Tadeusz Glenc

Testchem sp. z o.o., Firma Rigaku <u>www.testchem.eu</u>

Omówiono nowe propozycje firmy Rigaku w dziedzinie dyfraktometrii proszkowej.

W bieżącym roku firma Rigaku wprowadziło na rynek nową, kolejną wersję uniwersalnego dyfraktometru SmartLab. Przedstawiono nową obrotową anodę z generatorem o nazwie PhotonMax, o doskonalszych parametrach eksploatacyjnych. Trzyletnia gwarancja na cały system świadczy o kolejnym postępie w konstrukcji obrotowych anod. Firma oferuje również nową wersję tego dyfraktometru o nazwie SmartLabSE, który zastąpił dyfraktometr Ultima.

W dyfraktometrze Miniflex 300/600 szóstej generacji, który sprawdził się jako doskonały zamiennik dużych systemów do dyfrakcji proszkowej wmontowano detektor Hypix400. Przedstawiono kilka zastosowań dyfraktometru Miniflex szóstej generacji.

Detektory krzemowe typu Hypix weszły na dobre do oferty Rigaku. Dwie wersje tych detektorów Hypix 3000 oraz Hypix 400 są instalowane odpowiednio w kombinacji z dyfraktometrem SmartLab z obrotową anodą 9 kW oraz w dyfraktometrze SmartLab SE oraz w dyfraktometrze Miniflex z klasycznym generatorem 3 kW i lampą zamkniętą. Szybki pomiar 0D, 1D oraz 2D powoduje, że są to rozwiązania uniwersalne z łatwym przejściem od detektora punktowego, poprzez paskowy, do dwuwymiarowego. Doskonale nadają się do badań tekstury, szybkich zmian fazowych w kombinacji z DSC oraz do klasycznych zastosowań.

Przedstawiono ciekawe aplikacje dyfraktometrów proszkowych firmy Rigaku.

EMPYREAN NANO – VERSATILE X-RAY SCATTERING PLATFORM

Application Competence Centre XRD¹, Szymon Stolarek²

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

With the **Empyrean Nano edition** PANalytical developed an innovative, hybrid laboratory instrument that uniquely enables for a combination of all major (elastic) X-ray scattering techniques on a single platform. The performance and ease-of-use of the **Empyrean Nano edition** is driven by a high resolution-goniometer that can be easily configured with pre-aligned optics and stages, and by advanced detector technologies.

HIgh-quality data can be obtained in all applications e.g. colloids, polymers, protein solutions, liquid crystals, surfactants, nanopowders and other types of nanomaterials.

Nanomaterial analysis on multiple length scales



Small- and wide-angle X-ray scattering (SAXS / WAXS)

High sensitivity for weakly scattering samples, good low-angle resolution and WAXS up to 78° 20.



Figure1. Nanomaterial analysis on multiple lenhtg scale and Empyrean goniometr with ScatterX78 attachement enables SAXS/ WAXS measurements up to 78° 2 θ with 2D SAXS examples

Due to a very wide *q*-range that is accessible by the combination of a variety of X-ray scattering techniques, the Empyrean Nano edition allows for the characterization of (nano-)materials on different length scales, from sub-Angstrom up to > 1000 nm.

WPŁYW TEMPERATURY NA ENANCJOSELEKTYWNE OTWARCIE PIERŚCIENIA TLENKU CIS-STILBENU Z WYKORZYSTANIEM NOWEGO KATALIZATORA -HOMOCHIRALNEGO MOF-a

Koichi Tanaka¹, Yutaro Uebayashi¹, <u>Maja Morawiak²</u>, Zofia Urbańczyk-Lipkowska²

¹ Department of Chemistry and Materials Engineering, Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, Suita, Osaka 564-8680, Japan. ²Instytut Chemii Organicznej PAN, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Porowate szkielety metaloorganiczne (MOF) o dużych powierzchniach i stabilności termicznej znajdują zastosowanie w separacji [1], wykrywaniu [2] i katalizie [3]. Chiralne MOF-y, zbudowane z chiralnych ligandów i jonów metali, są interesujące ze względu na zastosowanie ich jako katalizatory w reakcjach stereoselektywnych, co jest ważne dla przemysłu farmaceutycznego.

Chiralny ligand kwas (*R*)-2,2'-dihydroksy-1,1'-binaftylo-4,4'-di(5-izoftalowy) **1** otrzymano przy zastosowaniu reakcji Suzuki [4], hydrolizie i zakwaszeniu(schemat 1).



Schemat 1. Synteza chiralnego ligandu.

Nowy homochiralny związek (*R*)-ZnMOF-1 otrzymano jako bladożółte kryształy po solwotermalnej reakcji ligandu $1 \text{ z } Zn(NO_3) \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ i zastosowano jako katalizator. Strukturę związku scharakteryzowano za pomocą spektroskopii IR i CD w ciele stałym, analizy termograwimetrycznej oraz metodami rentgenografii strukturalnej (Rysunek 1).



Rys. 1. Struktura rentgenowska (R)-ZnMOF-1; A) numeracja atomów, B) widok w osi a.

R-16

(*R*)-ZnMOF-1 zastosowano jako katalizator w asymetrycznej reakcji tlenku cisstilbenu z niektórymi aromatycznymi aminami z wytworzeniem optycznie czynnych β aminoalkoholi (schemat 2).



Schemat 2. Reakcja otwierania pierścienia.

Badania wykazały, że enancjoselektywność reakcji wzrasta gwałtownie wraz ze wzrostem temperatury (Rys. 2): nadmiar enancjomeryczny (ee) β -aminoalkoholu wzrósł i osiągnął wartość maksimum, gdy temperatura wzrosła z 40 do 80°C. Obecnie trwają badania nad mechanizmem i zakresem tej reakcji.



Rys. 2. Wpływ temperatury na enancjoselektywność reakcji otwierania pierścienia tlenku cis-stilbenu w 2-PrOH.

Zachowanie termiczne (*R*)-ZnMOF-1 badano również za pomocą płytki grzejnej w zakresie temperatur $25 - 80^{\circ}$ C i wizualizowano pod mikroskopem polaryzacyjnym (Rys. 3).



Rys 3. Zmiana przejrzystości kryształów w zależności od temperatury i rozpuszczalnika.

Chociaż kryształy zachowują swój kształt, to pod wpływem temperatury, wyraźnie tracą przejrzystość. Optyczną przezroczystość można im przywrócić np. po dodaniu CHCl₃.

Literatura

- L. Heinke, M. Tu, S. Wannapaiboon, R. Fischer, C. Woell, *Microporous Mesoporous Mater.*, 216 (2015) 200.
- [2] A. Karmakar, P. Samanta, A.V. Desai, S.K. Ghosh, Acc. Chem. Res., 50 (2017) 2457.
- [3] A.H. Chughtai, N. Ahmad, H.A. Younus, A. Laypkov, F. Verpoort, Chem. Soc. Rev., 44 (2015) 6804.
- [4] M.W.A. MacLean, T.K. Wood, G. Wu, R.P. Lemieux, C.M. Crudden, *Chem. Mater.*, 26 (2014) 5852.

ROLA DYFRAKCJI RENTGENOWSKIEJ I METOD SPEKTROSKOPOWYCH W BADANIACH ZABYTKÓW ARCHEOLOGICZNYCH NA PRZYKŁADZIE DOLNOŚLĄSKICH ZNALEZISK

Beata Miazga

Instytut Archeologii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Szewska 48, 50-139 Wrocław, Polska

Zabytki archeologiczne od wielu lat znajdują się w centrum zainteresowania fizykochemików. Dzięki temu możliwym stało się pełniejsze ich poznanie oraz zwiększyła się nasza wiedza o świecie minionym. Wśród metod analitycznych, stosowanych powszechnie do badań artefaktów, ale także dzieł sztuki, znajdują się różnorakie metody spektroskopowe o bardzo różnym zakresie promieniowania [1]. Stosowanie zakresu promieniowania widzialnego czy nadfioletu jest wykorzystywane nie tylko w różnych technikach analitycznych, ale także w metodach obrazowania zabytków [2]. Z kolei bazując na podczerwieni można przeprowadzić wstępne badania struktury molekularnej stosując spektroskopię Ramana czy FT-IR [3]. Dochodząc do promieniowania o najkrótszych długościach fali możliwym jest dalsze zgłębienie zabytków, tak na poziomie jest budowy molekularnej jak i atomowej. Promieniowanie rentgenowskie jest wykorzystywane w archeometrii na kilka sposobów. Poza standardowym obrazowaniem radiograficznym [4] służy w analizie chemicznej za pośrednictwem przede wszystkim metod dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej. Liczne zastosowania metod i technik rentgenowskich są spowodowane realizacją bardzo ważnych postulatów, jakimi należy się kierować przy badaniu obiektów zabytkowych. Pierwszym i nierzadko najważniejszym z nich jest ich nieniszczący lub małoinwazyjny charakter, który wynika z konieczności ochrony dóbr kultury przed ich zniszczeniem, tak na poziomie legislacyjnym, jaki i praktyki archeometryczno-konserwatorskiej. Zarówno XRF jak i XRD potrafią sprostać temu wyzwaniu, pierwsza z nich najczęściej nie wymaga pobierania próbek do badań, druga minimalnej ilości analitu. Poza tym zabytki należy szybkich, uniwersalnych, badań zastosowaniem metod wszechstronnych, \mathbf{Z} odpowiednio czułych oraz wielopierwiastkowych [5]. Najczęstszą i bardzo pożądana praktyka w badaniach artefaktów jest kompleksowe podejście i zastosowanie wielu technik analitycznych, dających wyniki komplementarne.

Niniejsze wystąpienie jest próbą ukazania takiego punktu widzenia dla kilku wybranych zabytków archeologicznych. Uwagę skoncentrowano na zabytkach datowanych na średniowieczne, gdzie pomimo zachowanych źródeł pisanych wiele aspektów życia mieszkańców Europy oraz obecnych ziem polskich nadal wymaga poznania. Techniki analityczne z pogranicza chemii, fizyki, jak i innych dziedzin nauki stanowią doskonały warsztat badawczy uzupełniających studia archeologiczne nad szeroko rozumianą kulturą materialną.

Literatura

- [1] M.A. Pollard, C. Heron: Archaeological chemistry. Second edition, RSC Publishing 2008
- [2] A. Cosentino: Effects of different binders on technical photography and infrared reflectography of 54 historical pigments. International Journal of Conservation Science. Volume 6, Issue 3, July-September 2015: 287-298

R-17

- [3] B.I. Łydżba- Kopczyńska, B. Gediga, J. Chocjan, M. Sachanbiński: Provenance investigations of amber jewelry excavated in Lower Silesia (Poland) and dated back to Early Iron Age. Journal of Raman Spectroscopy 2012, 43, 1839–1844
- [4] K. Nobuyuki: Analytical study of paintings by X-Ray Radiography and Spectroscopy w: X-Rays for Archaeology pod red. M. Uda, G. Demortier i J. Nakai. Springer 2005
- [5] K. Janssens, R. Van Grieken: Introduction and overview (Chapter 1) do Non-destructive microanalysis of cultural heritage materials. Vol. XLII Comprehensive Analytical Chemistry. Springer 2004
A MAFIA? AN OCTOPUS? - OR JUST A MODEL FOR RESULT-ORIENTED SCIENTIFIC COLLABORATION

Wladek Minor

University of Virginia, Charlottesville, VA, USA

Teamwork and collaboration may lead to conflicts, clashes and rattles or, less frequently, to wonderful achievements. An excellent example of the latter situation is the collaboration of several native Polish and American scientists of Polish descent that has generated amazing scientific results. The most important achievements of this group of crystallographers that have led to major advances in our understanding of the structure and function of biological macromolecules will be discussed.

USE OF MACHINE LEARNING FOR AUTOMATIC LIGAND RECOGNITION IN ELECTRON DENSITY MAPS

D. Brzezinski¹, M. Kowiel², <u>M. Jaskólski^{2,3}</u>, P.J. Porebski⁴, I. Shabalin⁴, W. Minor⁴

¹Institute of Computing Science, Poznań University of Technology, Poland; ²Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznań, Poland; ³Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznań, Poland ⁴Department of Molecular Physiology and Biological Physics, University of Virginia, Charlottesville, USA mariuszj@amu.edu.pl

The interpretation of macromolecular electron density maps generated by X-ray crystallography is a complicated process. With automated, complex model building procedures, such as ARP/wARP, Resolve, Phenix, Buccaneer, or systems like HKL-3000, the regions of macromolecular structures containing polypeptide and polynucleotide chains can often be built with high accuracy and speed. On the other hand, small molecules, such as ligands, are still usually identified manually by human experts. This process is time consuming and prone to human error, as small ligands often cannot be distinguished from one another on the basis of the electron density map alone. The recognition process is particularly challenging when the resolution of the diffraction data is relatively low (2.5 Å or worse). Therefore, methods for automatic recognition of ligands are needed.

Most current algorithms for recognizing ligands automatically try to fit and refine small molecule moieties, and require *a priori* specification of the fitted objects. The aim of the present study is to predict the ligand, or a small subset of ligands, that can fit into a region of unmodeled electron density when the macromolecular environment is relatively well defined.

We present the results based on the identification of ~220 000 ligands in 51 586 existing PDB files (50% of PDB holdings as of May 2017) utilizing a machine learning algorithm called CMB (CheckMyBlob). During file processing, CMB first removes solvent molecules and detects *blobs*, i.e. fragments of positive F_0 - F_c electron density that represent potential isolated molecules (Figure).



Figure. Ligand recognition pipeline of CMB in the learning (upper arrows) and predictive (bottom arrows) modes.

In the learning phase, uninterpreted blobs are first cut out from electron density maps generated using the polymer-only portions of PDB structures. Next, each density map fragment (*blob*) is described by a set of numerical features, which are fed to a machine learning algorithm (*classifier*). The classifier learns to generalize ligand

descriptions and creates a classification model. In the identification phase, this classification model is used to recognize ligands from a set of 200 most popular molecules in the PDB in previously unseen electron density maps. At present, the system is capable of correctly identifying 58% of the tested ligands, significantly outperforming the existing methods. Moreover, the correct ligand is within the top 10 ranked predictions in 91% of the cases. The procedure will be available as a web tool to assist macromolecular crystallographers in automatic recognition of ligands in unmodeled fragments of electron density maps.

10-YEARS OF β-LACTOGLOBULIN STRUCTURAL STUDIES: FROM CRYSTALLIZATION OF NATURAL LACTOGLOBULIN COMPLEXES WITH LIGANDS TO ENGINEERING OF NEW PROTEIN VARIANTS WITH AFFINITY TO SELECTED DRUGS

<u>Joanna Loch</u>^{1,3}, Piotr Bonarek², Magdalena Tworzydło², Agnieszka Polit², Joanna Lipowska^{1,3}, Władek Minor³, Krzysztof Lewiński¹

 ¹Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland
²Jagiellonian University, Faculty of Biochemistry, Biophysics and Biotechnology, Department of Physical Biochemistry, Gronostajowa 7, 30-387 Krakow, Poland
³University of Virginia, Department of Molecular Physiology and Biological Physics, 1340 Jefferson Park Avenue, Charlottesville, VA 22908, US

 β -Lactoglobulin (LGB) is a lipocalin found in the milk of many mammals as cows, sheep and goats. Human milk does not contain LGB, however, lactoglobulin pseudo-gene was identified in human genome. The physiological function of LGB is not clarified, probably it is involved in the transport of retinoids and fatty acids.



Fig. 1. A. Structure of LGB-tetracaine complex [5]. **B.** Structure of I56F/L39A-CZP complex [9]. **C.** Electron density map around capric acid located in β -barrel of natural LGB [1]. **D-F.** First crystals of natural LGB grown at Biocrystallography group in April 2008. **G.** Crystals of sheep LGB [6]. **H.** First crystal of recombinant LGB with uncleaved N-terminal Met, May 2011 [8].

We have demonstrated that LGB always binds single ligand molecule in extended conformation inside β -barrel. Localization of fatty acid molecule in binding pocket (Fig. 1C) depends on its chain length [1]. The thermodynamic parameters of binding fatty acids with different chain length [2] and degree of saturation [3] show a

systematic decrease of enthalpic and increase of entropic component of ΔG with elongation of ligand aliphatic chain.

The studies of two LGB isoforms interactions with 12-carbon aliphatic ligands possessing different polar groups revealed that ligand binding is entropically driven. Crystal structures showed that the chemical character of the ligand polar group does not affect the position of the aliphatic chain [4]. Also, tetracaine and pramocaine binding to LGB is an entropy-driven endothermic process. Crystal structures demonstrated the optimal fit of the drug 6-carbon aromatic ring to the binding pocket (Fig. 1A) and the major role of hydrophobic interactions in the drug binding to LGB [5].

Although our studies were focused predominantly on bovine LGB, proteins from goat and sheep milk have also been investigated (Fig. 1G). Crystal structures revealed that in ovine protein at pH 7.0 access to the binding site is blocked by the EF loop. Changes in the sequence in relation to bovine protein affect the distribution of electrostatic potentials in ovine LGB [6]. In the crystal structures of goat LGB, we have observed symmetric and asymmetric dimers simultaneously present in the crystalline phase, indicating that the opening and closing EF-loop might be sequential and cooperative [7].

In the course of our studies, we have optimized expression of recombinant LGB in *E.coli* to create a highly efficient platform for the production of engineered protein variants with prescribed affinity to bioactive ligands. We have found that mutations L1A/I2S facilitate *in vivo* cleavage of the N-terminal methionine (Fig. 1H), allowing to obtain correctly folded and soluble protein suitable for biophysical and structural studies [8].

Up to date, we have produced about 40 different lactoglobulin variants. Some of the mutations highly destabilize protein structure preventing it from correct folding but we have selected the set of variants with promising stability and binding properties. We have found that variants I56F/L39A (Fig. 1B), F105L/L39A, I56F/L39A/M107F and F105L/L39A/M107F can bind chlorpromazine (CZP). The CD spectra and structures revealed complementarity of the binding pocket shape to specific chlorpromazine chiral conformer. The (*aR*)-CPZ was bound to variants containing I56F substitution while variants with F105L substitution preferred (*aS*)-CPZ [9].

Recently, we have determined **for the first time** crystal structures of LGB complexes with **multiple drug molecules** bound to protein dimer. These structures revealed the presence of **new drug binding site** in the vicinity of CD loop and confirmed, the presence of secondary drug binding site at the dimer interface. Such findings open a new field of investigations of LGB ligand binding properties and protein engineering for designing variants with increased specificity, selectivity and stoichiometry of ligand binding.

- [1] J. Loch, A. Polit, A. Górecki, P. Bonarek, K. Kurpiewska, et al., J Mol Recognit. 24 (2011) 341-349.
- [2] J.I. Loch, A. Polit, P. Bonarek, D. Olszewska, et al., Int J Biol Macromol. 50 (2012) 1095-1102.
- [3] J.I. Loch, P. Bonarek, A. Polit, D. Riès, et al., Int J Biol Macromol. 57 (2013) 226-231.
- [4] J.I. Loch, P. Bonarek P, A. Polit, S. Świątek, et al., J Mol Recognit. 26 (2013) 357-367.
- [5] J.I. Loch, P. Bonarek, A. Polit, M. Jabłoński, et al,. Int J Biol Macromol. 80 (2015) 87-94.
- [6] J.I. Loch, M. Molenda, M. Kopeć, S. Swiątek, K. Lewiński, Biopolymers. 101 (2014) 886-894.
- [7] J.I. Loch, P. Bonarek, A. Polit, S. Świątek, et al., Int J Biol Macromol. 72 (2015) 1283-1291.
- [8] J.I. Loch, P. Bonarek, M. Tworzydło, A. Polit, et al., Molecular Biotechnology. 58 (2016) 605-618.
- [9] J.I. Loch, P. Bonarek, M. Tworzydło, I. Łazińska, et al., Int J Biol Macromol. 114 (2018) 85-96.

PIERWSZA STRUKTURA PRZESTRZENNA BAKTERYJNEJ HELIKAZY Z RODZINY DExH-BOX

Agnieszka J. Pietrzyk-Brzezińska^{1,a}, Markus C. Wahl^{2,3}

 ¹ Laboratory of Structural Biochemistry, Freie Universität Berlin, Takustr. 6, 14195 Berlin, Niemcy
² Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, Macromolecular Crystallography, Albert-Einstein-Str. 15, 12489 Berlin, Niemcy
^a Aktualnie: Instytut Biochemii Technicznej, Wydział Biotechnologii i Nauk o Żywności, Politechnika Łódzka, ul. Stefanowskiego 4/10, 90-924 Łódź, Polska

Helikazy są enzymami, które wykorzystują energię pochodzącą z hydrolizy nukleotydów do wprowadzenia zmian konformacyjnych w cząsteczkach kwasów nukleinowych lub w kompleksach kwasów nukleinowych i białek [1]. Helikazy bakteryjne należące do rodziny DExH/RHA są ciągle słabo poznane, choć pełnią ważne funkcje w komórkach bakteryjnych, m. in. biorą udział w regulacji genów związanych z adaptacją bakterii do zmieniających się warunków środowiska [2].

Przedmiotem naszych badań była pochodząca z *Escherichia coli* helikaza HrpB, zawierająca motyw DEFH-box. Rekombinowane białko zostało otrzymane poprzez nadekspresję genu *hrpB* w *E. coli*, a następnie zostało ono oczyszczone przy pomocy chromatografii powinowactwa oraz filtracji żelowej. Krystalizację HrpB prowadzono metodą dyfuzji par, techniką wiszącej kropli. Struktura przestrzenna została rozwiązana metodą dyfrakcji anomalnej (SAD), wykorzystując rekombinowane białko HrpB zawierające reszty selenometioniny.

Kryształy HrpB rozpraszały do rozdzielczości 2.4 Å. Helikaza składa się z siedmiu domen: dwóch domen typu RecA (RecA1 i RecA2), dwóch domen helikalnych (typu "*winged helix*" - WH oraz "*helical bundle*" - HB), domeny wiążącej oligonukleotydy/oligosacharydy (OB) i domeny łącznikowej (CON) oraz regionu końca C (CTR). Domeny RecA1, RecA2, WH oraz HB stanowią rdzeń helikazy, natomiast domeny OB, CON i CTR najprawdopodobniej pełnią rolę regulatorową. Region końca C jest unikalny i nie jest podobny strukturalnie do żadnej innej domeny zawartej w strukturach białek zdeponowanych w PDB.

Mechanizm potencjalnej regulacji HrpB poprzez CTR nie jest znany i potrzebne są dalsze badania, aby potwierdzić tę hipotezę. Analizy biochemiczne pokazały, że HrpB wiąże RNA, ale nie oddziałuje z DNA. Ponadto HrpB jest aktywną NTPazą, której aktywność wzrasta w obecności RNA.

Literatura

- [1] N.K. Tanner & P. Linder, *Mol. Cell* 8, (2001), 251–261.
- [2] V. Khemci & P. Linder, Curr. Op. Microbiol. 30, (2016), 58-66.

STABILIZATION OF RNA HAIRPINS FOR STRUCTURAL STUDIES

Leszek Błaszczyk, Wojciech Rypniewski, Agnieszka Kiliszek

Institute of Bioorganic Chemistry PAS, Z. Noskowskiego 12/14, 61-704 Poznań

RNA hairpin is an essential structural element of RNA. Hairpins play crucial roles in gene expression and intermolecular recognition but are also involved in the pathogenesis of many incurable neurological diseases such as Fragile X Syndrome and myotonic dystrophies. This exemplifies negative consequences of RNA's natural ability to fold. Structural studies of the hairpin motifs are impeded by their thermodynamic instability, as they tend to unfold to form duplexes, especially at high concentrations required for crystallography or nuclear magnetic resonance spectroscopy. We have elaborated techniques to stabilize RNA hairpins by linking the free ends of the RNA strand at the base of the hairpin stem [1]. Presented methods employ RNA circularization and non-nucleotide linkers and have been successfully used in crystallisation of circular RNA in the hairpin form.

This work was supported by the National Science Centre Poland [2017/26/E/NZ1/00950].

References

[1] A. Kiliszek, L. Blaszczyk, R. Kierzek, W. Rypniewski, Nucleic Acids Res., 45 (10) 2017.

STRUKTURA KRYSTALICZNA HYDROLAZY S-ADENOZYLO-L-HOMOCYSTEINY Z CYTOPHAGA HUTCHINSONII

Justyna Czyrko¹, Mariusz Jaskólski^{2,3}, Krzysztof Brzeziński¹

¹Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, ²Wydział Chemii, Zakład Krystalografii, Uniwersytet A. Mickiewicza, Poznań, ³Instytut Chemii Bioorganicznej, Centrum Badań Biokrystalograficznych, Polska Akademia Nauk, Poznań

Reakcje metylacji są powszechnymi przemianami chemicznych zachodzącymi w żywych komórkach. Hydrolaza *S*-adenozylo-L-homocysteiny (SAHaza) jest kluczowym enzymem odpowiedzialnym za regulację procesów metylacyjnych zachodzących zarówno w komórkach ludzkich jak i wielu mikroorganizmów.

Nietypowa ewolucja genów kodujących SAHazy znajduje odzwierciedlenie w filogenezie tych enzymów. Tworzą one dwie główne domeny zawierające enzymy pochodzenia archealnego oraz bakteryjnego/eukariotycznego. Taka filogeneza jest sprzeczna z trzydomenową topologią tzw. drzewa życia, opartego zwykle na sekwencjach rybosomalnego RNA (16S rRNA). W obrębie drugiej domeny SAHazy grupują się w klady wyłącznie eukariotyczne lub bakteryjne. Wyjątkiem jest SAHaza pochodząca z glebowej bakterii rozkładającej celulozę *Cytophaga hutchinsonii* (ChSAHaza), grupująca się z enzymami pochodzenia zwierzęcego.

Rekombinowana ChSAHaza w kompleksie z kofaktorem (NAD⁺) i adenozyną (produkt reakcji) krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_12_12$. Dodatkowo, w bliskim sąsiedztwie centrum aktywnego zidentyfikowano jon Na⁺. Struktura krystaliczna ChSAHazy przedstawia przypadek połączenia symetrii krystalograficznej i niekrystalicznej (NCS). Część asymetryczna kryształu zawiera dwa homodimery powiązane niekrystalograficzną symetrią translacyjną (tNCS). Dwa homometramery odpowiadające aktywnej formie enzymu są odtwarzane w sieci krystalicznej poprzez działanie krystalograficznych osi dwukrotnych równoległych do kierunku *z*.



Rys. 1. Część asymetryczna kryształu zawiera dwa niezależne dimery AB (czerwony/pomarańczowy) i CD (zielony/żółty) powiązane niekrystalograficzną symetrią translacyjną. Dwa kompletne tetrametry są odtwarzane w sieci krystalicznej poprzez krystalograficzne osie dwukrotne równoległe do kierunku *z* (0,0 lub 0,½). Dimery symetrycznie równoważne A'B' i C'D' zaznaczono na szaro i jasnoróżowo.

Wsparcie finansowe - NCN, Polska, grant OPUS nr 2013/09/B/NZ1/01880

ODDZIAŁYWANIA NIESTEROIDOWYCH LEKÓW PRZECIWZAPALNYCH Z ALBUMINAMI SUROWICZYMI

Julita Tałaj, Anna Bujacz

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

Niesteroidowe leki przeciwzapalne są najpowszechniej stosowaną grupą farmaceutyków, charakteryzującą się działaniem przeciwbólowym, przeciwzapalnym i przeciwgorączkowym. Z tego powodu znajdują zastosowanie zarówno w leczeniu doraźnych stanów zapalnych, jak i w długotrwałych terapiach niektórych chorób, jak artretyzmu i reumatyzmu. Badania naukowe wykazują również ich pozytywny wpływ w profilaktyce raka [1].

Efekt farmakologiczny leku po jego podaniu pacjentowi zależny jest od procesów dystrybucji, metabolizmu i wydalania. Surowicza albumina, stanowiąca około 60% białek osocza, posiada właściwości wiążące wobec szerokiego spektrum molekuł. W związku z tym pełni rolę uniwersalnego białka transportowego i odpowiedzialna jest za dystrybucję substancji terapeutycznych w krwioobiegu. [2,3] Jednocześnie albumina surowicza zapobiega występowaniu efektu nadaktywności leku, lub możliwym efektom toksycznym w miejscu wprowadzenia do organizmu. Scharakteryzowanie oddziaływań między albuminą a cząsteczkami leków przeciwzapalnych pozwala na wgląd w mechanizm transportu tych leków, a także pozwala przewidzieć występowanie ewentualnych reakcji krzyżowych z innymi farmaceutykami.

Mimo, iż surowicze albuminy są tak ważnym i interesującym obiektem badań, określona została struktura krystaliczna tych białek tylko dla niewielu gatunków ssaków. W pracowni badań strukturalnych IBT PŁ otrzymane zostały liczne kompleksy surowiczych albumin różnego pochodzenia gatunkowego z substancjami o działaniu terapeutycznym. W ramach tej prezentacji zostaną przedstawione struktury krystaliczne owczej (OSA) i koziej (CSA) surowiczej albuminy w kompleksach z niesteroidowymi lekami przeciwzapalnymi oraz zostanie dokonane porównanie ze strukturami analogicznych kompleksów ludzkiej, końskiej i króliczej albuminy.

OSA i CSA wykazują 98.5% identyczności sekwencyjnej, co odpowiada różnicy 8 aminokwasów w łańcuchu polipeptydowym. Jednakże mimo tak dużego podobieństwa widoczne są różnice w ruchliwości domen cząsteczki białka, pojemności kieszeni wiążących i ostatecznie powinowactwie wobec ligandów. Zaobserwowane oddziaływania albumin z kilkoma lekami przeciwzapalnymi jest niezwykle istotne dla znalezienia relacji pomiędzy różnicami strukturalnymi a powinowactwem wobec ligandów.

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

Literatura

- [1] Strul H., Arber N., *Isr Med Assoc J.*, **2** (2000) 695-702.
- [2] Carter D., Ho J.X., Adv. Protein Chem., 45 (1994) 153-203.
- [3] Bujacz A., Zielinski K., Sekula B., Proteins, 82 (2014) 2199-208.

ANALIZA PRZEBIEGU REAKCJI IZOMERYZACJI GRUPY NITROWEJ POD WPŁYWEM ŚWIATŁA I TEMPERATURY W KRYSZTAŁACH (N,N,O)-CHELATOWYCH KOMPLEKSÓW METALI PRZEJŚCIOWYCH

<u>Sylwia E. Kutyła</u>^a, Radosław Kamiński^a, Adam Krówczyński^a, Dominik Schaniel^b, Katarzyna N. Jarzembska^a

^aWydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, Żwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Polska ^bCRM2, UMR 7036, Universite' de Lorraine, 54506 Vandoeuvre-les-Nancy, Francja

W niniejszym doniesieniu przedstawiamy analizę zmian strukturalnych wywołanych przez reakcję izomeryzacji grupy nitrowej przebiegającej pod wpływem światła w kryształach nowych kompleksów niklu i miedzi opartych na ligandach chelatowych typu (N, N, O). Spektroskopia IR oraz UV-vis pozwoliła określić optymalną długości fali dla danego układu, którą to naświetlaliśmy kryształ podczas dalszych eksperymentów. Eksperymenty fotokrystalograficzne polegały zaś na naświetlaniu próbki in situ na dyfraktometrze przez określony czas, przy jednoczesnym obrocie kryształu, i dalszym standardowym pomiarze metodą monokrystalicznej dyfrakcji rentgenowskiej. Z racji długiego czasu życia stanów metastabilnych w krysztale, wyznaczyliśmy struktury zarówno stanu podstawowego, jak i stanów wzbudzonych. Proces przełączania układów jest zależny od długości fali światła, jak również od temperatury.

Większość zaproponowanych przez nas związków charakteryzuje się stosunkowo dobrą stabilnością w warunkach atmosferycznych, a także relatywnie łatwo je zsyntezować. W kontekście skutecznego poszukiwania układów przełączalnych pod wpływem światła, oprócz stabilności, ceny i prostej ścieżki syntezy, ważne są również wysoka wydajność foto-reakcji i jej odwracalność. Przeprowadziliśmy tu analizę porównawczą zarówno wpływu ligandów, jak i centrum metalicznego (miedzi i niklu) na interesujące nas parametry reakcji izomeryzacji grupy nitrowej. Okazuje się, że niektóre z naszych układów wykazują najwyższy stopień konwersji, bliski 100 %, w temperaturze ok. 160 K, a wyindukowany stan metastabilny trwały jest do 240 K (podobną temperaturę odwracalności układu zaobserwowano jedynie w przypadku układów palladowych Hatcher¹).

Niniejsze badania stanowią drogę w kierunku projektowania kontrolowalnych materiałów przełączalnych za pomocą światła i temperatury, szczególnie ważnych w optoelektronice, optomechanice czy katalizie.



Rys 1. Zmiany zachodzące pomiędzy strukturą stanu podstawowego (a) a stanem wzbudzonym (b) w przypadku wybranego kompleksu niklu.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer 2017/25/N/ST4/02440 (PRELUDIUM 13).

Literatura

[1] L. E., Cryst. Eng. Comm. 2016, 18, 4180.

WPŁYW CIŚNIENIA NA TRANSFORMACJE STRUKTURALNE POWODOWANE PRZEZ FOTODIMERYZACJĘ [2+2] W KRYSZTAŁACH

<u>Tomasz Galica,</u> Julia Bąkowicz, Ilona Turowska-Tyrk

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

Fotodimeryzacja [2+2] może zachodzić w kryształach pod wpływem promieniowania UV/vis absorbowanego przez cząsteczki (Rys. 1).



Rys.1. Schemat reakcji fotodimeryzacji [2+2]

Na przykładzie czterech związków: kwasu 2,6-difluorocynamonowego (1), 2,5-difluorocynamonowego (2), 3,5-difluorocynamonowego (3) oraz amidu kwasu 4-chlorocynamonowego (4) zostaną zaprezentowane zmiany zachodzące w strukturze krystalicznej indukowane ww. reakcją fotochemiczną. Reakcja w kryształach była wywoływana w sposób stopniowy. Na każdym etapie kryształ był naświetlany, a następnie był wykonywany pomiar dyfraktometryczny oraz wyznaczana struktura krystaliczna (Rys. 2, 3). Pomiary zostały przeprowadzone zarówno w warunkach ciśnienia atmosferycznego jak i wysokiego ciśnienia.



Rys.2. Cząsteczki monomeru związku (1) przed reakcją oraz cząsteczki dimeru i monomeru w krysztale częściowo przereagowanym.



Rys.3. Cząsteczki monomeru związku (4) przed reakcją oraz cząsteczki dimeru i monomeru w krysztale częściowo przereagowanym.

Monitorowane były następujące parametry:

- parametry komórki elementarnej
- objętość wolnych przestrzeni w komórce
- międzycząsteczkowe parametry geometryczne
- geometria oddziaływań międzycząsteczkowych
- zawartość produktu w kryształach.

Na podstawie analizy wymienionych parametrów możliwe było określenie czynników mających największy wpływ na ścieżkę reakcji w krysztale, a także określenie stopnia jej modyfikacji przez ciśnienie. Wykazano między innymi, iż wysokie ciśnienie zwiększa szybkość reakcji fotodimeryzacji [2+2] w kryształach badanych związków [1,2]. W przypadku związków (1) - (3) zauważalny wpływ na reaktywność kryształów miał efekt podstawnikowy [2]. Określono zależność między odległością reagujących cząsteczek a zawartością produktu w krysztale dla ułożenia głowa-do-głowy oraz głowa-do-ogona.

Literatura

- T. Galica, J. Bąkowicz, K. Konieczny, I. Turowska-Tyrk, Cryst. Growth & Des., 18 (2018) 1636-1644.
- [2] T. Galica, J. Bąkowicz, K. Konieczny, I. Turowska-Tyrk, CrystEngComm, 18 (2016) 8871-8879.

IN SILICO STUDIES OF AMMONIUM SULPHATE PHASE TRANSITION

Leszek M. Malec, Mateusz Z. Brela, Marlena Gryl i Katarzyna M. Stadnicka

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Kraków, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland.

The development and crystal engineering of new ferroelectric materials continues to be an important challenge for chemists and physicists. Because of their multiple applications in advanced electromechanical and optical devices, the environment-friendly ferroelectrics with cutting-edge properties are desired. [1] The recent discoveries of new organic and hybrid inorganic-organic ferroelectrics, with high values of spontaneous polarization (P_s), undermined the domination of perovskite type materials as the only useful ferroelectrics. [2] One of the most promising strategy of ferroelectric crystal engineering is based on the reproduction of the known mechanism of phase transitions (e.g. KDP's one) with the use of organic tectones providing greater physical response. The properties of croconic acid crystals as well as DABCO salts have shown the great dormant potential of hydrogen-bonded ferroelectrics. [3,4]

In our recent work, the mixed experimental and theoretical approach was shown to be able to clarify the mechanism of Ammonium Sulphate (AS) para- to ferroelectric phase transition (PT). [5] The performed X-ray diffraction measurements as well as QTAIM calculations linked the structural PT with the disruption of the vibrational lattice mode between sulfate anions. The current work is dedicated to the simulation of AS phase transition dynamics. Furthermore, we would like to propose a new methodology based on quantum chemical calculation methods intended for the studies of H-bonded ferroelectrics.

All performed *ab initio* molecular dynamics computations were based on the series of single-crystal X-ray diffraction measurements, which had been completed during cooling from 298 K to 148 K. To obtain the precise description of AS structure thermal evolution, the Born-Oppenheimer molecular dynamics (BOMD) calculations were carried out. The simulations were performed in several temperatures in the NVT ensemble. The periodic boundary conditions, the experimental point group symmetry (mmmFmm2) as well as point group 1 were applied in calculations for both phases. The molecular dynamics ramping temperature calculations were performed with the preservation of experimental unit cell parameters. Time and space correlations between the anion and cation reorientations were analyzed (Fig. 1), through the careful study of geometrical parameter changes along the obtained trajectories. It has been shown, that the orientations of ions and their arrangement found in crystal structure can be reproduced in calculations with the use of symmetry 1. Furthermore, the computations using such symmetry enable to replicate all H-bond interactions present in both phases.

Additionally, the analysis of differences in interaction characteristics between both AS phases was performed based on fingerprint plots and valence shell charge concentration calculations. H-bonding forces for each symmetrically non-equivalent acceptor and donor within AS structure were analyzed. The performed BOMD and QTAIM calculations enabled us to explain the dynamic changes occurring along the phase transition within the AS interaction networks. **R-27**



Fig. 1. Ion reorientations responsible for AS phase transition.

- [1] S. Horiuchi, Y. Tokura, Nat. Mater., 7 (2008) 357.
- [2] A. S. Tayi, A. Kaeser, M. Matsumoto, T. Aida, S. I. Stupp, Nat. Chem., 7 (2015) 281.
- [3] S. Horiuchi, Y. Tokunaga, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Itoh, R. Shimano, R. Kumai, Y. Tokura, Nature 463 (2010) 789.
- [4] M. Szafrański, A. Katrusiak, G. McIntyre, Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 215507.
- [5] L. M. Malec, M. Gryl, K. M. Stadnicka, Inorg. Chem. 57 (2018) 4340

PLAKATY – SESJA A POSTERS – SESSION A

IDENTIFICATION OF THE NOVEL DRUG BINDING SITES IN NEW VARIANTS OF ENGINEERED β-LACTOGLOBULIN CARRYING SINGLE MUTATIONS INSIDE β-BARREL

Joanna Loch^{1,2}, Joanna Lipowska^{1,2}, Władek Minor², Krzysztof Lewiński¹

 ¹Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland
²University of Virginia, Department of Molecular Physiology and Biological Physics, 1340 Jefferson Park Avenue, Charlottesville, VA 22908, US

 β -Lactoglobulin (LGB) belongs to the lipocalin family. The main structural motif of lipocalins is antiparallel β -barrel surrounded by four flexible loops. As other proteins from this group, LGB can be re-engineered to gain affinity to selected biological targets. In the newly designed LGB mutants, the geometry of binding pocked was rebuild to achieve complementarity to drug molecules of tri-cyclic structure [1].



Fig. 1. Four doxepin molecules located in the dimer of lactoglobulin mutant I56F/L39A/M107F.

New lactoglobulin mutants possessing point mutations inside binding pocket were expressed in *Origami B (DE3)* cells, purified by ion-exchange and size exclusion chromatography and crystallized by hanging drop technique. X-ray diffraction data were collected using beamlines 19-BM, 19-ID and 19-ID-F at the Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory. Data were processed by HKL3000.

Three crystal structures of lactoglobulin-ligand complexes with unique symmetry $I_{2_12_12_1}$ and dimer molecule in the asymmetric unit have been solved by molecular replacement. In every structure, multiple ligand molecules bound to protein dimer were identified.

In the structures of variant I56F/L39A/M107W co-crystallized with fluoxetine and clomipramine three drugs molecules were found: two in the binding pocket of subunit A and one in the β -barrel of subunit B. In both subunits drug molecules were found in the close vicinity of Trp107, while in the chain A, additional ligand molecule was located in the cleft near CD loop. The binding site at the barrel entrance, in the small cavity close to CD loop, was never observed previously in any β -lactoglobulin structure.

In the structure of I56F/L39A/M107F complex with doxepin, besides single drug molecule in subunit B and two drug molecules in β -barrel of subunit A, additional, fourth ligand molecule was identified in the cavity at the dimer interface (Fig. 1).

This is the first structure showing that β -lactoglobulin in able to bind three or four molecules per protein dimer. The only structure, reporting an additional binding site located at the dimer interface, was published in 2008 for natural LGB complex with vitamin D₃ [2].

- J.I. Loch, P. Bonarek, M. Tworzydło, I. Łazińska, J. Szydłowska, J. Lipowska, K. Rzęsikowska, K. Lewiński. Int J Biol Macromol. 114 (2018) 85-96.
- [2] M.C. Yang, H.H. Guan, M.Y. Liu, Y.H. Lin, J.M. Yang, W.L. Chen, C.J. Chen, S.J. Mao, Proteins 71 (2008) 1197-1210.

STUDIES TOWARD ELUCIDATION OF HUMAN LIPOCALINS FUNCTION

Joanna Loch^{1,2}, Joanna Lipowska^{1,2}, David Cooper², Magdalena Kowalczyk¹, Agata Maruszak¹, Paulina Wróbel¹, Władek Minor², Krzysztof Lewiński¹

 ¹Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow, Poland
²University of Virginia, Department of Molecular Physiology and Biological Physics, 1340 Jefferson Park Avenue, Charlottesville, VA 22908, US

Genes of 37 proteins from the lipocalin family have been identified in the human genome to date [1]. This group includes, among others, many well-characterized proteins as fatty acids binding proteins (FABPs), retinol binding proteins (RBPs), tear lipocalin (LCN1) and neutrophil gelatinase-associated lipocalin (NGAL, LCN2) [1]. The function and structure of several human lipocalins still remain unknown, especially lipocalins LCN6, LCN8, LCN9, LCN12 found in male reproductive tissues and LCN15, which is also highly expressed in the gastrointestinal tract.



Fig. 1. Crystals of human LCN15 obtained in presence of PEG4000 and CaCl₂. The overall structure of LCN15 and its typical lipocalin fold with β -strands A-I. Protein is monomeric (*Superdex 75*) and has a molecular weight of 18.5 kDa.

Anticalins are engineered human lipocalins with prescribed target specificities [2]. They have several biotechnological advantages over therapeutic antibodies, including their relatively small molecular weight (18-25 kDa) and single-chain composition. Anticalins, which can be produced in bacteria cells, possess a set of four hypervariable loops that can be easily modified by genetic engineering. Anticalins based

on the structure of LCN1 or LCN2 are currently under phase I or phase II of clinical trials [3].

One attractive approach to developing new therapeutics requires finding novel proteins that can be modified to bind to selected molecular targets, structural and biochemical studies of human proteins LCN6, LCN8, LCN9, LCN12 and LCN15 have been started. All proteins were expressed in *E.coli*, however, to date optimal expression conditions were only found for LCN15.

LCN15 was expressed in *Rosetta B (DE3)* strain [4] and purified by affinity chromatography using Ni-NTA resin. Purity and homogeneity of LCN15 have been checked by SDS-PAGE and SEC (*Superdex 75 10/300 GL, GE Healthcare*). The thermal stability of LCN15 in different buffers was checked by nano-scale thermophoresis (*Prometheus, NanoTemper Technologies*).

Protein was crystallized by sitting drop technique. Screening of crystallization conditions revealed that protein crystals suitable for data collection can be grown only in the presence of chymotrypsin, CaCl₂ and PEG4000. X-ray diffraction data were collected at the Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory. Data were processed by HKL3000.

LCN15 crystallizes in the $P6_1$ space group, and the asymmetric unit contains single protein chain. LCN15 is monomeric in the crystalline phase, and such oligomerization state was also confirmed by size exclusion chromatography. LCN15 has typical lipocalin fold with β -barrel surrounded by four flexible loops (Fig.1). Tight crystal packing around N-terminal fragment and the lack of electron density for a polyhistidine tag confirmed cleavage of the 6xHis-tag by chymotrypsin that was added to crystallization drop.

The β -barrel interior of LCN15 is lined mostly by non-polar residues including three tyrosines (Tyr60, Tyr109 and Tyr139), which together with Arg61 and Gln137 act as hydrogen bond donors for water molecules trapped in the β -barrel. The entrance to the potential binding pocket is narrow and partially covered by EF and AB loop. The binding site seems to be rather shallow and small, suggesting that LCN15 is probably able to bind only very small ligands.

References

[1] D. Ze-Peng, W. Bing-Li, W. Xuan, L. Xuan-Hao et al., Sci Rep. 5 (2015) 12010.

- [2] A. Richter, E. Eggenstein, A. Skerra, FEBS Lett. **588** (2014) 213-218.
- [3] C. Rothe, A. Skerra, BioDrugs (2018), doi.org/10.1007/s40259-018-0278-1.
- [4] J.R.C. Muniz, C. Gileadi, W.W. Yue, T. Krojer, E. Ugochukwu, C. Phillips, F. Vondelft, C.H. Arrowsmith, A.M. Edwards, J. Weigelt, C. Bountra, K.L. Kavanagh, U. Oppermann, https://www.thesgc.org/structures/2XST/

CRYSTAL STRUCTURES OF TWO NOVEL DIHYDROOROTASES PYRC FROM PATHOGENIC ORGANISMS, YERSINIA PESTIS AND VIBRIO CHOLERAE

J. Lipowska^{1,2}, C.D. Miks¹, I.G. Shabalin¹, K. Lewiński², W. Minor¹

¹Department of Molecular Physiology and Biological Physics, University of Virginia, Charlottesville, VA 22908-0736, USA, ²Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, 30-387 Krakow, Poland

Antimicrobial resistance poses an imminent threat to universal public health. One of the strategies in combating the antibacterial resistance crisis includes identifying and characterizing new drug targets and developing new inhibitors. Among new promising targets for inhibition are the enzymes involved in pyrimidine biosynthesis. Two major pyrimidine biosynthesis pathways exist for organisms: de novo and salvage. Each of these pathways utilizes a separate set of enzymes. The de novo pathway predominates during intensive growth for most organisms, whereas the salvage pathway is primarily used to meet resting metabolic needs in more efficient organisms [1]. The first three reactions of the de novo pyrimidine biosynthesis pathway in animals and humans are catalyzed by the multifunctional enzyme complex (CAD), a protein that combines the activities of glutamine-dependent carbamoyl phosphate synthetase (CPSase), aspartate transcarbamylase (ATCase), and dihydroorotase (DHO). In many pathogenic bacteria, each of these three reactions is catalyzed by an independent monofunctional enzyme. Since CAD is absent in most bacteria, individual bacterial proteins in the de novo pyrimidine biosynthesis pathway are promising drug targets for developing antibiotics that have specificity and minimal adverse effects to humans. One such target is DHO (EC 3.4.2.3).

DHO is a zinc metalloenzyme that catalyzes the reversible interconversion of carbamoyl aspartic acid to 4,5-dihydroorotic acid in the third step of this pathway [2]. DHO has been previously identified as a thermodynamic bottleneck in *E. coli* metabolism due to its free energy change near zero [3]. DHO also has a low activity relative to other enzymes in the de novo biosynthesis pathway, and it has been identified as essential for the survival of several bacteria [4,5]. Altogether, these features make DHO an attractive drug target for disrupting bacterial growth [6].

In this study, we present X-ray crystal structures of two novel DHO: one originating from *Yersinia pestis* (YpDHO) determined by measuring the diffraction at three excitation wavelengths (12661 eV, 9886 eV, and 9618 eV), and one from *Vibrio cholerae* (VcDHO), determined using single-wavelength diffraction on the selenium absorption K-edge (12668 eV). YpDHO was resolved at 2.41 Å and refined to Rwork of 15.9% and Rfree of 19.8%. VcDHO was resolved at 1.95 Å and refined to Rwork of 16.8% and Rfree of 20.3%. Both structures are found to be homodimers presenting active sites at the entrance of β barrel motifs that are shielded by their long flexible loops, and both contain highly conserved active sites and metal binding residues. Based on their structure similarity and high sequence homology we identified YpDHO and VcDHO as bacterial type II DHO. Because bacterial type II DHO, which are mostly found in pathogens, are distinct from human DHO (HsDHO), they may be considered as potential drug targets for pyrimidine biosynthesis inhibition without interfering with the

corresponding pathway in humans. Together, YpDHO and VcDHO provide valuable models to help discover new antibiotics and may assist in developing the next therapeutic strategy in treating antimicrobial resistance.



Fig. 2. The homodimeric assemblies of YpDHO (A), VcDHO (D), and the structures of their respective monomers (B, E) and active sites (C, F). Both YpDHO and VcDHO adopt the TIM barrel structure with an additional small adjacent domain. α -helices involved in barrel formation are colored in red, with β -strands in yellow. Loops are presented in green. Residues forming the adjacent domain are colored in magenta. The metal binding site of both enzymes is highly conserved, and it is composed of four histidine residues, one aspartate residue and one carboxylated lysine residue. Zinc ions are presented as grey spheres, and water molecules are presented as red spheres.

- Fairbanks, L. D., M. Bofill, K. Ruckemann & H. A. Simmonds, *Journal of Biological Chemistry*, 270 (1995) 29682.
- [2] Porter TN, Li Y, Raushel FM, *Biochemistry*. 43 (2004) 16285
- [3] Henry, C. S., L. J. Broadbelt & V. Hatzimanikatis, *Biophysical Journal*, 92 (2007) 1792.
- [4] Rice, A. J., H. Lei, B. D. Santarsiero, H. Lee & M. E. Johnson, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 24 (2016) 4536
- [5] Samant, S., H. Lee, M. Ghassemi, J. Chen, J. L. Cook, A. S. Mankin & A. A. Neyfakh (2008) *Plos Pathogens*, 4 (2008) 1
- [6] Kensler, T. W. & D. A. Cooney, Advances in Pharmacology (1981) 273

ALDO-KETO REDUCTASE FROM *SINORHIZOBIUM MELILOTI* (AKR012048): STRUCTURAL AND FUNCTIONAL STUDIES

Joanna Lipowska^{1,2}, Evan Leung², Ivan Shabalin², Olga Gąsiorowska², Krzysztof Lewinski¹, Wladek Minor²

¹Jagiellonian University, Faculty of Chemistry, Gronostajowa 2, 30-387 Cracow, Poland ²University of Virginia Department of Molecular Physiology and Biological Physics, 22903 Virginia, US

Proteins of the AKR superfamily are generally characterized by their broad substrate specificity and catalysis of redox reactions in metabolism and detoxification using NADPH or NADH as a cofactor [1]. It is suggested that the AKR from *Sinorhizobium meliloti* (AKR012048) may be involved in complex signal exchange mechanisms that allow the bacteria to enter plant hosts and initiate a symbiotic nitrogen fixation relationship [2]. Since nitrogen is commonly one of the most deficient nutrients in soils around the world, *S. meliloti* may provide an alternative, natural source of nitrogen for agricultural plants, while avoiding the use of harmful fertilizers.

The AKR012048 used in this study was overexpressed in *E. coli* BL21-CodonPlus (DE3)-RIPL (Agilent Technologies) in lauria broth expression media (LB, RPI corp). The cells were grown at 37°C to an OD600 of 0.6. The protein was purified using nickel-nitrilotriacetic acid agarose charged resin (Ni-NTA, Qiagen) and XK 16/60 Superdex200 column attached to an AKTA FPLC gel filtration system (GE Healthcare). The fractions containing the target protein were combined and concentrated to 15 mg/mL and stored in 50 mM tris pH 7.5 and 250 mM NaCl. The AKR012048 apoenzyme and holoenzyme (NADP, NADPH) were crystallized with sitting-drop vapor-diffusion method by mixing 0.2 μ L of 15 mg/mL protein with 0.2 μ L of 0.2 M ammonium citrate tribasic anhydrous pH 7.0 and 20% w/v PEG 3350 and equilibrated against 1.5 M NaCl in MRC 2 well crystallization plate (Swissci). Before crystallization protein was incubated with 1/50 v/v of 2 mg/mL chymotrypsin (apo) or with 1/50 v/v of 1 mg/mL TEV (holo) solution on ice for 1 hour.

The crystal structure of AKR12048 was determined in three forms, as apoenzyme (4XAP) at 2.21 Å resolution, as holoenzyme complexed with NADP (4PMJ) at 2.2 Å resolution, and complex with NADPH (5C7H) at 1.30 Å resolution. All three structures adopted space group P2₁2₁2₁ with nearly identical unit cell dimensions (a = 44.05, b = 78.07, c = 79.07 for 4XAP; a = 44.05, b = 78.67, c = 79.54 for 5C7H; and a = 44.32, b = 78.90, c = 79.563 for 4PMJ). The asymmetric unit of the AKR012048 crystal structure contains one monomer composed of 281 amino-acid residues. The AKR012048 maintains the common AKR TIM barrel fold formed by eight α-helices and eight β-strands, with two additional antiparallel β-strands forming a beta-hairpin at N-terminal region of the protein, and two additional helices closer to C-terminal region of the protein. The AKR01248 also maintains the fully conserved DYKH tetrad which is typical for aldo-keto reductase activity. Structures of apo and holo enzyme can be superimposed with root mean square deviation (RMSD) of 0.407 Å over 280 residues. No significant conformation changes were observed upon cofactor binding.

AKRs share common fold and conversed active site but their catalytic mechanism is very flexible and has evolved to work with variety of substrates. To identify substrate preferences, a kinetic study based on NADPH absorbance at 340 nm was performed. AKR012048 was screened using 80 different molecules that varied in size, shape, and chemical properties. The enzyme demonstrated activity with 10 substrates: 2,4-dichlorobenzaldehyde, 3,4-di-chlorobenzaldehyde, 2,5-dichlorobenzaldehyde, 2,5-dichlorobenzaldehyde, 2,5-dichlorobenzaldehyde, 1-methylisatin, isatin, and 1-phenylisatin.



Fig. 2. (A) Structure of AKR012048 maintaining the TIM barrel fold. (B) Active site of AKR012048 with NADP and conserved DYKH tetrad.

References

[1] Barski, OA, Tipparaju SM, Bhatnagar A, Drug Metabolism Reviews 40.4 (2008) 553.

[2] Jones KM1, Kobayashi H, Davies BW, Taga ME, Walker GC, Nat Rev Microbiol. 8 (2007) 619.

METAL-CATION REGULATION OF ENZYME DYNAMICS IS A KEY FACTOR INFLUENCING THE ACTIVITY OF S-ADENOSYL-L-HOMOCYSTEINE HYDROLASE FROM *PSEUDOMONAS AERUGINOSA*

<u>Justyna Czyrko¹</u>, Joanna Sliwiak², Barbara Imiolczyk², Zofia Gdaniec³, Mariusz Jaskolski^{2,4}, & Krzysztof Brzezinski¹

 ¹Institute of Chemistry, University of Bialystok,
²Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan,
³Laboratory of Biomolecular NMR, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan,
⁴Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznan

S-adenosyl-L-homocysteine hydrolase (SAHase) controls a cellular concentration of *S*-adenosyl-L-homocysteine (SAH), a byproduct of methylation reactions that utilize *S*-adenosyl-L-methionine (SAM) as a methyl donor. SAH is a negative feedback inhibitor of SAM-dependent methyltransferases, therefore the enzyme serves as a key regulator of SAM-dependent biological methylation reactions.

Our research has been focused on bacterial SAHase from Pseudomonas aeruginosa (PaSAHase). The aim of this study has been (i) to investigate the role of monovalent cations in SAHase catalysis, with emphasis on K^+ ions, and (ii) to explain the mechanism of PaSAHase inhibition by zinc ions. By combining X-ray crystallography with enzyme kinetics assays and ITC studies, as well as with ²³Na NMR spectroscopy, we were able to elucidate the effect of the monovalent cations on ligand binding, and to explain why the enzyme is most efficient in the presence of potassium. PaSAHase preferentially binds K⁺ ion at the monovalent cation coordination site of the protein hinge region. Enzymatic and ITC studies confirm that among the alkali cations, the K^+ ion stimulates the highest enzymatic activity and strongest ligand binding. K^+ , but not other alkali cations, enables unique dynamic properties (domain movement) of the enzyme to ensure its maximum catalytic activity. The K⁺ ion stabilizes the enzymesubstrate complex in the closed conformation for a time interval required to complete the catalytic cycle. Also, we confirmed the presence of zinc ions by X-ray fluorescence and explained structurally that the potent inhibitory effect of Zn²⁺ cations on PaSAHase activity is based on arresting the enzyme in the closed, inactive conformation.

Acknowledgements

Work supported by an OPUS grant No. 2013/09/B/NZ1/01880 from the Polish National Science Center.

CRYSTAL STRUCTURE OF M. TRUNCATULA OMEGA AMIDASE IN TWO DIFFERENT STATES

B. Imiolczyk¹, J. Barciszewski¹, K. Szpotkowski¹, M. Jaskolski^{1,2}

 1 CBB

² Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University

Omega amidase (systematic name: omega-amidodicarboxylate amidohydrolase; synonym: Nit 2, Nitrilase-like protein 2) is an enzyme metabolically linked to asparagine and glutamine transamination. The role of omega amidase is to remove potentially toxic intermediates by converting alpha-ketoglutaramate and alpha-ketosuccinamate to biologically useful alpha-ketoglutarate and oxaloacetate, respectively. Subsequently, alpha-ketoglutarate and oxaloacetate can enter the TCA cycle as an energy source.

We overexpressed, purified and crystallized recombinant omega amidase from Medicago truncatula (MtOA). Synchrotron X-ray diffraction data were collected and two MtOA structures were determined, with the catalytic loop in an open and closed conformation. The protein exists as a dimer with alpha-beta-beta-alpha fold in both structures. The quaternary arrangement of the subunits is also observed in solution using small-angle X-ray scattering (SAXS).

PREDICTION OF LIGAND BINDING SITE AND ENZYMATIC ACTIVE SITE IN TTPA BY BIOINFORMATIC TOOLS

Anna Pyra¹, Wiesław Świetnicki², Ewa Brzozowska²

 ¹University of Wroclaw, Faculty of Chemistry, Department of Crystallography, 14 F. Joliot-Curie, Wroclaw, 50-383, Poland
²Polish Academy of Sciences, Ludwik Hirszfeld Institute of Immunology and Experimental Therapy, 12 R. Weigl, Wroclaw, 53-114, Poland

TTPA (Tail Tubular Protein A) is a dual-function protein of bacteriophage KP32 [1, 2]. As a tail structural protein, it is involved in phage adhesion to a bacterial cells. TTPA also displays hydrolytic activity towards exopolysaccharides of pathogenic bacteria (EPSs) [1, 2].

X-ray studies showed that TTPA has a helical domain, similar to known bacteriophage tail proteins, and additional structural elements. The former contains peptidoglycan hydrolase domain while the latter- potentially EPS binding region. Due to saccharide diversity and the associated variety of cognate carbohydrate hydrolases, direct prediction of enzyme's specificity is not always possible. To help us understand specificity and the catalytic mechanism of the TTPA enzyme, the protein was examined based on 3D homology models built on corresponding enzymes and the analysis of sequence alignments to known hydrolases. The alignments suggested sugar binding sites and catalytic residues in TTPA. Based on our previous report of hydrolytic activity of TTPA towards maltose [2], the optimized protein homology models were used to identify maltose binding site and the catalytic residues. Many candidate sites were identified and the most likely residues agreed very well with the candidates identified based on structural analysis for enzymes known to be involved in carbohydrate binding and analysis.

In conclusion, the experimental and computational results provided an important information on maltose binding and hydrolysis by TTPA.



Fig. 1. Predicted ligand binding site (A) and catalytic site (B).

- [1] A. Pyra, E. Brzozowska, K. Pawlik, A. Gamian, M. Dauter, Z. Dauter, Sci. Reports. 7 (2017), 2223/1-2223/9.
- [2] E. Brzozowska, A. Pyra, K. Pawlik, M. Janik, S. Górska, N. Urbańska, Z. Drulis-Kawa, A. Gamian, Sci. Reports. 7 (2017), 18048/1-18048/9.

NOWY TYP NIEKANONICZNEJ PARY G-G W RNA ORAZ ODDZIAŁYWANIA Z JONAMI DWUWARTOŚCIOWYMI.

Agnieszka Kiliszek i Wojciech Rypniewski

Instytut Chemii Bioorganicznej, Polska Akademia Nauk, Poznań, Polska

Cząsteczki RNA stanowią kluczowy składnik komórki, zaangażowany w niemal wszystkie aspekty jej aktywności. Wykorzystywane są nie tylko przez naturę, ale również przez ludzi. Używane są jako narzędzia molekularne do manipulacji ekspresji genów, biosensory, nośniki małych cząsteczek czy nanomateriały. Swoją różnorodność funkcjonalną oraz aplikacyjną zawdzięczają możliwości przyjmowania skomplikowanych struktur przestrzennych a ich bogactwo strukturalne dorównuje białkom. Pomimo tego, badania krystalograficzne RNA są nieliczne.

Jednym z elementów odpowiadających za bogactwo struktukturalne cząsteczek RNA są oprócz klasycznych par A-U i G-C, pary niekanoniczne. Do ich tworzenia wykorzystywane jest całe spektrum grup funkcyjnych znajdujących się na pierścieniach zasad azotowych.

W toku prowadzonych badań określiliśmy strukturę przestrzenną oligomeru RNA, który zawiera niekanoniczną parę typu G-G. W większości poznanych do tej pory struktur krystalicznych reszty te przyjmują konformację *syn-anti*, w której zasada purynowa jednej z reszt znajduję się nad pierścieniem cukrowym. Reszty guanozyn oddziałują za pomocą dwóch wiązań wodorowych utworzonych pomiędzy grupą *exo-*aminową a iminową N7 oraz pomiędzy grupą aminową N1 a karbonylową O6. W analizowanych przez nas strukturach w większości przypadków niekanoniczna para G-G przyjmuje "typową" konformcję, natomiast w dwóch dupleksach zaobserwowaliśmy jak dotąd nieznany typ parowania, gdzie obie reszty guanozynowe znajdują się w konformacji *syn*.

Dodatkowo badane cząsteczki RNA zawierają miejsce wiązania jonów Ba²⁺. Porównanie natywnego RNA oraz struktury ze związanym jonem wskazuje, że następuje poszerzenie dużej bruzdy. W celu dokładnego określenia specyficzności wiązania jonów metali jedno- oraz dwuwartościowych i prześledzenia zmian strukturalnych RNA podjęto krystalizację oligomeru RNA z jonami Ca²⁺, Sr²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Cs⁺ oraz Co(NH₄)₆. Dane zarejestrowano dla czterech rodzajów jonów, które poddano dalszej analizie.

REARRANGEMENTS AT THE ZN CENTER IN THE STRUCTURE OF NEW DELHI METALLO-B-LACTAMASE

Joanna Raczynska, Barbara Imiołczyk, Mariusz Jaskolski

Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University

 β -lactam antibiotics are currently the most commonly used antimicrobial drugs, despite wide-spread bacterial resistance to these agents. A common mechanism of resistance is the expression of a β -lactamase which is placed in the periplasmic space of a bacterial cell. There, it binds and hydrolyzes the β -lactam molecules that find their way inside the cell. One group of these enzymes are metallo- β -lactamases and their hydrolytic mechanism relies on the utilization of two tightly bound Zn ions. They are capable of hydrolyzing penicillins, cephalosporins and carbapenems.

New Delhi Metallo- β -lactamase was discovered in 2008 in a *Klebsiella pneumoniae* isolate from a Swedish patient who had previously traveled to and been hospitalized in India. The initially identified variant was named NDM-1; later, additional variants were discovered adding up to the total of 21. Protein Data Bank contains 41 X-ray structures of NDM-1, plus 10 structures of other variants.

NDM-9, which is the subject of this communication, has a single point mutation E152K compared to NDM-1 and no 3D structure published so far. Our crystals of this protein grew in P3₁ space group with four twin domains giving rise to a diffraction pattern with fully overlapping reflections. The structure was refined to R/R_{free} of 7.8/11.6 % and these low values (for a macromolecular structure) reflect the fact that the R factors can get artificially low in the presence of twinning.

The presented structure contains three protein subunits in the asymmetric unit and in each of them a buffer component is bound at the Zn center displacing Asp124 residue, one of the canonical Zn ligands. The bound molecule is also making a strong ionic interaction with a symmetry-related protein molecule. Such rearrangements at the Zn center are unusual and have not been observed in any other NDM structure. Our structure is also an interesting example of how crystal lattice contacts can influence interactions at an enzyme active site and vice versa.

CRYSTAL STRUCTURE AND TOPOLOGY OF HYDROGEN BONDS OF 2ME-5NA SALTS

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 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 six new salts of 2-methyl-5-nitroaniline (2Me-5NA) with inorganic acids.



Fig. 1. The networks of hydrogen bonds in crystal structures of (H-2Me-5NA)HSO₄, (H-2Me-5NA)Br and (H-2Me-5NA)NO₃ at 295K..

Five of obtained crystals have centrosymmetric space groups, but one does not have the centre of symmetry. Structures of all the compounds are stabilized by $N-H\cdots A^{-}$ hydrogen bonds between $-NH_{3}^{+}$ group and inorganic anion. The stability of all the salts was checked in the rage 295-100K and no phase transitions were revealed.

- [1] Levine, B. F. et al. (1979). J. Appl. Phys. 50, 2523-2527.
- [2] Daszkiewicz, M. (2013). Cryst. Growth Des., 13, 2277–2285.

STUDIES ON OPTICAL PROPERTIES AND NON-COVALENT INTERACTIONS IN SULFANILAMIDE SALTS

Joanna Wojnarska, Marlena Gryl and Tomasz Seidler

Jagiellonian University in Kraków, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Optical materials are of major interest in modern science and technology. The rational design of new crystal phases with significant optical properties requires proper selection of crystal building blocks. In multicomponent optical materials at least one component must have large values of (hyper)polarizability (be a NLO-phore), while mutual assembly of molecules maximizes linear and/or nonlinear optical effects.

We have designed two polar multicomponent materials containing sulfanilamide: sulfanilamide sulfamic acid salt ($P2_1$) and sulfanilamide [(4-sulfamoylphenyl) carbamoyl]formic acid (Pc) with substantial nonlinear optical properties. Sulfanilamide molecule built of sulfonamide fragment (strongly electron withdrawing group) attached to the aromatic ring with an amino group in para position (electron donating group), can be considered as NLO-phore. Additionally, sulfanilamide is a well-known drug with antibacterial, anti-neuropathic and other pharmacological properties. Recently, Active Pharmaceutical Ingredients (API) were confirmed as valuable components in crystal engineering of functional materials. [1] APIs are easily accessible and their widespread usage entails a huge amount of diffraction data useful in materials design.

The refractive indices and $\chi(2)$ tensor components were predicted for both materials using theoretical calculations. The theoretical electron density was investigated in order to determine factors leading to the formation of a particular arrangement of molecules.[2] The Hirshfeld Surface [3] and Non-Covalent Interaction analysis [4] were performed to understand non-covalent interactions in both materials. The obtained results allowed for a discussion of the correlation between crystal structure and optical properties.

- [1] M. Gryl, Acta Cryst. B, 71, (2015), 392-405.
- [2] R. Bader. Atoms in Molecules. A Quantum Theory. NewYork: Oxford University Press, 1994.
- [3] M. A. Spackman D. Jayatilaka, CrystEngComm, 11, (2009), 19-32.
- [4] J. Contreas-Garcia. et al. J. Chem. Theory Comput, 7, (2011), 625-632.

BADANIA ZJAWISKA TAUTOMERII PROTONOWEJ AMINOWO-IMINOWEJ W GRUPIE IZOMERYCZNYCH 4-METOKSYFENYLOAMINO-2-TIAZOLIDYNONÓW

<u>Aneta Susela</u>, Andrzej Łapiński^b, Andriy Pyrih^c, Roman Lesyk^a, Andrzej K. Gzella^a

 ^aKatedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań
^bInstytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
^cKatedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analizy strukturalnej trzech izomerycznych 4-metoksyfenyloamino-2-tiazolidynonów, związków podatnych na zjawisko tautomerii protonowej aminowo-iminowej (Rys 1). Badania wymienionego zjawiska dla tej grupy związków nie były wcześniej prowadzone.

Analiza rentgenograficzna struktury kryształów związków 1 - 3 z układem fenylowym podstawionym grupą metoksylową w pozycji *orto, meta* lub *para* (Rys. 2) wykazała, iż wszystkie one posiadają w krysztale formę tautomeryczną aminową (struktura A) (Rys. 1).



Rys. 1. Możliwe formy tautomeryczne związków 1-3



Rys. 2. Struktury związków 1 - 3

A-12

Amidynowy atom wodoru znaleziono na mapie różnicowej przy atomie azotu N7. Na jego protonodonorowy charakter w kryształach związków **2** i **3** wskazują dodatkowo wiązania wodorowe N7–H7···O6ⁱ, w których atom azotu N7 pełni rolę donora, zaś karbonylowy atom tlenu O6ⁱ rolę akceptora protonu (Rys. 3b). W krysztale związku **1**, atom azotu N7 uczestniczy wiązań wodorowych typu N–H···N, w tworzeniu których biorą udział obydwa atomy azotu N3 i N7 grupy amidynowej (-N=C–NH-) (Rys. 3a). Warto zauważyć, że wiązania wodorowe tego typu nie ułatwiają, ale raczej utrudniają rozróżnienie pomiędzy aminowym i iminowym charakterem atomów azotu.



Rys. 3. Wiązania wodorowe (a) w kryształe 1, (b) w kryształach 2 i 3

Do opisu zjawiska tautomerii protonowej aminowo-iminowej wykorzystano dla fazy stałej obok metody rentgenograficznej również technikę widm absorpcyjnych IR oraz rozpraszania Ramana, dla fazy ciekłej natomiast dane spektralne ¹H- i ¹³C-NMR oraz 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 cieczach o różnej polarności (metanol, DMF i benzen) występują w formie tautomerycznej aminowej.

BADANIA STUKTURY 4-(*p*-HALOGENOFENYLO)AMINO-2-TIAZOLIDYNONU W FAZIE STAŁEJ I CIEKŁEJ

<u>Aneta Susel^a, Andrzej Łapiński^b,</u> Andriy Pyrih^c, Roman Lesyk^c, Andrzej K. Gzella^a

^aKatedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań ^bInstytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań

^cKatedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina

Praca stanowi kontynuację badań zjawiska tautomerii protonowej aminowoiminowej w grupie pochodnych 4-fenyloamino-2-tiazolidynonu [1].

Zjawisko tautomerii protonowej występujące w grupie związków heterocyklicznych wykazujących aktywność biologiczną, 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 znaczenie kluczowe [2].

Celem niniejszej pracy było pełne wyjaśnienie struktury 4-(p-F/Cl/Br-fenylo)amino-2-tiazolidynonów (zw. 1 - 3) podatnych na zjawisko tautomerii protonowej aminowo-iminowej.

Na Rysunku 1 przedstawiono możliwe struktury tautomeryczne badanych związków.



Rys. 1. Możliwe struktury tautomeryczne związków 1 - 3

Wyniki analiz spektralnych (¹H- i ¹³C-NMR) oraz analizy rentgenograficznej związków **1** – **3** (Rys. 2) wykazały, iż występują one zarówno w ciele stałym, jak i w cieczy (DMSO) w formie tautomerycznej aminowej. W tym miejscu należy zauważyć, że w grupie 2-(4-F/Cl/Br-fenylo)amino-4-tiazolidynonów izomerycznych do związków




Rys. 2. Struktury związków 1 - 3

Do opisu zjawiska tautomerii protonowej aminowo-iminowej w ciele stałym wykorzystano również technikę widm absorpcyjnych i odbiciowych IR oraz technikę rozpraszania Ramana. Do interpretacji wyników badań eksperymentalnych zastosowano obliczenia kwantowo-mechaniczne DFT/B3LYP/6-311++G(d,p). Wyniki analiz spektralnych w podczerwieni również potwierdziły aminową formę tautomeryczną powyższych związków.

Literatura

[1] M. Kowiel, Praca doktorska, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu (2015).

[2] E. D Raczyńska., W. Kosińska, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, Chem. Rev., 105 (2005), 3561.

BADANIA STUKTURY 4-(*m/p*-TRIFLUOROMETYLOFENYLO)-AMINO-2-TIAZOLIDYNONÓW W FAZIE STAŁEJ I CIEKŁEJ

<u>Aneta Susel</u>,^{*a*} Andrzej Łapiński,^{*b*} Andriy Pyrih,^{*c*} Roman Lesyk,^{*c*} Andrzej K. Gzella ^{*a*}

^aKatedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań ^bInstytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. M. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań ^cKatedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy

Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina

Praca stanowi fragment zakrojonych na szerszą skalę badań zjawiska tautomerii protonowej aminowo-iminowej w grupie pochodnych 4-fenyloamino-2-tiazolidynonu. Poznanie uprzywilejowanej formy tautomerycznej związku ma istotne znaczenie dla zrozumienia procesów biochemicznych zachodzących w organizmie takich jak wiązanie z białkami lub receptorami, a także mechanizmów wielu reakcji chemicznych [1].

Celem niniejszej pracy była synteza (Rys. 1) i wyjaśnienie struktury $4-(m/p-CF_3-fenylo)$ amino-2-tiazolidynonów (zw. **1** i **2**) podatnych na zjawisko tautomerii protonowej aminowo-iminowej (Rys. 2). Pochodnej 4-fenyloamino-2-tiazolidynonu z podstawnikiem CF₃ w pozycji *orto* pierścienia fenylowego nie udało się otrzymać, co oznacza że obecność w pozycji *orto* cząsteczki aniliny podstawnika o charakterze silnie elektrono-akceptorowym skutecznie pozbawia anilinę własności nukleofilowych.





Rys. 2. Możliwe struktury tautomeryczne związków 1 - 3

Wyniki analiz spektralnych (¹H- i ¹³C-NMR) oraz analizy rentgenograficznej związków **1** i **2** (Rys. 3) wykazały, iż występują one tak w fazie stałej, jak i ciekłej (DMSO) w formie tautomerycznej aminowej. Warto zauważyć, że w izomerycznej grupie 2-(o/m/p-CF₃-fenylo)amino-4-tiazolidynonów pochodne z podstawnikiem CF₃ w pozycji *orto* i *meta* posiadają w ciele stałym (w krysztale) formę tautomeryczną nie aminową, lecz iminową [2].



Rys. 3. Struktura związków 1 i 2

Aminowa forma tautomeryczna badanych związków w ciele stałym została również potwierdzona za pomocą techniki widm absorpcyjnych i odbiciowych IR oraz techniki rozpraszania Ramana. Do interpretacji wyników badań eksperymentalnych zastosowano obliczenia kwantowo-mechaniczne DFT/B3LYP/6-311++G(d,p).

- [1] E. D Raczyńska., W. Kosińska, B. Ośmiałowski, R. Gawinecki, Chem. Rev., 105 (2005), 3561.
- [2] M. Kowiel. Praca doktorska, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu (2015).

STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF COPPER(II) COORDINATION COMPOUNDS WITH 2-N-ETHYLAMINO-3-METHYL-4-NITROPYRIDINE N-OXIDE

Jadwiga Lorenc, Iwona Bryndal, Edyta Kucharska, Jerzy Hanuza

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

The pyridine N-oxides are important due to their wide applications in organic syntheses [1], use as bioactive agents in pharmaceuticals [2] and as ligands in metal complexes [3]. Additionally, they often exhibit non-linear optical properties and can be used as "bulk unit" in the functional materials [4].

In previous papers, we reported the X-ray crystal structure and the spectral properties of 2-N-ethylamino-4-nitropyridine N-oxide [5], 2-N-ethylamino-4-nitro-3-(or 5)-methypyridine N-oxide [6], 2-methylamino-3-methyl-4-nitropyridine-N-oxide and its copper(II) complex [7].

Herein, we have extended our interest toward pyridine N-oxides to their metal complexes. The reactions of CuCl₂ with 2-N-ethylamino-3-methyl-4-nitropyridine N-oxide (EN3MPO) afforded two complexes, $[CuCl_2(EN3MPO)]$ (1) and $[CuCl_2(EN3MPO)_2]$ (2), which were obtained as green and dark red crystals, respectively. As evidenced by X-ray structural data, the ligand (EN3MPO) appears to be the chelate in 1, whereas displays differ coordination modes in 2 (Fig. 1).



Fig. 1. The dimeric structure of $[CuCl_2(L)_2]$ (2) with the atom numbering scheme. Symmetry code: (i) -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1.

The IR and UV-VIS spectra have been measured and analyzed on the basis of DFT quantum chemical calculations in which the B3LYP/6-31G(d,p)/lanl2dz approach was applied and related to the X-ray data obtained for the single crystals.

- [1] G. Chelucci, G. Murineddu, G.A. Pinn, *Tetrahedron:Asymmetry* 15 (2004) 1373.
- [2] N.J. Wheate, S. Walker, G.E. Craig, R. Oun, *Dalton Trans.* **39** (2010) 8113.
- [3] M. Shahbazi, F. Mehrzad, M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, J.T. Mague, M. Ardalani, M. Shamsipur, *Inorg. Chim. Acta* **458** (2017) 84.
- [4] H. Koshima, H. Miyamoto, I. Yagi, K. Uosaki, Cryst. Growth Des. 4 (2004) 807.
- [5] J. Lorenc, M. Mączka, K. Hermanowicz, A. Waśkowska, A. Puszko, J. Hanuza, Vib. Spectrosc. 37 (2005) 195.
- [6] J. Lorenc, J. Hanuza, J. Janczak, Vib. Spectrosc. 59 (2012) 59.
- [7] A. Puszko, A. Kochel, J. Wietrzyk, B. Filip-Psurska, J. Jezierska, M. Puszyńska-Tuszkanow, Z. Staszak, A. Adach, J. Lorenc, M. Cieślak-Golonka, *Polyhedron* 50 (2013) 146.

INFLUENCE OF RHODANINE-3-ACETIC ACID ON CONFORMATION OF 1'-[4-(4-(0-METHOXYPHENYL)-PIPERAZIN-1-YL)BUTYL]-3'-METHYL-SPIRO(FLUOREN-9,5'-IMIDAZOLIDINE)-2',4'-DIONE

Ewa Żesławska^a, Wojciech Nitek^b, Waldemar Tejchman^a & Jadwiga Handzlik^c

^aDepartment of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University, Podchorążych 2, 30-084 Kraków ^bFaculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków ^cDepartment of Technology and Biotechnology of Drugs, Jagiellonian University Medical College, Medyczna 9, 30-688 Kraków

Hydantoin (imidazolidin-2,4-dione) is an interesting heterocyclic core of a variety of biologically active compounds and is a grateful pattern for chemical modifications, which can enrich this chemical structure to strengthen, extend or profile its biological activity. Earlier reports show a very high inhibitory potency against multidrug resistance (MDR) cancer efflux pump (ABCB1) for both, the 5-aryl and 5-arylidene, derivatives of hydantoin that also contained an arylpiperazine fragment at position 1 or 3 [1-3]. Taking into account beneficial substituents at position 1 and 3 found for previous potent hydantoin EPIs, we decided to investigate the 3-alkyl and 1-(2-alkoxyphenyl)piperazine derivatives.

In order to extend knowledge about this new chemical group of potential "adjuvants" for anticancer drugs, this study is focused on conformational analysis of one representative basic compound, namely 1'-[4-(4-(o-methoxyphenyl)-piperazin-1-yl)butyl]-3'-methyl-spiro(fluoren-9,5'-imidazolidine)-2',4'-dione (1) and its salt (2) with rhodanine-3-acetic acid (RA). We present crystal and molecular structures and compare the conformational changes of 1 under the influence of the acid molecule RA.



The conformation of **1** molecule seems to be mainly dependent on the flexible aliphatic chain between piperazine and hydantoin rings. The spacer between hydantoin and piperazine rings consists of four methylene groups and adopts bent conformation. Its conformation is similar in both crystal structures.

- [1] G. Spengler, M. Evaristo, J. Handzlik et al., Anticancer Res., 30 (2010) 4867.
- [2] G. Spengler, J. Handzlik, I. Ocsovszki et al. Anticancer Res., 31 (2011) 3285.
- [3] E. Żesławska, A. Kinces, G. Spengler et al. Bioorg. Med. Chem. 24 (2016) 2815.

SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURES OF N-[2-(2,6-DIMETHYLPHENOXY)ETHYL]-1-HYDROXYPROPAN-2-AMINIUM SUCCINATES

Ewa Żesławska^a, Wojciech Nitek^b, Henryk Marona^c & Anna M. Waszkielewicz^c

^aDepartment of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków ^bFaculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, ^cDepartment of Bioorganic Chemistry, Chair of Organic Chemistry, Faculty of Pharmacy, Jagiellonian University Medical College, Medyczna 9, 30-688 Krakow,

Epilepsy is a chronic disorder of the brain that affects people of all ages. According to WHO, approximately 50 million people worldwide suffer from epilepsy, 80% of whom live in low- and middle-income countries and about three fourths do not get the treatment [1]. There are still needs for search of new compounds with anticonvulsant activity which will be effective and safe. In the group of anticonvulsant compounds there are aminoalkanol or aroxyalkyl derivatives, of which two are known as cardiovascular drugs, namely propranolol and mexiletine [2,3]. Our research was focused on structural modifications of these compounds in order to obtain better anticonvulsant properties [4,5].

In order to study the conformational changes of 2N-[(2,6-dimethylphenoxy)ethyl]aminopropan-1-ol, two salts of (R,S)-N-[2-(2,6-dimethylphenoxy)ethyl]-1-hydroxypropan-2-aminium succinate (1s) and (S)-(+)-N-[2-(2,6-dimethylphenoxy)ethyl]-1-hydroxypropan-2-aminium succinate (2s) were obtained. We report two new crystal structures of 1s and 2s. We have analyzed the molecular geometry, intermolecular interactions and crystal packing both enantiomers in racemic mixture (1s) and compared them with crystal and molecular structure of enantiomer S (2s) and with enantiomer R for which the determined crystal structure of hydrochloride was published earlier [4].



The packing of molecules is dominated by $N^+-H\cdots O^-$ and $O-H\cdots O^-$ intermolecular hydrogen bonds. The supramolecular architectures in both crystal structures are very similar. The succinate anions are engaged in hydrogen bonds not only with protonated nitrogen atoms, but also with hydroxy groups.

- [1] WHO, Fact sheets/Epilepsy, 8 February 2018.
- [2] C. Chew, J. Collett, B.Singh, *Drugs* **17** (1979) 161.
- [3] W. Fischer, Seizure J. Br. Epilepsy Assoc. 11 (2002) 285.
- [4] A.M. Waszkielewicz, M. Cegła, E. Żesławska et al., Bioorg. & Med. Chem. 23 (2015) 4197.
- [5] A.M. Waszkielewicz, A. Gunia-Krzyżak, B. Powoźnik et al., Bioorg. & Med. Chem. 24 (2016) 1793.

SUBSTITUENT POSITION EFFECT ON THE CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURES OF 5-BENZYLIDENE-2-THIOHYDANTOIN-3-ACETIC ACID DERIVATIVES

Ewa Żesławska^a, Agnieszka Skórska-Stania^b & Waldemar Tejchman^a

^aDepartment of Chemistry, Institute of Biology, Pedagogical University, Podchorążych 2, 30-084 Kraków ^bFaculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków

Thiohydantoin is a five-membered heterocyclic scaffold, that can be usefully exploited in drug development. Derivatives of 2-thiohydantoin are known as antiviral, anticonvulsant, anticancer and antimicrobials compounds [1-4]. It was also reported their use as herbicidal agents [5]. Our interest is focused on derivatives of 5-benzylidene-2-thiohydantoin containing carboxyalkyl substituent at position 3, which have been synthesized in our group and investigated against antimicrobial activity.

In order to investigate structural properties of selected synthesized compounds, we determined the crystal structures of two 5-benzylidene-2-thiohydantoin derivatives, namely 5-(4'-chlorobenzylidene)-2-thiohydantoin-3-acetic acid (A1) and 5-(2'-chlorobenzylidene)-2-thiohydantoin-3-acetic acid (A2). There are not deposited any crystal structures of 2-thiohydantoin containing carboxyl group in the Cambridge Structural Database (CSD).



We analyzed the impact of substituent positions (*ortho* or *para*) on the crystal and molecular structures, as well as on the intermolecular interactions. The 5-(4'chlorobenzylidene)-2-thiohydantoin fragment in **A1** is almost planar with the angle between the planes of aromatic and 2-thiohydantoin rings being 2.1°, while this angle in **A2** has value 42.3°. Crystal packing in **A1** is dominated by N-H···O and O-H···S intermolecular hydrogen bonds, whereas in **A2**, which crystallizes together with water molecule, different intermolecular hydrogen bonds are observed, namely O-H···O and N-H···S.

- [1] A.A. El-Barbary, A.I. Khodair, E.B. Pedersen, C. Nielsen, J. Med. Chem., 37 (1994) 73.
- [2] M.M.W. Habib, M.A.O. Abdelfattah, A.H. Abadi, Arch. Pharm. Chem. Life Sci., 348 (2015) 1.
- [3] P. Majumdar, C. Bathula, S.M. Basu et al., Eur. J. Med. Chem., 102 (2015) 540.
- [4] S. Baluja, S. Chanda, H. Padalia, P. Ramavat, Int. J. Pharm. Chem. & Biol. Sci., 5 (2015) 196.
- [5] J. Han, J. Wang, H. Dong et al., *Molecules*. 16 (2011) 2833.

CONFORMATIONAL AND CRYSTAL STRUCTURE ANALYSIS OF SELECTIVE ARYLPIPERAZINE DERIVATIVES - LIGANDS OF THE 5-HT₇ RECEPTOR

K. Rzęsikowska, J. Kalinowska-Tłuścik, A. Krawczuk

Department of Crystal Chemistry and Crystal Physics, Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland (e-mail: <u>rzesikowska@chemia.uj.edu.pl</u>)

Background: The search for selective drugs acting on serotonin receptors is actual task, due to increasing number of people suffering from various mental diseases. Arylpiperazine derivatives are well known ligands of the serotonin receptors. Compounds with the arylpiperazine fragment, which show high affinity to the 5-HT₇ receptor, often bind to the 5-HT_{1A} receptor as well. Thus, search for structural features responsible for selective binding to the 5-HT₇, but not to the 5-HT_{1A}, is our main goal.

Materials and methods: Crystal structure analysis was performed for arylpiperazine derivatives with confirmed affinity to the 5-HT7 receptor. Molecular modeling was applied to obtain models of the 5-HT1A and 5-HT7 receptors. Docking study was performed in order to define the differences in the binding mode.

Results: Crystal structure analysis of selected arylpiperazine derivatives, substituted in position 2 or 3 of the aromatic ring with different benzene related substituents, showed a various inductive effect on the π -electron resonance. This have direct impact on pyramidal geometry of the substituted nitrogen atom of the piperazine. Ligands were docked in putative binding sites of the receptor models. Selected poses were compared with conformations observed in the crystal structure to find similarity and differences in geometries.

Conclusions: The angular relationship between the planes of the aromatic rings and their orientation relative to the piperazine ring seem to be the most important criterion allowing selective binding to the 5-HT7 receptor.

Acknowledgements: Compounds presented here were designed in the laboratory of Prof. M. Leopoldo (Universita degli Studi di Bari).

THE ORIGIN OF CHROMIC EFFECTS IN TYRAMINIUM VIOLURATE CRYSTALS

Agnieszka Rydz, <u>Marlena Gryl</u>, Joanna Wojnarska, Anna Krawczuk, Tomasz Seidler, Marcin Kozieł, Katarzyna Ostrowska, Katarzyna Stadnicka

Materials with an ability to exhibit chromic effects are known to have a wide range of applications in industry and technology e.g.in photochromic lenses, as pigments, indicators, paints and in visual displays [1]. Although crystallochromic and solvatochromic effects are the most common chromic phenomena their origin is in many cases is still not well understood.

The source of color has often roots in the different aggregation of molecules in solution or in solid state which is a result of different intermolecular interactions. This is a simplified explanation, which does not give information on the type of interaction influencing the color change directly. Moreover it is not clear how the electron distribution within a particular chromophore is affected by the change of interactions and how that in turn impacts the absorption.

Here we present a new approach towards understanding of chromic effects in crystals by the study of inter and intramolecular interactions using modern quantum crystallographic tools [2,3] and bond polarizability analysis [4]. The presented materials: polymorphic and pseudopolymorphic forms of tyraminium violurate exhibit both crystallochromic and solvatochromic effects and thus are ideal model systems for this kind of study. The structure-property paradigm established for tyraminium violurate crystals brought us much closer to understanding the origin of color in the solid state.

- P. Bamfield, Chromic Phenomena, The Technological Applications of Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry, 2001, ISBN 0-8404-474-4, pp. 1-5.
- [2] Todd A. Keith, AIMAll (Version 17.11.14), TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, 2017.
- [3] Erin R. Johnson, Shahar Keinan, Paula Mori-Sanchez, Julia Contreras-Garcia, Aron J. Cohen, and Weitao Yang, "Revealing Noncovalent Interactions", *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6498, 2010.
- [4] A. Krawczuk, D. Pérez, and P. Macchi, *PolaBer: a program to calculate and visualize distributed atomic polarizabilities based on electron density partitioning, J. Appl. Cryst.* 47 (2014), 1452-1458.

STRUKTURA DŁUGOŁAŃCUCHOWYCH ARYLOPIPERAZYN

Małgorzata Szczesio¹, Tomasz Wróbel²

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź ²Katedra i Zakład Syntezy i Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Chodźki 4a 20-093 Lublin

Układ arylopiperazynowy jest dobrze znany pod kątem jego właściwości farmakologicznych. Długołańcuchowe arylopiperazyny (LCAP) są szeroko badane jako ligandy receptora serotoninowego, działające na ośrodkowy układ nerwowy. Serotonina jest ważnym związkiem, który reguluje funkcje w organizmie odpowiedzialne m.in. stany emocjonalne, sen, ból. Złe funkcjonowanie objawia się chorobami psychicznymi takimi jak depresją, schizofrenia, stany lękowe [1,2].

Zostały określone struktury pochodnych pirymidynowych (rys.) oraz porównane z bazą CSD pod kątem aksjalnego podstawienia pierścienia aromatycznego do piperazyny.



Praca powstała w wyniku realizacji projektu badawczego o nr DEC-2017/01/X/ST4/00955 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki

- [1] Hoyer D, Hannon JP, Martin GR; Pharmacol. Biochem. Behav, (2002) 71, 533-54
- [2] Bojarski AJ, Duszyńska B, Kołaczkowski M, Kowalski P, Kowalska T; Bioorg. Med. Chem. Lett. (2004) 14, 5863–5866

BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH CYKLOALKILOAMINOTIOSEMIKARBAZYDOWYCH O AKTYWNOŚCI TUBERKULOSTATYCZNEJ

Malwina Krause^a, Katarzyna Gobis^a, Andrzej Olczak^b, Małgorzata Szczesio^b

^aKatedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk ^bInstytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka; ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Rosnąca oporność szczepów Mycobacterium tuberculosis wobec obecnie stosowanych leków przeciwgruźliczych spowodowała wzrost zainteresowania poszukiwaniem nowych związków o aktywności przeciwgruźliczej [1]. W wyniku wieloletnich badań prowadzonych przez nasz zespół badawczy wyselekcjonowano grupę pochodnych cykloalkiloaminotiosemikarbazydowych jako związki o najwyższej aktywności tuberkulostatycznej (Rys.) [2].



W niniejszej pracy przedstawiono syntezę 3 pochodnych cykloalkiloaminotiosemikarbazydowych. W pierwszym etapie syntez atom chloru 4-chloropikolinonitrylu poddano podstawieniu morfoliną lub pirolidyną. Następnie podstawiony nitryl przeprowadzono w metyloiminoester. W ostatnim etapie metyloiminoester poddano reakcji z cykloalkilokarbotiohydrazynami.

Strukturę otrzymanych związków potwierdzono przy pomocy badań spektroskopowych, a także poddano rentgenowskiej analizie strukturalnej. Podstawowe parametry krystalograficzne uzyskanych struktur zestawiono w tabeli poniżej (Tab.).

Związek	\mathbb{R}^1	\mathbf{R}^2	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej [Å,°]	R1 [%]
1	-N_O	-N	P2 ₁ /n	9,6767(4), 15,4066(10), 11,4075(4) 97,952(1)	3,4
2	-N_O		P-1	9,1277(5), 9,2367(5), 35,3349(19) 90,778(2), 92,528(2), 116,791(3)	6,8
3	-N		P-1	6,5948(2), 7,8508(2), 19,5610(5) 95,804(1), 95,436(1), 98,808(1)	3,5

Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki UMO-2017/25/B/NZ7/00124.

- Jagielski T., Augustynowicz Kopeć E., Zwolska Z.; Wiadomości lekarskie 3, LXIII, 2010, 230-246.
- [2] Krause M., Gobis K., Foks H. et al.: Frontiers in Medicinal Chemistry, Bonn, Germany, 13-16 march 2016, P021

NEW SUBSTANCES WITH POTENTIAL ANTITUBERCULOSIS PROPERTIES. A COMBINED X-RAY AND NMR STUDY

<u>Michał Żarnik¹</u>, Andrzej Olczak², Barbara Pacholczyk-Sienicka³, Małgorzata Szczesio²

¹Faculty of Chemistry University of Technology; Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
²Institute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology; Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
³Institute of Organic Chemistry, Lodz University of Technology; Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Although *Mycobacterium tuberculosis* were isolated already in 1882, and since then many tuberculostatic compounds have been discovered, tuberculosis still remains a disease that spreads even in developed countries. This creates a challenge for scientists to look for substances that could be used in pharmacotherapy.[1] Our structural studies concern compounds that can be classified as pirazinamide analogs.



Compound	X_1	X_2	X ₃	\mathbf{X}_4	Unit ce	ell parameters [Å,°]	Space group	R[%]
1	N-H	Н	С-Н	O-CH ₃	8.37 18.76 5.11		Pna2 ₁	3.81
2	N	Н	C-Cl	O-NH-iPr	4.82 9.46 12.63	100.54	P21	4.00
3	С-Н	Cl	N	NH-iPr	5.01 8.26 13.63	100.38 92.06 100.37	P-1	4.38

Reference

[1] Cambau E, Drancourt M; Clin Microbiol Infect. 2014;20(3):196-201.

POSTSYNTETYCZNE MODYFIKACJE NOWEGO ELASTYCZNEGO POLIMERU KOORDYNACYJNEGO

Karolina Fercz, Szymon Sobczak, Andrzej Katrusiak

Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul.Umultowska 89, 61-649 Poznań, fercz.karolina@gmail.com

Właściwości nowych polimerów metalo-organicznych (CP, *ang.* coordination polymers) są tematem setek prac badawczych rocznie. Tworzenie coraz bardziej skomplikowanych układów wymaga nie tylko nowatorskich metod syntetycznych, ale również racjonalnego projektowania struktur krystalicznych. Tradycyjnie zmiany w budowie oraz kompozycji polimerów metalo–organicznych osiągane są poprzez dobór źródła metalu i chemicznej modyfikacji organicznych ligandów, którym towarzyszą zmiany w wielkości, kształcie i selektywności porów. Podejście takie nazywane jest PSM (*ang.* "post-synthetic modifcation"). [1] Uzyskanie nowych właściwości w CP jest również możliwe poprzez wykorzystanie zewnętrznego bodźca w postaci temperatury lub ciśnienia. Stosunkowo mała modyfikacja tych ważnych zmiennych termodynamicznych może spowodować zaskakujące zmiany w strukturze cząsteczki i co więcej prowadzić do powstawania nowych odmian polimorficznych. [2,3]

Badaniom poddany został nowy CP, w którym dwudodatni atom niklu jest oktaedrycznie skoordynowany poprzez dwie molekuły 1,3-bis(4-pirydyl)propanu (bpp) oraz dwie grupy nitrowe. W warunkach normalnych $[Ni(bpp)_2(NO_3)_2]_n$ krystalizuje w jednoskośnym układzie krystalograficznym w grupie przestrzennej $P2_1/n$. Podczas badań niskotemperaturowych zaobserwowano przemianę fazową do trójskośnej fazy II powiązaną z zatrzymaniem rotacji grup nitrowych.



Ponadto, $[Ni(bpp)_2(NO_3)_2]_n$ podczas kontaktu z wodą rekrystalizuje w nowy zwiazek wzorze sumarycznym 0 [Ni(bpp)₂(H₂O)₂]_n w którym aniony NO₃²⁻ przestają być związane z atomem metalu. Związek ten krystalizuje w trójskośnym układzie krystalograficznym w grupie *P*-1, przestrzennej Czasteczki bpp zmieniają konformację a materiał zyskuje dodatkową stabilizacje poprzez wiązania wodorowe.

Rys. 1. Zmiany w strukturze $[Ni(bpp)_2(NO_3)_2]_n$ zachodzące w wyniku obniżenia temperatury oraz podczas rekrystalizacji przy użyciu wody jako rozpuszczalnika.

- [1] Kristine K. Tanabe.; M. Cohen Chem. Soc. Rev., 2011,40, 498-519
- [2] Robert M.; Hazen and Lary W. Finger American Scientist, 72, No.2 (March-April 1984), 143-150.
- [3] Patyk E.; Podsiadło M.; Katrusiak A. Cryst. Growth Des. 2015, 15, 4039-4044

BADANIA STRUKTURALNE POCHODNYCH BENZO- I KARBOKSYAMIDYNOWYCH ZAWIERAJĄCYCH RÓŻNE PIERŚCIENIE HETEROCYKLICZNE

Zbigniew Karczmarzyk, Izabela Grzybowska, Waldemar Wysocki, Mariusz Mojzych

Instytut Chemii, Wydział Nauk Ścisłych, Uniwersytet Przyrodniczo-Humanistyczny, ul. 3 Maja 54, 08-110 Siedlce

Aromatyczne bisamidyny, utożsamiane głównie z pentamidyną, propamidyną, berenilem i furamidyną, wykazują szeroki zakres aktywności biologicznej obejmujący działanie przeciwwirusowe, przeciwdrobnoustrojowe, przeciwnowotworowe i antybiotyczne. Wykazano również, iż amidyny jako dikationowe cząsteczki wykazują zdolność wiązania z DNA [1].

W ramach naszych badań nad syntezą, strukturą i aktywnością biologiczną aromatycznych bisamidyn prezentujemy wyniki badań strukturalnych metodami rentgenowskiej analizy strukturalnej (1), metodami obliczeniowymi chemii kwantowej i dokowania molekularnego nowych pochodnych benzo- i karboksyamidynowych zawierających różne pierścienie heterocykliczne.



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.

Literatura

[1] I. J. Simpson, M. Lee, A. Kumar, D. W. Boykin, S. Neidle, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 10 (2000) 2593.

BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSÓW PILLAR[5]ARENU MODYFIKOWANEGO GRUPAMI KARBOKSYLOWYMI

Helena Butkiewicz, Oksana Danylyuk, Sandra Kosiorek, Volodymyr Sashuk

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

Pillar[5]areny modyfikowane grupami karboksylowymi (CPA5) są to syntetyczne związki makrocykliczne, złożone z 5 jednostek hydrohinonu połączonych mostkami metylenowymi w pozycjach 2 i 5 pierścienia aromatycznego. Obecność grup karboksylowych w obu obrzeżach powoduje, że związkite są stosunkowo dobrze rozpuszczalne w wodzie. Kształtem przypominają kolumnę, a ich symetryczna, pięciokątna luka makrocykliczna ma właściwości hydrofobowe. [1] Dzięki ich naturze chemicznej oraz obecności grup karboksylowych, pillar[5]areny karboksylowane stanowią ciekawy obiekt do prowadzenia badań strukturalnych.



Rys. 1. Przedstawienie CPA5 w dwóch rzutach: a) z boku i b) z góry.

W prezentowanej pracy przedstawione zostaną kompleksy typu gość-gospodarz pillar[5]arenów modyfikowanych grupami karboksylowymi ze związkami organicznymi w ciele stałym.

Do wyznaczenia struktury krystalicznej użyto jednej z najdokładniejszych metod oznaczania budowy układów supramolekularnych w ciele stałym - dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na monokryształach. Metoda ta daje możliwość dokładnego ustalenia struktury chemicznej i krystalicznej badanego związku.

Badania te zapewnią odpowiedni wstęp do prac nad zastosowaniem kompleksów CPA5 w projektowaniu nowych układów do transportu i uwalniania leków.

Literatura

[1] O. Danylyuk, V. Sashuk, CrystEngComm, 17 (2015) 719-722

SUPRAMOLEKULARNA STRUKTURA KOKRYSZTAŁÓW DWU POCHODNYCH PIRYDYLOBENZOFURANU Z WYBRANYMI KOFORMERAMI

Ilona B. Materek, Anna E. Kozioł, Marta Mulawka, Michał Chodun

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin

Koncepcja wykorzystania inżynierii krystalicznej w chemii ciała stałego została przedstawiona przez Pepinskiego już w 1955 roku, ale zastosowanie jej zasad w projektowaniu ciał stałych zyskało popularność dopiero pod koniec ubiegłego stulecia [1].

Zrozumienie wzajemnego oddziaływania grup funkcyjnych obecnych w cząsteczce na poziomie supramolekularnym jest warunkiem wstępnym zaprojektowania kokryształu, ponieważ ułatwia to właściwy dobór komponentów. Pewne grupy funkcyjne, takie jak kwasy karboksylowe, amidy czy alkohole są szczególnie podatne na tworzenie syntonów supramolekularnych, ze względu na możliwość tworzenia powtarzalnych motywów wiązań wodorowych [2].

Prezentowane badania opisują oddziaływania międzycząsteczkowe i strukturę supramolekularną kokryształów dwu pochodnych benzofuranu (BFP-1 i BFP-2) (Rys. 1) z wybranymi koformerami, którymi były m.in. kwasy dikarboksylowe, związki monokarboksylowe oraz związki zawierające atom azotu w pierścieniu.



4-(1-benzofuran-2-ylo)pirydyna 4-(5-etylo-1-benzofuran-2-ylo)pirydyna

Rys. 1. Wzory strukturalne pochodnych benzofuranu użytych do syntez

Rola pierścienia pirydyny w tworzeniu oddziaływań międzycząsteczkowych w kryształach badanych faz jest znacząca, ponieważ bierze on udział w tworzeniu oddziaływań *BFP...koformer*. Typowym przykładem syntonu supramolekularnego obserwowanego w strukturach krystalicznych badanych kokryształów jest heterodimer pirydyna...kwas karboksylowy, zidentyfikowany według teorii grafów jako $R_2^2(7)$ (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat syntonu supramolekularnego – pirydyna...kwas karboksylowy

Badania spektroskopowe w podczerwieni wykonane techniką ATR/FT-IR oraz analiza powierzchni Hirshfelda dla otrzymanych faz pozwoliła na określenie funkcji akceptorowej atomu tlenu z układu benzofuranu w tworzeniu oddziaływań międzycząsteczkowych typu C-H...O. Oddziaływania te najczęściej opisują interakcję pomiędzy cząsteczkami BFP w badanych fazach krystalicznych, rzadziej, wzajemne oddziaływanie związku wyjściowego z koformerem. Charakterystyczną cechą budowy krystalicznej analizowanych kompleksów molekularnych jest asocjacja warstwowa stabilizowana poprzez oddziaływania typu C-H...O, C-H... π oraz staking π - π .

- [1] R. R. Kothur, Cryst. Eng. Comm., 16 (2017) 3486-3492.
- [2] N. Shan, M. Zaworotko, Drug Discovery Today, 13 (2008) 440-446

NOWE POCHODNE 2,4-DIHYDROKSYFENYLOTIOAMIDU

<u>Konrad Dyk¹</u>, Daniel Kamiński¹, Anna E. Kozioł¹, Alicja Skrzypek², Joanna Matysiak²

¹Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Chemii, Lublin ²Uniwersytet Przyrodniczy w Lublinie, Katedra Chemii

Obecnie w bazie danych strukturalnych CSD znajduje się 37 struktur związków zawierających w swojej cząsteczce fragment fenylotioamidu. Spośród nich do analizy literaturowej wybraliśmy 4 pochodne fenylotioamidu różniące się podstawnikami R¹. Wyniki przeprowadzonej analizy przedstawiono w Tabeli 1.



Rys. 1. Schemat struktury pochodnych fenylotioamidu.

Tabela 1. Wiązania wodorowe w wybranych pochodnych fenylotioamidu.

Refcode Grupa funkcyjna R ¹		Wiązania wodorowe	Wiązania wodorowe	
		międzycząsteczkowe	wewnątrzcząsteczkowe	
HILLUK [1]	metylowa	N-HS		
GEGZIB [2]	aminotiodiazolowa	N-HN	N-HN	
NUKGEH [3]	4-chlorofenylowa	N-HS		
SOTYAB [4]	3,5-dimetylopirydylowa	N-HN		

Grupa tioamidowa w strukturze kryształów HILLUK i NUKGEH tworzy międzycząsteczkowe wiązania wodorowe N-H...S dające asocjaty liniowe. Z kolei w GEGZIB i SOTYAB występują wiązania wodorowe pomiędzy atomami N-H...N prowadzące do powstawania dimerów. Innym zbadanym kryształem była pochodna z układem 3-hydroksy-4-metoksyfenylowym (ZOPJUL [5]). Obecność grupy hydroksylowej w pierścieniu aromatycznym generuje dodatkową liczbę wiązań wodorowych pomiędzy atomami O-H...S i N-H...S, w których siarka pełni rolę podwójnego akceptora międzycząsteczkowych wiązań wodorowych.

W nowo syntetyzowanych związkach grupy hydroksylowe podstawione są w pozycjach 2 i 4 pierścienia fenylowego, i mogą one pełnić rolę zarówno donorów jak i akceptorów wiązań wodorowych. Dodatkowo występujące w tych związkach grupy estrowe mogą pełnić rolę akceptorów wiązań wodorowych.

Związek 1 (Rys. 2) zawiera jako podstawnik R^1 grupę fenyloestrową, z kolei związek 2 (Rys. 3) zawiera ugrupowanie 1,2,4-triazolowe podstawione także grupą estrową.



Rys. 2. Struktura związku 1 z zaznaczonym wewnątrzcząsteczkowym wiązaniem wodorowym.

Przeprowadzona analiza strukturalna wykazała, że konformacja cząsteczek jest stabilizowana poprzez różne wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe.

W związku 1 obserwujemy tworzenie się wiązania pomiędzy atomami O-H...S, natomiast w związku 2, który posiada podstawnik heterocykliczny tworzą się trzy wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe: N-H...O, N-H...S i N-H...O, ponadto związek 2 zawiera cząsteczkę solwatującą (izopropanol), która jest uwikłana w wiązania międzyczasteczkowe.



Rys. 3. Struktura związku **2** z zaznaczonymi wewnątrzcząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi.

W strukturze kryształu **1** możliwe jest utworzenie jednego wiązania międzycząsteczkowego O-H...O pomiędzy grupą hydroksylową a estrową. Powstałe łańcuchy cząsteczek układają się w warstwy prostopadłe do osi krystalograficznej b (Rys. 4).



Rys. 4. Wiązania międzycząsteczkowe w krysztale 1.

W krysztale solwatu związku 2 tworzy się podwójna wstęga, gdzie każda cząsteczka 2 oddziałuje z dwiema innymi cząsteczkami oraz dwiema cząsteczkami iPrOH. Tworzone są wiązania O-H...N pomiędzy grupą –OH przy atomie C4 fenylu oraz atomem azotu triazolu. Grupa hydroksylowa iPrOH jest donorem wiązania wodorowego O-H...O do estrowego atomu O i akceptorem w wiązaniu utworzonym pomiędzy grupą hydroksylową z pozycji 2 pierścienia aromatycznego.



Rys. 5. Schemat ułożenia cząsteczek w krysztale 2•iPrOH.

- [1] W. Smiszek-Lindert, M. Nowak, J. Kusz, Acta Cryst. E63 (2007) O4030-U2858.
- [2] P. Molina, A. Arques, I. Cartagena, M.A. Alias, M.D. Focesfoces, F.H. Cano, Liebigs Ann Chem, (1988) 133-139.
- [3] G.L. Zhao, Acta Cryst. E71 (2015) O353-U610.
- [4] P.N. Rodier, J.M. Robert, G. Lebaut, Acta Cryst. C48 (1992) 556-558.
- [5] B.V. Varun, A. Sood, K.R. Prabhu, Rsc Adv, 4 (2014) 60798-60807.

NOWE KSZTAŁTY NA FOSFORZE? -ANALIZA TOPOLOGII ROZKŁADU GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ GRUPY FOSFORANOWEJ ZA POMOCĄ DESKRYPTORÓW DORI I RDG

Adrian Mermer

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

Prezentowane wyniki uzyskano dla eksperymentalnego rozkładu gęstości elektronowej dwuhydratu bis(wodorofosfoenolopirogronianu) wapnia [HPO₄C (CH₂)COOH⁻]₂·Ca²⁺·(H₂O)₂ [1] (Rys. 1).

Wykorzystanie deskryptorów gestości elektronowej odwołujących się do gradientu $\rho(\mathbf{r})$ pozwala na wizualizację i identyfikację jej cech niewidocznych w analizie za pomoca pochodnych przestrzennych drugich (laplasjanu). Dwa z nich - zredukowany gradient gestości (Reduced Density Gradient -RDG) [2] i Density Overlap Regions Indicator (DORI) [3] wyróżniają obszary odbiegające od monoeksponencjalnego zaniku $\rho(\mathbf{r})$ (ang. single-exponential decay) związane m.in. z tworzeniem się zarówno słabego jak i silnego wiązania chemicznego [3,4].





Rys. 2. Zestawienie eksperymentalnych map DORI (lewa) i RDG (prawa) w płaszczyźnie definiowanej przez atomy O2-P-O3. Skala barw odpowiada zakresowi [0,1]. Na mapie RDG ukazano część punktów krytycznych zredukowanego gradientu skupionych wokół atomu fosforu. Zielonym kolorem oznaczono punkty krytyczne typu (3,+3), żółtym (3,+1), czerwonym (3,-1) i czarnym (3,-3). Na mapę DORI nałożono linie gradientu $\rho(\mathbf{r})$ w celu ukazania m.in. granic basenów atomowych.

Przedstawione mapy obydwu deskryptorów, ujawniają istnienie obszarów $\rho(\mathbf{r})$ cechujących się silnym odstępstwem od monoeksponencjalnego zaniku w strefie silnie definiowanej przez atomy O-P-O. Można zauważyć pierścieniowo otaczające atom fosforu obszary charakteryzujące się niskimi wartościami RDG (powyżej progu ok. 0.25) i wysokimi wartościami DORI (do granicy ok. 0.98). Na pierścieniach tych można niekiedy wyróżnić także ekstrema znajdujące się w obrębie basenu atomowego fosforu, pomiędzy definiującymi płaszczyznę O-P-O atomami tlenu (Rys. 2).

W dotychczasowych badaniach eksperymentalnej gęstości elektronowej fosforanów, w bezpośrednim otoczeniu centralnego atomu fosforu zaobserwowano obszary ujemnego Laplasjanu związane z lokalną koncentracją ładunku ujemnego (VSCC) [5]. Obszary te łączą się ze sobą lub są całkowicie rozdzielone przez dodatni Laplasjan w zależności od otoczenia chemicznego atomów tlenu. RDG ukazuje jednak obecność wokół atomu fosforu ciągłych (choć niejednorodnych) pierścieni określonych przez niskie wartości zredukowanego gradientu, znajdujących się w odległościach zbliżonych do obserwowanych VSCC. Podobny obraz przedstawiają mapy DORI, które wykazują jednak większe zróżnicowanie obserwowanych kształtów (Rys. 2 i 3).

Bardziej szczegółowy obraz ukazuje się z analizy iloczynu znaku drugiej składowej laplasjanu λ_2 i gęstości elektronowej zmapowanego na powierzchnie RDG i DORI. Oddziaływania wiążące wykazują ujemne, niewiążące zaś dodatnie wartości [sign $(\lambda_2) \cdot \rho(\mathbf{r})$] [2,3]. Zastosowanie tej metody ujawnia, iż możliwe jest uzyskanie powierzchni wokół fosforu w obszarze omawianych pierścieni, dla których [sign $(\lambda_2) \cdot \rho(\mathbf{r}) < 0$] zarówno dla stosunkowo niskich RDG jak i dla wysokich DORI (Rys. 3).



Rys. 3. Powierzchnie RDG (0.318, lewa) i DORI (0.85, prawa) ze zmapowanym [sign(λ_2) $\rho(\mathbf{r})$].

- [1] T. Lis, M. Kuczek, Acta Cryst. C., 47 (1991) 1598.
- [2] E. R. Johnson, S. Keinan, J. Mori-Sanchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen, W. Yang, J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 6498.
- [3] P. de Silva, C. Corminboeuf, J. Chem. Theory Comput., 10 (2014) 3745.
- [4] R. A. Boto, J.-P. Piquemal, J. Contreras-García, Theor. Chem. Acc., 136 (2017):139.
- [5] A. Mermer, P. Starynowicz, Acta Cryst. B., 68 (2012) 625.

PROJEKTOWANIE, SYNTEZA I ANALIZA STRUKTURALNA SOLI HYBRYDOWYCH TYPU PEROWSKIT Z KOMPLEKSAMI OŁOWIOWO-HALOGENKOWYMI I METYLOPOCHODNYMI PIPERYDYNY

Paweł Socha, Łukasz Dobrzycki i 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

Hybrydowe sole typu perowskitu są interesującymi z punktu widzenia chemii materiałowej układami o szerokich możliwych zastosowaniach [1, 2]. W zależności od wielkości i kształtu kationu organicznego można uzyskać strukturę krystaliczną 0-D, 1-D, 2-D lub 3-D spolimeryzowanych kompleksów nieorganicznych. Właściwości fizykochemiczne tych materiałów ściśle zależą od architektury, rodzaju kationów metali i anionów halogenkowych, co stwarza wiele możliwości potencjalnych modyfikacji. Niniejszy komunikat koncentruje się na układach ołowiowo-halogenkowych (chlorki, bromki) z metylopochodnymi piperydyny. Piperydyna jest sześcioczłonową heterocykliczną aminą alifatyczną, która może być stosunkowo łatwo modyfikowana przez podstawienie grupą metylową w różnych pozycjach w pierścieniu. Halogenek ołowiu tworzy oktaedryczny kompleks PbX6⁻⁴. Oczekiwane jest, że może tworzyć różne motywy spolimeryzowanych kompleksów nieorganicznych, takich jak łańcuchy 1-D, warstwy 2-D czy motywy trójwymiarowe 3-D [1, 2, 3].

Zsyntezowano i przebadano pod względem strukturalnym, korzystając z metody dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokrysztale, 9 różnych układów, z których 6 stanowiło pochodne bromkowe zaś 3 chlorkowe. W pierwszym przypadku, część nieorganiczna wykazywała strukturę łańcuchową typu 1-D dla 5 kryształów. Pomimo różnic w pozycji grupy metylowej w pierścieniu większość z nich była ze sobą izostrukturalna. W przypadku układu zawierającego 4-metylopiperydynę utworzyła się architektura 3-D (**Rys. 1**). Analogiczne układy zawierające chlor zamiast bromu charakteryzowały się wyłącznie architekturą 2-D. Jest to związane z wielkością promienia jonowego anionu halogenowego.

- [1] Liu, M., Johnston, M. B. & Snaith, H. J. (2013). Nature, 501, , 395-398
- [2] Ye, H.-Y., Liao, W.-Q., Hu, C.-L., Zhang, Y., You, Y.-M., Mao, J.-G., Li, P.-F. & Xiong, R.-G. (2016). Adv. Mater., 28, 2579–2586
- [3] Dobrzycki, L. & Wozniak, K. (2009). Journal of Molecular Structure 921, 18–33



Rys. 1 Struktura 3D układu otrzymanej soli hybrydowej zawierająca spolimeryzowane grupy kompleksowych anionów (rzut w kierunku c)

SUPRAMOLECULAR MOTIFS IN SYNTHETIC PEPTIDES. SYNTHON POLYMORHISM IN THE N-BENZOYL-2` HYDROXY-3-METHYLISOVALINE

Joanna Bojarska,^a Milan Remko,^b Jakub M. Wojciechowski,^a Izabela D. Madura,^c Andrzej Olczak,^a Anna Pietrzak,^a Krzysztof Kaczmarek^d and Wojciech M. Wolf^a

^aInstitute of General and Ecological Chemistry, Lodz University of Technology, Faculty of Chemistry, Żeromskiego 116, Lodz 90-924, ^bRemedika, Sustekova 1, 85104, Bratislava, Slovakia, ^cWarsaw University of Technology, Faculty of Chemistry, Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland, ^dInstitute of Organic Chemistry, Lodz University of Technology, Faculty of Chemistry, Żeromskiego 116, Lodz 90-924.

Recently, short peptides have attracted an increasing interest due to their numerous advantages and applications. These natural compounds have provided the most prevalent per se molecular platform to generate a wide range of emerging i.e. supramolecular biofunctional materials in drug delivery, cancer therapy, immunology and so on [1]. Amino acids, simple building blocks in living systems, whose architecture is controlled by a plethora of supramolecular interactions, play a valuable role in understanding biological processes. Design of smart peptide materials should be based on the knowledge of intercontacts at a molecular and higher topological level. Nevertheless, information in this subject is very scarce. We propose a new avenue in of short peptides using supramolecular H-bond synthon concept. studies Supramolecular synthons are the smallest structural units leading at the atomic level to the supramolecular structure via a specific spatial arrangement of the relevant intercontacts [2]. A holistic view on the supramolecular structure landscape, allowing a profound exploration taking into account the proper recognition and precise consideration of the subtle noncovalent effects and understanding the function of the particular synthons on the subsequent levels of supramolecular architectures is relevant to a better understanding of complex biological systems.

N-benzoyl-2`-hydroxy-3-methylisovaline (DL-N-benzoyl-2-isopropylserine), a monopeptide model, represents synthon polymorphism, which can be interesting *inter* alia from the modern supramolecular biofunctional materials point of view. It is noteworthy that isovaline is unique amino acid performing crucial roles in medicine. In all likelihood it will be a plausible anti-seizure drug for epilepsy [3,4] or could be a modern type of analgesic drug (as an adjuvant for propofol) because of its structural similarity to glycine and GABA neurotransmitters responsible for inhibiting pain in the nervous system [5]. A novel crystalline phase (1) was successfully synthesized and its solid-state supramolecular architecture was comprehensively compared with the previously reported polymorphic form (2), deposited in CSD as *Private Communication* by Karr & Fronczek [ref. code KOSMOW], in terms of molecular conformation, qualitative and quantitative analysis of intermolecular interactions, including their energies evaluation, by a single X-ray structural study supported by Hirshfeld surface (HS) [6], DFT [7] and PIXEL [8] vs. CrystalExplorer [9] programs. (1) crystallizes in $P2_1/c$, with the unit cell parameters: a = 10.7070(10), b = 12.8810(10), c = 12.8810(10)10.9070(10) Å, $\beta = 110.360(10)^{\circ}$, $V = 1300.8(2 Å^3, Z = 4, R = 0.0392$, while (2) in $P2_1/n$ space group, with the following unit cell dimensions: a = 12.640(2), b =

15.958(3), c = 13.087(3) Å, $\beta = 100.314(8)^{\circ}$, V = 2597.1(9) Å³, Z = 8. The geometries of S and R enantiomers were optimized in the gas-phase and solvated state using DFT at the B3LYP-D3/6-311++G(d, p) basis set level of theory and CPCM was exploited for the evaluation of the hydration effect. The investigation of 3-D HS maps and corresponding 2-D fingerprint plots revealed general similarity of interactions in both polymorphs and closely related isovaline derivatives retrieved from the CSD (ver. 5.39, last update February 2018) [10], dominated by H.H., O.H/H.O and C.H/H.C interactions, contributing to about 95 % of total HS area. Nevertheless, in the case of (2) $\pi^{--}\pi$ stacking (C--C) intercontacts, [centroid-to-centroid distance ~ 3.9 Å], elegantly visualized on the shape-index maps, play an incontestable role in driving the polymorphism formation. The interplay of strong and weak interactions in the formation of a variety of basic and so-called large synthons (LSAMs) at subsequent levels of the supramolecular architecture is discussed in detail. Overall, the supramolecular assemblies are composed of large synthons in the form of layer in (1) and pseudohexagonally packed ribbons in (2), sustained by strong hydrogen bonds (alternating catemer-dimer mix) and $\pi^{-}\pi$ contacts, respectively. Two methodologies were used for examination of intermolecular interaction motifs as identified in crystals of both polymorphs. Special emphasis was put on energy contributions comparison. The classic Gavezzotti model as well the Energy Framework implemented in the PIXELC and CrystalExplorer programs gave results which will be interpreted in terms of the polymorph stability.



- [1] Zhou, J.; Li, J.; Du, X.; Xu, B. *Biomaterials*, **2017**, *129*, 1-27.
- [2] Desiraju, G.R. Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2311-2327.
- [3] Yu, W.; Shin, D.S. Molecular & Cellular Epilepsy, 2014, 179, e179-e181.
- [4] Smith, Y.W.; Pilitsis, J.G.; Shin, D.S. Neurosci. Lett., 2015, 599, 125-128.
- [5] Martin, B. Anesth. Analg., 2015, 121(6), 1415-1416.
- [6] Spackman, M.A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm.*, **2009**, *11*, 19-32
- [7] Parr, R.G.; Wang, W. DFT of Atoms and Molecules, Oxford University Press, New York, 1994.
- [8] Gavezzotti, A. New J. Chem. 2011, 35, 1360-1368.
- [9] MacKenzie, C.F.; Spackman, P.R.; Jayatilaka, D.; Spackman, M.A. IUCr, 2017, 4, 575-587.
- [10] Groom, C.R.; Bruno, I.J.; Lightfoot, M.P.; Ward, S.C. Acta Cryst., 2016, B2, 171-179.

THE LANDSCAPE OF SUPRAMOLECULAR INTERACTIONS IN ANTIDIABETIC AGENTS

Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Andrzej Olczak and Andrzej Fruziński

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

Supramolecular interactions, that play a key role in biological systems, have gained great attention in current years. Subtle non-covalent interactions such as for instance hydrogen or halogen bonds have a remarkable effect on supramolecular arrangement of molecules [1]. There are two main classes of oral antidiabetic drugs, which stimulate the pancreas to produce more insulin: the sulfonylureas and meglitinides. The first group share a rather similar *para*-substituted arylsulfonylurea structures, while the meglitinides belong to two structurally different compounds: repaglinide and nateglinide. Recently, in our lab a series of crystals of different forms of repaglinide were obtained and high quality X-Ray diffraction data were collected on the Rigaku Synergy Duaflex diffractometer at 100K. On the other hand, a search of CSD (Ver. 5.39, May 2018 release) revealed many polymorphic and pseudopolymorphic forms of sulfonylureas. As a consequence, we have directed our attention to elucidation the relationship between the molecular structures of the mentioned above antidiabetic drugs and comparative systematic classification of non-covalent intercontacts by Hirshfeld surface analysis [3]. Analysis revealed mainly H^{...}H, O^{...}H, C^{...}H (C-H^{...} π), but also Cl^{...}H(O, C,) C^{...}C ($\pi^{...}\pi$), N^{...}H(O), C^{...}O ($\pi^{...}$ lone pair), O^{...}O (lone pair^{...}lone pair) intercontacts. Nonetheless, H.H, O.H/H.O and C.H/H.C contacts are dominative. A profound scrutiny confirmed that in spite of a small contribution of $\pi \cdots \pi$ stacking to the crystal lattice, they seemed to be intrinsic in assisting the overall stabilization of the supramolecular architectures, especially in the cases of repaglinide structures. Generally speaking, a careful control of the solid-state behavior through the use of weak intercontacts allowing to discover and understand trends in building of supramolecular architectures by non-covalent intercontacts, might stimulate further crystal engineering and supramolecular processes of this class of drugs.

- [1] G.R. Desiraju, T. Steiner, The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology, 1999.
- [2] L. Lane, J.S. Snyder, S. R. Collins. *Pharmacology for canadian health care practice*, 2016.
- [3] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, CrystEngComm, 2009, 11(1), 19-32.

FLUOROWANE FOSFONIANOWE ANALOGI FENYLOALANINY JAKO MATERIAŁY WYKAZUJĄCE CIEKAWE WŁAŚCIWOŚCI TERMICZNE

Jakub Mrzygłód, Agnieszka Janiak

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, ul. Umultowska 89b 61-614 Poznań

Od ponad dekady wzrasta zainteresowanie związkami organicznymi i nieorganicznymi, które wykazują nietypową rozszerzalność termiczną w ciele stałym. Zjawisko to jest wynikiem zwiększenia amplitudy drgań anharmonicznych atomów wchodzących w skład cząsteczek. Mogą wystąpić trzy rodzaje efektów cieplnych: dodatnia ekspansja termiczna (PTE), ujemna ekspansja termiczna (NTE) i zerowa ekspansja termiczna (ZTE)[1]. Podczas gdy większość materiałów molekularnych wykazuje PTE, a więc ulega ekspansji ze wzrostem temperatury, materiały z ZTE (nie ulegają ekspansji) lub NTE (kurczą się wraz ze wzrostem temperatury) występują stosunkowo rzadko. Dla większości materiałów molekularnych, które nie wykazują żadnych szczególnych zachowań termicznych, współczynnik PTE przyjmuje wartość nie większą niż 20 MK⁻¹[2].

Komunikat przedstawia trzy struktury krystaliczne nowych fluorowanych analogów fenyloalaniny, które wykazują interesujące efekty termiczne w swoich fazach krystalicznych. Stwierdzono, że kryształy badanych związków ulegają dodatniej liniowej rozszerzalności termicznej, rzędu 132-199 MK⁻¹, charakteryzującej się dużą anizotropią wzdłuż jednej z trzech osi głównych (X3). Powiązany z tym objętościowy współczynnik rozszerzalności termicznej jest bliski 200 MK⁻¹ i koresponduje z wartościami literaturowymi określanymi mianem "kolosalne"[1].



Rys. 1. (a) Badane związki. (b) Przesunięcia cząsteczek wywołane ekspansją termiczną wzdłuż osi X3 w kryształach jednego z badanych związków.

Synteza badanych związków przeprowadzona została na Wydziale Chemii UAM, w grupie badawczej kierowanej przez prof. UAM dr hab. Donatę Pluskotę-Karwatkę.

- A. L. Goodwin, M. Calleja, M. J. Conteriom, M. T. Dove, J. S. O. Evans, D. A. Keen, L. Peters and M. G. Tucker, Science, 2008, 319, 794.
- [2] R. S. Krishnan, R. Srinivasan, S. Devanarayanan, Thermal Expansion of Crystal, Pergamon, 1979.

POCHODNE KWASU CHROMONO-3-KARBOKSYLOWEGO

Adam Truchlewski¹, Małgorzata Szczesio¹, Andrzej Olczak¹, Andrzej Stańczak², Marta Szumilak²

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź ²Zakład Farmacji Szpitalnej, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź

Pochodne kwasu chromono-3-karboksylowego zostały zaprojektowane, jako potencjalne bisinterkalatory o aktywności cytotoksycznej [1]. Badania oddziaływania tych związków z dwuniciowym DNA nie potwierdziły ich właściwości interkalujących [2]. Wykazano jednak ich aktywność antyproliferacyjną wobec komórek czterech linii nowotworowych: A375, PC-3, DU-145 oraz MCF-7 [1, 3].

Związki **A** i **B** zostały zbadane rentgenograficznie. Związek **B** jest w postaci chlorowodorku. W krysztale struktura obu zbadanych związków wykazuje nieuporządkowanie. Nieuporządkowanie dla związku **A** jest zorientowane na płaskich fragmentach a dla związku **B** na łączniku (rys.).



	związek A	związek B
Grupa przestrzenna	$P2_1/c$	C2/c
a; b; c (Å)	9,0905; 18,3042; 14,5551	37,1735; 6,1024; 28,7098
α; β; γ (°)	90; 104,8037; 90	90; 117,533; 90
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0,056	0,038

- [1] A. Szulawska-Mroczek, M. Szumilak, M. Szczesio, A. Olczak, R.B. Nazarski, W. Lewgowd, M. Czyz, A. Stańczak; *Arch. Pharm. Chemistry in Life Science*; **346** (2013) 34.
- [2] M. Szumilak, A. Merecz, M. Stręk, A. Stańczak, B. T. Karwowski International Journal of Molecular Sciences; 17 (2016), 1560.
- [3] M. Szumilak, M. Gałdyszynska, K. Domińska, A. Stańczak, A. W. Piastowska-Ciesielska Acta Biochimica Polonica; 64 (2017), 307.

POCHODNE HYDRAZYDOWE O DZIAŁANIU PRZECIWBAKTERYJNYM

<u>Ida Mazerant-Politowicz¹</u>, Małgorzata Szczesio¹, Katarzyna Gobis², Izabela Korona-Głowniak³, Andrzej Olczak¹ i Marek L. Główka¹

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź
²Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, Al.Gen. J.Hallera 107, 80-416 Gdańsk
³Katedra i Zakład Mikrobiologii Farmaceutycznej z Pracownią Diagnostyki Mikrobiologicznej, ul.Chodźki 1, 20-093 Lublin

W celu odnalezienia odpowiednich substancji aktywnych przeciwbakteryjnie poddaliśmy badaniom serie pochodnych hydrazydowych.

Z zastosowaniem metod krystalografii rentgenowskiej określiliśmy struktury trzech nowych związków (*Tab.*).



	Grupa przestrzenna	R (%)	R1	R2
1	P2 ₁ /n	4,76	Cl	-N_N-Ph
2	P21/c	2,58	Cl	
3	P2 ₁ /c	2,9	Me	N O

Związki wykazują aktywność przeciw szczepom bakterii gram dodatnich i ujemnych oraz grzybom.

Wszystkie prezentowane związki zostały zbadane w formie *zwitterionów*. Powoduje to tworzenie się wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego, a co za tym idzie "wypłaszczenie" struktur.

- [1] M.Szczesio, A.Olczak, I.Mazerant, K.Gobis, H.Foks i M.L.Główka, Acta Cryst. C, 73 (2017) 84.
- [2] M.Szczesio, J.Gołka, I. Korona-Głowniak, C.Orlewska, K.Gobis, A.Olczak, Acta Cryst. C **74** (2018) 400

PRZEŁĄCZANIE ODDZIAŁYWAŃ – ROLA PODSTAWNIKA NH2 W STEROWANIU WIĄZANIAMI HALOGENOWYMI

Paulina H. Marek^{1,2}, Izabela D. Madura¹

¹Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa. ²Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa.

Na przestrzeni ostatnich lat wzroslo zainteresowanie wiązaniami halogenowymi, z uwagi ma możliwość ich wykorzystania w inżynierii krystalicznej. [1] Mogą się one tworzyć w skutek pojawiania się na atomie halogenu obszaru zubożonego w elektrony, tak zwanej dziury σ (σ -hole). Lokalny ładunek dodatni jest więc w stanie wytworzyć wiązanie z nukleofilową grupą dostępną w strukturze. Donorem elektronów w wiązaniu może być zarówno atom tlenu, jak i inny halogen. W efekcie, wiązania te wykazują bardziej kierunkowy charakter od wiązań wodorowych. Co więcej, zarówno ich energia jak i geometria mogą być w latwy sposób modyfikowane przez otoczenie chemiczne halogenu. [2] W licznych pracach pokazywano jak zmiana hybrydyzacji węgla, do którego przyłączony jest podstawnik halogenowy wpływa na tworzące się oddziaływania halogenowe. Szczególnie szeroko badano oddziaływania tworzone przez podstawnik chlorkowy.

W niniejszej pracy przedstawiono jak obecność i względne położenie grupy aminowej (NH₂) wpływa na preferencje oddziaływania podstawnika bromowego na przykładzie prostych pochodnych benzenu: 1-bromo-3-nitrobenzenu (**BN**) [3], 2-amino-1-bromo-3-nitrobenzen (**3ABN**) i 1-amino-4-bromo-2-nitrobenzen (**4ABN**). By wyjaśnić zaobserwowane zmiany w sposobie oddziaływania halogenu wykorzystano obliczenia metodami DFT. W celu przeanalizowania efektów elektronowych, w każdym przypadku określono wartość parametru cSAR [4] dla każdego z podstawników obecnych w cząsteczce. W celu przeanalizowania rozkład ładunków w cząsteczkach, wygenerowano powierzchnie EPS (*Electrostatic Potential Surface*). Analiza strukturalna wspomagana metodami teoretycznymi pozwoliła określić w jaki sposób grupa aminowa wpływa na rozkład ładunku elektronowego na podstawnikach Br i NO₂ i jaki ma wpływ na charakter tworzących się wiązań halogenowych oraz upakowanie czasteczek w strukturach krystalicznych.



- [1] P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, Acc. Chem . Res. 8, 386, 2005.
- [2] K. E. Riley, J. S. Murray, P. Politzer, M. C. Concha, P. Hobza, J. Chem. Theory Comput. 5, 155, 2009.
- [3] T. L. Charlton, J. Trotter, Acta Cryst. 16, 313, 1963.
- [4] O. A. Stasyuk, H. Szatylowicz, C. F. Guerra, T. M. Krygowski, Struct Chem 26, 905, 2015.

SYNTEZA I BADANIA STRUKTURALNE CZTEROKOORDYNACYJNYCH KOMPLEKSÓW NI(II) Z LIGANDAMI ENAMINOKETONOWYMI ORAZ PRODUKTÓW ICH REAKCJI Z AMINAMI HETEROCYKLICZNYMI

Kamila Pruszkowska, Adam Krówczyński, Łukasz Dobrzycki, Michał Cyrański

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-089 Warszawa

Dzięki obecności wolnej pary elektronowej na atomie azotu, heterocykliczne aminy aromatyczne są często wykorzystywanymi ligandami w chemii koordynacyjnej. Znanych jest wiele różnorodnych struktur krystalicznych tych substancji zarówno ze związkami organicznymi jak i metalami takimi jak: Pt, Pd, Cu, Ru. Związki te są szeroko stosowane jako katalizatory w syntezie organicznej. [1]

Przedmiotem badań jest synteza organiczna oraz analiza strukturalna nowych kompleksów na bazie metaloorganicznego rdzenia – enaminoketonowej pochodnej Ni(II): 1,3-bis(4-cyjanobenzoilowinyloamino)propano Ni(II). Związek ten wykazuje tendencję do tworzenia kompleksów z heterocyklicznymi aminami aromatycznymi. Uzyskanie kryształów niektórych układów jest bardzo skomplikowane ze względu na ich ograniczoną trwałość. W celu zwiększenia trwałości kompleksów zastosowane zostały ligandy zawierające grupy o określonej polarności.

W prezentacji przedstawiona zostanie analiza wpływu budowy molekularnej heterocyklicznych aromatycznych ligandów aminowych na zdolność tworzenia, trwałość i strukturę krystaliczną otrzymanych kompleksów.



Rys. 1. Porównanie geometrii otrzymanych układów a) 1,3-bis(4-cyjanobenzoilowinyloamino)propano Ni(II) bez przyłączonych ligandów, b) kompleks z dimetyloaminopirydyną. c) kompleks z 4metoksypirydyną

Literatura

[1] D.J. Brown, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyridine Metal Complexes, 1985, Wiley-Interscience.

SYNTEZA I STRUKTURA KRYSTALICZNA 1-(4-CHLOROFENYLO)-3-[1-[(4-METOKSYFENYLO)--IMIDAZOLIDYN-2-YLIDENO]AMINO]MOCZNIKA

<u>Waldemar Wysocki</u>¹, Monika Aletańska-Kozak², Zbigniew Karczmarzyk¹, Ewa Olender¹, Dariusz Matosiuk²

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

Kontynuując nasze badania nad związkami zawierającymi układ aminoimidazolinowy o potencjalnym działaniu farmakologicznym przedstawiamy 1-(4-chlorofenylo)-3-[1-[(4strukture krystaliczna svnteze i metoksyfenylo)imidazolidyn-2-ylideno]amino]mocznika. Zwiazek ten otrzymano reakcji odpowiednia, otrzymaną poddajac Z jodowodorków, 1-arylo-2hydrazynolidenoimidazolidyne z izocyjanianem 4-chlorofenylu [1].

We wstępnych badaniach farmakologicznych związek ten wykazuje aktywność przeciwdrobnoustrojową. W układach tych możliwe są różne amino-iminowe i ketoenolowe równowagi tautomeryczne, a przesunięcie ich w kierunku jednej z form tautomerycznych może decydować o reaktywności związków i ich aktywności biologicznej.



<u>Dane krystalograficzne:</u> C₁₇H₁₈ClN₅O₂, $M_r = 359.81$, układ jednoskośny, $P2_1/n$, a = 14.5472 (15), b = 5.9044 (5), c = 19.737 (2) Å, $\beta = 92.906$ (10)°, V = 1693.1 (3) Å³, Z = 4, $D_x = 1.412$ gcm⁻³, $\mu = 0.248$ mm⁻¹, $MoK\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å, T = 296 (2) K, R = 0.0550 dla 2434 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.

STRUKTURY KRYSTALICZNE CZWARTORZĘDOWYCH SOLI FENANTRO[9,10-c]-2,1,3-TIADIAZOLI

Jan Alfuth¹, Tadeusz Połoński¹, Artur Sikorski² i Teresa Olszewska¹

¹Katedra Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk
²Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

1,2,5-Chalkogenadiazole są jednymi z częściej spotykanych przykładów cząsteczek tworzących wiązania chalkogenowe [1]. W ich strukturze krystalicznej występują uporządkowane struktury dimeryczne lub polimeryczne stabilizowane cyklicznym czteroczłonowym syntonem supramolekularnym $[E \cdots N]_2$, gdzie E = Se lub Te, realizowanym poprzez dwa wiązania chalkogen \cdots heteroatom (Rys. 1).



Rys. 1. Oddziaływania chalkogen…heteroatom występujące w 1,2,5-chalkogenadiazolach [2].

Alkilowanie jednego z atomów azotu benzo-2,1,3-chalkogenodiazoli prowadzi do otrzymania soli czwartorzędowych. W ich sieciach krystalicznych dochodzi do rozbicia czteroczłonowego syntonu obserwowanego w związkach bazowych w skutek zaangażowania atomu chalkogenu w oddziaływanie z odpowiednim anionem. Struktura powstających w solach motywów supramolekularnych uzależniona jest od zastosowanego anionu i warunków krystalizacji [3].

Przedstawiona obserwacja stała się inspiracją do przebadania przez nas kilku soli czwartorzędowych o rdzeniu fenantro[9,10-*c*]-2,1,3-chalkogenadiazoli, w których układ skondensowanych pierścieni aromatycznych (uczestniczących w oddziaływaniach π -stackingowych) może współzawodniczyć z innymi odziaływaniami drugorzędowymi w procesie agregacji w fazie stałej. Badane sole zostały uzyskane w reakcji metylowania fenantro[9,10-*c*]-2,1,3-tiadiazolu trifluorometanosulfonianem metylu – **1a**, a następnie poprzez wymianę anionu, mieszając roztwór soli **1a** z nadmiarem roztworu jodku sodu lub bromku tetra-*n*-butyloamoniowego, uzyskano związki **1b i 1c** (Rys. 2).



Rys. 2.

W niniejszym komunikacie prezentowane są dwie struktury krystaliczne: trifluorometanosulfonianu *N*-metylo-fenantro[9,10-c]-2,1,3-tiadiazoliowego **1a** oraz jodku *N*-metylo-fenantro[9,10-c]-2,1,3-tiadiazoliowego **1b** (Rys. 3-4).



Rys. 3. Widok części niezależnej komórki elementarnej związku **1a** (a) oraz upakowanie jonów w sieci krystalicznej w tymże związku (b).



Rys. 4. Widok części niezależnej komórki elementarnej związku **1b** (a) oraz upakowanie jonów w sieci krystalicznej tegoż związku (b).

- [1] Oliveira V., Cremer D., Kraka E., J. Phys. Chem. A, 2017, 121, 6845-6862.
- [2] Cozzolino A.F., Vargas-Baca I., Mansour S., Mahmoudkhani A.H., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 3184-3190.
- [3] J. N. Nunn, J. T. Ralph, J. Chem. Soc., 1965, 6769-6777.
SYNTONY WIĄZAŃ WODOROWYCH W KOMPLEKSACH MOLEKULARNYCH GLICYNY I KWASU NIKOTYNOWEGO Z KWASEM DIPIKOLINOWYM – ANALIZA W UJĘCIU TEORII DFT ORAZ QTAIM

Barbara Bankiewicz, Sławomir Wojtulewski

Instytut Chemii, Uniwersytet w Białymstoku, K. Ciołkowskiego 1K, 15-245 Białystok

Wiązanie wodorowe to szczególny rodzaj oddziaływań niekowalencyjnych. Silnie zmieniają właściwości fizyczne i chemiczne cząsteczek, wpływając na przebieg procesów biochemicznych, biofizycznych i chemicznych [1–3]. Wiązania wodorowe są obecne w kryształach molekularnych oraz odgrywają istotną rolę w stabilizacji ich struktur krystalicznych. Ze względu na silnie kierunkowy charakter wiązania wodorowe wpływają na geometrię układów. Niekiedy, cząsteczki w krysztale przyjmują konformację mniej korzystną energetycznie formując synton molekularny wiązań wodorowych, który umożliwia dalszą propagację systemu w fazie stałej. W konsekwencji, wiązania wodorowe są jednymi z najczęściej badanych oddziaływań we współczesnej chemii supramolekularnej, obok np. wiązań halogenowych i chalkogenowych [4, 5].

Prezentowane wyniki badań dotyczą opisu wiązań wodorowych typu O–H…N, O–H…O, N–H…N oraz C–H…O, tworzących syntony molekularne, obecne w dwuelementowych kompleksach molekularnych. Syntony te zaobserwowano w strukturach krystalicznych otrzymanych kokryształów kwasu dipikolinowego z glicyną oraz z kwasem nikotynowym. Charakterystykę analizowanych wiązań wodorowych, uwzględniającą parametry geometryczne, energetyczne oraz topologiczne, opracowano na podstawie obliczeń kwantowo-chemicznych metodami DFT oraz teorii QTAIM.



Rys. 1. Grafy molekularne kompleksów kwasu dipikolinowego z glicyną (A) oraz z kwasem nikotynowym (B).

Podziękowania: Pomiary rentgenostrukturalne zostały wykonane z wykorzystaniem aparatury Centrum BioNanoTechno, zakupionej ze środków Funduszy Europejskich w ramach projektu nr POPW.01.03.00-20-004/11. Obliczenia kwantowo-chemiczne były prowadzone z wykorzystaniem klastra UCO Uniwersytetu w Białymstoku (nr grantu GO-014) oraz klastra BEM WCSS Politechniki Wrocławskiej.

- [1] G. A. Jeffrey, An introduction to hydrogen bonding. Topics in Physical Chemistry, Oxford Univ. Press, New York, 1997.
- [2] G. A. Jeffrey, W. Saenger, Hydrogen Bonding in Biological Structures, Springer-Verlag, Berlin, 1991.
- [3] G. Gilli, P. Gilli, *The Nature of the Hydrogen Bond Outline of a Comprehensive Hydrogen Bond Theory*, Oxford Univ. Press, 2009.
- [4] C. B. Aakeröy, D. J. Salmon, CrystEngComm., 7 (2005) 439-48.
- [5] J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, Angew. Chem. Int. Ed., 44 (2005) 1766–1787.

WYSOKOCIŚNIENIOWA I NISKOTEMPERATUROWA STRUKTRA DIMETYLOFORMAMIDU (DMF)

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, C₃H₇NO, temp. topnienia 212.7 K) to jeden z najprostszych amidów, powszechnie stosowanych jako rozpuszczalniki aprotonowe. Wśród obecnie zdeponowanych struktur w Cambridge Strucutral Database [1] około 1% substancji zawiera DMF, co wskazuje na jego skłonność do agregacji i szerokie zastosowanie.

W celu zbadania właściwości krystalicznego DMFu wykorzystano dwie metody krystalizacji: poprzez schłodzenie izobaryczne poniżej 212.7 K oraz kompresję izochoryczną powyżej 0.78 GPa. Pojedynczy kryształ DMFu w niskiej temperaturze, uzyskano poprzez stopniowe ochładzanie kropli DMFu umieszczonej w szklanej kapilarze, natomiast w warunkach wyskokiego ciśnienia kryształ otrzymano w komorze z kowadełkami diamentowymi typu Merrilla-Bassetta.

DMF w warunkach wysokiego ciśnienia i niskiej temperatury krystalizuje w grupie przestrzennej P-1 i posiada dwie cząsteczki w niezależnej części komórki elementarnej (Z'=2), podobnie jak poprzednio opisana niskotemperaturowa struktura DMFu, określona w 90 K/0.1 MPa przez Borrmanna [2].



Rys. 1. Upakowanie cząsteczek DMFu w komórce elementarnej wzdłuż kierunku: (a) [100]; (b) [010]; (c) [010] w ciśnieniu 0.78 GPa.

- [1] F. H. Allen, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci., 58 (2002) 380-388.
- [2] H. Borrmann, I. Persson, M. Sandström, C. M. Stalhandske, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 2 (2000) 393-402.

ZJAWISKO IZOMORFIZMU W KRYSZTAŁACH POCHODNYCH 4-NITROIMIDAZOLU

<u>Wioletta Bendzińska-Berus</u>, Barbara Wicher, Marta Nowicka, Dawid Łażewski, Marcin Wierzchowski i Ewa Tykarska

Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Choroby nowotworowe są jedną z głównych przyczyn śmierci na całym świecie. Ze względu właściwości antybiotyczne, działanie przeciwnowotworowe, jak i zdolność do gromadzenia się w tkankach objętych hipoksją, związki będące pochodnymi nitroimidazolu pełnią istotną rolę w leczeniu oraz diagnostyce tych chorób [1-2].

Przedmiotem badań jest grupa halogenowych pochodnych 5-chloro-2-metylo-4nitroimidazolu (schemat 1). Z danych literaturowych wynika, że wprowadzenie atomu halogenu do pierścienia imidazolowego powoduje wzrost aktywności przeciwnowotworowej tych związków [3].



Schemat 1. Badane związki.

Badania rentgenograficzne wykazały, że wszystkie pochodne **1-6** są izomorficzne i krystalizują w grupie przestrzennej $P2_1/c$. Charakterystyczne dla wszystkich kryształów jest tworzenie warstw (010), których powierzchnia pokryta jest pierścieniami halogenonitroimidazolu, natomiast pierścienie benzenowe znajdują się wewnątrz warstwy. W ramach warstwy wyróżnić można głównie oddziaływania typu $\pi \cdots \pi$ oraz C-H \cdots O. Szerokość tych warstw zależna jest od miejsca podstawienia halogenu w pierścieniu (*meta* lub *para*).

- [1] D. I. Edwards, J. Antimicrob. Chemother., **31** (1993) 9.
- [2] A. Abuteen, F. Zhou, C. Dietz, I. Mohammad, M. B. Smith, Q. Zhu, Dyes Pigm. 126 (2016) 251.
- [3] S. Sobiak, Polish J. Chem., 72 (1998) 78.

DIHALOGEN CI…CI BONDS IN LOOSE HEXACHLOROETHANE CRYSTALS

Maciej Bujak¹, Marcin Podsiadło² and Andrzej Katrusiak²

¹Faculty of Chemistry, University of Opole, Oleska 48, 45-052 Opole, Poland, mbujak@uni.opole.pl; ²Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz, University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland, katran@amu.edu.pl

Hexachloroethane, C_2Cl_6 (HCE) belongs to solids that form the most loose molecular crystals. The ambient conditions X-ray diffraction study revealed that HCE crystallizes in the orthorhombic *Pnma* space group with fully ordered molecules assuming the *staggered* conformation [1-3]. Neither decreasing temperature nor increasing pressure leads to transition/symmetry change – the ambient conditions space group is retained within the studied temperature, from 85 to 305 K, and pressure, from 0.1 MPa to 5.42 GPa, regime. All the intermolecular halogen distances, at ambient pressure, are clearly longer than the sum of van der Waals radii [4, 5], and only the pressure of *ca.* 1.2 GPa leads to effective squeezing of the Cl…Cl distances [3].



Two-dimensional fingerprint plots for HCE at: 305 K/0.1MPa (a), 85 K/0.1 MPa (b), 295 K/1.60 GPa (c), and 295 K/4.02 GPa (d) [6-8]. The horizontal and vertical red lines mark the van der Waals radius for chlorine [4, 5].

- [1] Y. Sasada, M. Atoji, J. Chem. Phys., 21 (1953) 145.
- [2] P. Negrier, J. Ll. Tamarit, M. Barrio, D. Mondieig, Cryst. Growth Des., 13 (2013) 782.
- [3] M. Bujak, M. Podsiadło, A. Katrusiak, CrystEngComm, 20 (2018) 328.
- [4] A. Bondi, J. Phys. Chem., 68 (1964) 441.
- [5] S.-Z. Hu, Z.-H. Zhou, Z.-X. Xie, B. E. Robertson, Z. Kristallogr., 229 (2014) 517.
- [6] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, D. Jayatilaka, M. A. Spackman, *CrystalExplorer 2.0* (2007). University of Western Australia, Crowley, Australia.
- [7] M. A. Spackman, J. J. McKinnon, *CrystEngComm*, **4** (2002) 378.
- [8] J. J. McKinnon, M. A. Spackman, A. S. Mitchell, Acta Cryst. B, 60 (2004) 627.

STRUKTURA I OCENA WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNYCH BIOMIMETYCZNEGO KOMPLEKSU EUKARIOTYCZNEJ DYSMUTAZY PONADTLENKOWEJ (CuZn-SOD)

Agnieszka Mielcarek, Paulina Saramak, Anna Dołęga

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

Ewolucja organizmów tlenowych, które potrafią przetrwać w środowiskach bogatych w tlen, wymagała stworzenia skutecznego systemu obronnego przeciwko reaktywnym formom tlenu [1]. Podwyższone stężenie tych indywiduów chemicznych w ludzkim organizmie może przyczyniać się do rozwoju różnych chorób, w tym nowotworów, nadciśnienia, cukrzycy, miażdżycy, stanów zapalnych i przedwczesnego starzenia. Dysmutazy ponadtlenkowe (ang. *superoxide dismutase* SOD) są pierwszą i najważniejszą linią obrony organizmów żywych przeciwko reaktywnym formom tlenu, a zwłaszcza przeciwko nadtlenkowym rodnikom anionowym [1]. Dysmutaza ponadtlenkowa CuZn-SOD (EC 1.15.1.1) była pierwszym opisanym enzymem, który zawiera jony miedzi cynku w centrum aktywnym. Występuje między innymi w wewnątrzkomórkowych przestrzeniach cytoplazmatycznych i lizosomach komórek ssaków [1].



Rys. 1. Struktura molekularna kompleksu, będącego katalizatorem w reakcji utleniania 1-fenyloetanolu do acetofenonu (cząsteczki metanolu i wody zostały usunięte dla przejrzystości rysunku). Na wykresie przedstawiono stężenie procentowe objętościowe acetofenonu, powstającego podczas reakcji utleniania przy udziale katalizatora (błękitne słupki) i bez udziału katalizatora (zielone słupki) w zależności od temperatury, w której prowadzano reakcję.

Reakcja *o*-waniliny, 3-aminopirydyny, octanów miedzi(II) i cynku(II) prowadzi do otrzymania bimetalicznego, czterordzeniowego kompleksu z ligandami iminowymi i octanowymi (Rys. 1). Obecność jonów Cu²⁺ i Zn²⁺ w strukturze sprawia, że kompleks ten może być postrzegany jako biomimetyczny wobec eukariotycznej dysmutazy ponadtlenkowej CuZn-SOD. Zbadano zdolności katalityczne kompleksu w reakcji utleniania 1-fenyloetanolu do acetofenonu przy użyciu wodoronadtleneku *tert*-butylu (Luperox TBH70X) w zależności od temperatury prowadzenia eksperymentu (Rys. 1).

Literatura

[1] I.N. Zelko, T. J. Mariani, R. J. Folz, Free Radical Biol. Med. 33 (2002) 337.

THE COMPARISON BETWEEN THE MOLECULAR STRUCTURES OF AMINO- AND AMINOMETHYLPYRIDINIUM TRIS-(2,6-DIISOPROPYLPHENOXY)SILANOTHIOLATES

Agnieszka Mielcarek, <u>Karol Jacek</u>, Anna Dołęga

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

Despite the fact that hydrogen bonds formed by sulphur and nitrogen atoms are present in biologically important systems, these types of interactions are less often studied than classical hydrogen bonds with hard acceptors and donors of proton. [1] Sulphur atom is perceived as weak hydrogen bond participant due to the minor difference in the electronegativity between sulphur and hydrogen atoms. [2]

Within this study we examine four $N \cdots H \cdots S$ hydrogen-bonded systems with tris-(2,6-diisopropylphenoxy)silanothiolate (TDST⁻) as a proton acceptor and aminopyridinium or aminomethylpyridinium cations as proton donors. Silanethiol TDST was synthesized in our Department for the first time in 2012. [3] Since then, the hydrogen bonds formed by TDST in combinations with aliphatic amine [4], substituted imidazoles [5] and pyridine [4] have been studied. In each case, the transfer of proton from thiol moiety to the basic nitrogen atom of second HBs participant was observed. [4, 5]



Fig. 1 Structural motifs of hydrogen bonds in: a. aminomethylpyridinium silanethiolate, b. aminopyridinium silanethiolate.

Our latter experiments are a continuation of studies on pyridine derivatives. We have examined the impact of the additional donor of proton on the formation of hydrogen bonds in silanethiolate salts. We have observed the formation of similar pairs of TDST salts with aminopyridinium and aminomethylpyridinium cations. 2-Aminopyridinium and 3-aminopyridinium cations in combination with silanethiolate anion form chains of hydrogen bonds. Within these chains thiolate sulphur interacts with pyridinium and amine nitrogen atoms (Fig. 1b). On the other hand, two TDST⁻ anions and two 3-aminomethylpyridinium or 4-aminomethylpyridinium cations form

 $R^{2}_{4}(8)$ rings (Fig. 1a). DFT (ADF GGA:BLYP-D/TZP) calculations were performed to examine stabilization energies of hydrogen-bonded systems.

- [1] A. Bhattacherjee, Y. Matsuda, A. Fujii, S. Wategaonkar, ChemPhysChem 14 (2013) 905
- [2] H. S. Biswal, S. Watagonkar, J. Chem. Phys. 135 (2011) 13406
- [3] A. Dołęga, W. Marynowski, K. Baranowska, M. Śmiechowski, J. Stangret, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 836
- [4] A. Mielcarek, M. Daszkiewicz, K. Kazimierczuk, A. Ciborska, A. Dołęga, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci 72 (2016) 763
- [5] K. Kazimierczuk, A. Dołęga, J. Wierzbicka, Polyhedron 115 (2016) 9

STRUKTURA NOWYCH BISPOCHODNYCH POLIAMIN ALIFATYCZNYCH Z TERMINALNYM UKŁADEM 2-METYLO-4(H)-BENZOKSAZYN-4-ONU

Marta Szumilak¹, Andrzej Stańczak¹, Małgorzata Szczesio²

¹Zakład Farmacji Szpitalnej, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź ²Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka; ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Dimeryczne pochodne poliamin alifatycznych z terminalnym układem 2-metylo-4(*H*)benzoksazyn-4-onu zostały zaprojektowane, jako bisinterkalatory o potencjalnej aktywności cytotoksycznej. Ocena ich aktywności biologicznej prowadzona na komórkach trzech linii nowotworowych: PC-3, DU-145 oraz MCF-7 wykazała zależność aktywności od typu linii komórkowej [1]. Wykonano pomiar dyfrakcyjny, otrzymując trzy nowe struktury (tab.). Dwa związki przyjmują formę rozciągniętą (a, b), a trzeci zgiętą.

	a	b	С
Grupa	$P2_{1}/c$	$P2_{1}/n$	$P2_{1}/c$
przestrzenna			
a,b,c [Å]	12,1250 (6), 8,6020 (3), 12,5686 (12)	4,7116 (1), 13,0609 (1), 20,2991 (2)	18,1772 (2), 4,698, 25,7244 (2)
α,β,γ [°]	110,422 (3)	90,751 (1)	98,910 (1)
R1 [%]	3,5	3,4	3,6



Literatura

[1] M. Szumilak, M. Galdyszynska, K. Dominska, I. I. Bak-Sypien, A. Merecz-Sadowska, A. Stanczak, B. T. Karwowski and A.W. Piastowska-Ciesielska. *Molecules*, **22** (2017) 794.

TEMPERATURE AND PRESSURE EFFECTS IN γ-CD-MOF-1 CRYSTALS

Ewa Patyk-Kaźmierczak, Andrzej Katrusiak

Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland, ewapatyk@amu.edu.pl;

In recent decades the interest of scientific community in metal-organic frameworks (MOFs) led to development of a number of such materials of diverse structures and properties [1]. In 2010 a group of porous coordination polymers, often called 'edible MOFs' was introduced. It incorporates γ -cyclodextrin molecules as ligands (γ -CD-MOF) [2], and due to the facile synthesis and composition attracts a lot of interest from scientists and industry. Since edible MOFs are relatively new group of materials it is essential to perform thorough study of their properties in order to precisely determine their application. One of the aspects worth investigating is the stability of the material in various temperature and pressure conditions. The aim of this work was to investigate how extreme conditions affects crystals of γ -CD-MOF-1 (γ -CD-MOF with potassium cations) in order to better understand this new group of porous coordination polymers.

For measurements at room and low temperature, crystals of γ -CD-MOF-1 were obtained at ambient conditions by a vapour diffusion method and placed in a quartz capillary at the presence of the mother liquid. High-pressure experiments were performed with crystals recrystallized at high pressure in Merrill-Bassett diamond–anvil cell (DAC) [3]. For all measurements 4-circle diffractometer and X-ray or synchrotron radiation was used.

X-ray diffraction data has revealed that two forms of γ -CD-MOF-1 were obtained, one of trigonal symmetry, space group *R*32, and the other of cubic symmetry, space group *I*432. Those two forms can change into each other depending on experimental conditions. Additionally, it was shown that γ -CD-MOF-1 crystals are stable only up to pressure of about 2GPa. Interestingly, increasing pressure does not lead to simple destruction of the sample, but to its dissolution [4].

This research was a part of Preludium Programme No 2015/17/N/ST5/01927, founded by the National Science Centre, Poland.

References

[1] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M Yaghi, Science, 341 (2013) 1230444.

- [2] R.A. Smaldone, R.S. Forgan, H. Furukawa, J.J. Gassensmith, A.M.Z. Slawin, O.M. Yaghi,; j.f. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 8630.
- [3] L. Merrill, W.A. Bassett, Rev. Sci. Instrum., 45 (1974) 290.
- [4] E. Patyk-Kaźmierczak, M. R. Warren, D. R. Allan, A. Katrusiak, Phys. Chem. Chem. Phys., 19 (2017) 9086.

WPŁYW WARUNKÓW EKSTREMALNYCH NA UNIKALNĄ TOPOLOGIĘ POLIMERU KOORDYNACYJNEGO

Ida Bukalska, Szymon Sobczak i Andrzej Katrusiak

Zakład Chemii Materiałów, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-649 Poznań

Tworzenie zaawansowanych 3-wymiarowych układów metalo-organicznych wymaga poszukiwania nowych prekursorów zdolnych do ich konstrukcji. [1] Istotne w tym celu wydaje się być wykorzystanie jednostek budulcowych posiadających charakterystyczne motywy strukturalne.

Yaghi i inni w 1996 roku zaproponowali użycie w tym celu polimeru koordynacyjnego zbudowanego ze srebra (I) i 4,4'-bipirydyny. Synteza hydrotermalna pozwoliła na otrzymanie krystalicznego materiału o strukturze w kształcie litery T. [2] Związek ten, krystalizujący w grupie przestrzennej *Fddd* charakteryzuje się wyjątkową zdolnością do selektywnej wymiany anionów NO₃⁻ kompensujących ładunek sieci na inne: PF₆⁻, MoO₄²⁻, BF₄⁻, oraz SO₄²⁻. Jest to możliwe dzięki występującym w strukturze lukom o objętości 59,74 Å³, które znajdują się między warstwami niemal liniowo skoordynowanych molekuł 4,4'-bipirydyny z atomami srebra. Warstwy te są dodatkowo usieciowane w 3-wymiarową strukturę poprzez wiązanie Ag-Ag.

W celu racjonalnej konstrukcji materiałów mogących znaleźć swoje zastosowanie jako sensory konieczne jest dokładne poznanie właściwości mechanicznych popularnie wykorzystywanych jednostek budulcowych. Mono kryształy azotanu (V) 4,4' bipirydylo srebra (I) wykorzystane do badań strukturalnych otrzymano alternatywną metodą syntezy, poprzez powolną dyfuzje substratów między warstwami metanolu i dimetyloformamidu.



Rys. 1. Luki w strukturze Ag (4,4'-bpy)NO₃. Rzut komórki elementarnej wzdłuż kierunku [001].

- [1] P. J. Stang, D. H. Cao, S. Satio, A. M. J. Arif, J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 6273-6283
- [2] O. M. Yaghi, H. Li, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 295-296

ZJAWISKO INKLUZJI W KRYSZTAŁACH CHIRALNYCH ZWIĄZKÓW MAKROCYKLICZNYCH

Joanna Drwęska, Agnieszka Janiak

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Rentgenowskiej analizie strukturalnej poddano dwa rodzaje makrocykli: mostkowaną izotrianglaminę oraz kaliksalen podstawiony grupami estrowymi. Oba związki otrzymano w reakcji cyklokondensacji [3+3] pomiędzy *trans*-1,2diaminocykloheksanem i odpowiednim 1,3-dialdehydem aromatycznym. Użycie bloków budulcowych o określonej geometrii podczas syntezy doprowadziło do otrzymania makrocykli o kształcie wazy, posiadających stosunkowo sztywne szkielety i dobrze zdefiniowane luki molekularne, zdolne do inkluzji małych i średnich cząsteczek gościa. Średnia wielkość luki w izotrianglaminie wynosi 7,2 Å, a w kaliksalenie 6,1 Å. Bez względu na rodzaj gościa, mostkowana izotrianglamina tworzy równoległe stosy, wewnątrz których znajdują się jednowymiarowe kanały. Natomiast w kryształach kaliksalenów cząsteczki gospodarza wykazują preferencje do grupowania się w jednostki dimeryczne, w których makrocykle ułożone są głowa-dogłowy (kapsuły) i ogon-do-ogona (dimery). W kryształach obu związków występuje inkluzja wewnątrzcząsteczkowa i/lub międzycząsteczkowa.



Rysunek 1. Motywy supramolekularne obserwowane w badanych kryształach: (a) stosy utworzone przez mostkowaną trianglaminę, (b) kapsuły i (c) dimery utworzone przez kaliksalen.

Badane makrocykle zostały zsyntezowane w Pracowni Stereochemii Organicznej na Wydziale Chemii UAM.

- J. Gawroński, K. Gawrońska, J. Grajewski, M. Kwit, A. Plutecka, U. Rychlewska, *Chemistry*, 2006, 12, 1807-1817.
- [2] A. Janiak, M. Petryk, L. J. Barbour, M. Kwit, Org. Biomol. Chem., 2016, 14, 669-673.

CRYSTAL STRUCTURE, CHARACTERIZATION AND SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF 8-HYDROXYQUINOLINE COORDINATION POLYMER

Marta Zielak, Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński

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

Coordination compounds possessing one dimensional polymeric structure have been extensively investigated due to their unusual properties. During the past decade, the designing and synthesis of luminescent coordination polymers have grown rapidly due to their potential applications as organic light-emitting diodes, fluorescent sensors for highly specific probes and laser transistors. The synthesis of coordination polymers is often guided by the need of understanding how molecules can be organized, and how functional behavior can be achieved. Many attempts have been made to prepare variety of transition metal coordination compounds, with usage of different building blocks serving as terminal ligands and spacers, and their structures and properties have been studied [1,2,3,4,]. Halides and pseudo-halides (like OCN⁻, SCN⁻ ions) are flexible bridging groups, able to participate in assembling of coordination polymers. Despite the environmental concerns about lead, lead-based coordination polymer researches have started to attract more attention. This is mainly caused by lead flexible coordination environment and its potential to participate in cooperative effects (originating from



Figure 1. A part of molecular packing showing $[PbCl_3]_n^-$ polymeric chain. The displacement ellipsoids are drawn with 50% probability and the hydrogen atoms re drawn as a spheres of arbitrary radii.

presence of stereochemically active lone pair). These factors cause variety of structures adopted by lead coordination compounds and, subsequently, possibility of synthesis of compounds possessing desired luminescence properties [5].

Present communication focuses on the synthesis and characterization of a new lead coordination compound of 8hydroxyquinoline (8-hq), a delocalized Oand N-donor ligand. The one-dimensional coordination polymer (Fig. 1) was synthesized in reaction of 8-hq with lead(II) chloride in water solution. The compound was characterized by elemental analysis, UV-Vis-IR and fluorescence spectroscopy and its structure was determined with X-ray single crystal diffraction. Single crystal X-ray analysis proves that the 8-hqH⁺ cation is located in outer coordination sphere. Coordination center possess coordination number = 7and it is surrounded by chloride ions arranged in distorted monocapped trigonal

prism geometry. The Pb-Cl distances in PbCl₇ moiety range from 2,913 to 3,076 Å. All chloride ions bridge two or three lead cations, and this cause formation of the $[PbCl_3]_n^-$ polymeric chain (Fig. 1).

Solid-state fluorescence analysis shows that the presence of a lead chloride polymeric chain increases the intensity of the fluorescence of the ligand, in comparison to the compounds containing protonated ligand without 1D polymeric coordination moiety. There is no shift of the emission maximum of the protonated ligand in both types of above mentioned compounds. The strong blue emission of studied compound (one emission maximum at 485 nm) appears during irradiation with near ultraviolet light (360 nm excitation wavelength).

- [1] E. Najafi, M. Amini, E. Mohajerani, M. Janghouri, H. Razavi, H. Khavasi, *Inorganica Chimica Acta*, **399** (2013) 119-125.
- [2] M. Fard, F. Rastaghi, Journal of Molecular Structure, 1063 (2014) 289-294.
- [3] C. Chen, K. Susulick, Coordination Chemistry Rewievs, 128 (1993) 293-322.
- [4] A. Wibowo, S. Vaughn, M. Smith, H. Loye, Inorganic Chemistry, 49 (2010) 11001-11008.
- [5] M. Storp, B. Ivanova, M. Spiteller, Polyhedron., 30 (2011) 2564-2573.

STRUKTURY ESTRÓW KWASU OLEANOLOWEGO

Dominik Langer^a, Wioletta Bendzińska-Berus^a, Barbara Bednarczyk-Cwynar^b, Lucjusz Zaprutko^b, Ewa Tykarska^a

^a Katedra i Zakład Technologii Chemicznej Środków Leczniczych, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań ^b Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Poszukiwanie wśród związków naturalnych, nowych skutecznych leków przeciwko chorobom nowotworowym, infekcyjnym, cukrzycy czy otyłości zyskuje w ostatnich latach na popularności [1]. Stwierdzono, że rośliny zawierające m.in. terpenoidy charakteryzują się szerokim spektrum aktywności biologicznej. Kwas oleanolowy (OA) jest przedstawicielem naturalnie występujących triterpenoidów pentacyklicznych. Wykazano, że zarówno OA, jak i jego syntetyczne pochodne posiadają obiecujące działanie przeciwnowotworowe, czy przeciwwirusowe [2].





Wykonano syntezę sześciu estrów OA (1-6) oraz porównano ich struktury krystaliczne (Schemat 1). We wszystkich kryształach cząsteczki asocjują tworząc warstwy, których podstawowym elementem strukturalnym jest motyw wstęgi. Jednakże wielkość i konformacja podstawników estrowych wywierają istotny wpływ na agregację cząsteczek w krysztale.



Schemat 2. Budowa warstwy w kryształach OA. Kolorem czerwonym zaznaczona jest pojedyncza wstęga. Rzuty wzdłuż kierunku wstęgi.

Asocjacja cząsteczek w izostrukturalnych kryształach 1-3 jest niemal identyczna. Wstęgi zbudowane z cząsteczek ułożonych głowa-do-głowy tworzą warstwy (Schemat 2a). W związkach z dużymi podstawnikami estrowymi 4-6 cząsteczki wykazują zróżnicowanie konformacyjne, co przekłada się na sposób asocjacji cząsteczek w kryształe. W izostrukturalnych kryształach 4-5 wstęga, podobnie jak w 1-3, składa się z cząsteczek ułożonych głowa-do-głowy. Jednak nieco inny

sposób asocjacji cząsteczek prowadzi do zmian w strukturze wstęgi oraz warstwy (Schemat 2b). W krysztale 6 cząsteczki asocjują głowa-do-ogona, co w istotny sposób zmienia budowę wstęgi i warstwy (Schemat 2c).

- [1] J. Liu, J. Ethnopharmacol., **100** (2005) 92.
- [2] N. Sultana, A. Ata J. Enzyme Inhib. Med. Chem., 6 (2008) 739.

QUANTIFYING INTERMOLECULAR INTERACTIONS FOR ISOINDOLE DERIVATIVES THROUGH PAIRWISE INTERACTION ENERGIES AND ENERGY FRAMEWORKS

Lilianna Chęcińska, Magdalena Małecka

Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Łódzki, ul. Pomorska 163/165, 90-236 Łódź

The aim of the study was to examine the hierarchy of investigated intermolecular interactions in a quantitative manner through pairwise interaction energies and energy framework analysis for the six isoindole derivatives. Although the investigated isoindole compounds are chemically closely related, they crystallize in considerably different packing arrangements [1,2]. To understand the degree to which the chemical substitution might affect crystal packing, various intermolecular interactions were identified in the crystal lattices, and quantified by energy decomposition approach used in *CrystalExplorer2017* [3,4]. The representative energy framework diagrams are selected in Fig. 1 for isoindole derivative forming characteristic hydrogen-bonded dimers.



Fig. 1. The representative energy framework diagrams for separate electrostatic (red) and dispersion (green) components, and the total interaction energy (blue) for one of the studied isoindole derivatives.

- L. Chęcińska, S. Grabowsky, M. Małecka, A.J. Rybarczyk-Pirek, A. Jóźwiak, C. Paulmann, P. Luger, Acta Crystallogr. B. 67 (2011) 569.
- [2] L. Chęcińska, A. Jóźwiak, M. Ciechańska, C. Paulmann, J.J. Holstein, B. Dittrich, M. Małecka, Z. Kristallogr., (2018) in press.
- [3] M.J. Turner, S.P. Thomas, M. Shi, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, Chem. Commun., 51 (2015) 3735.
- [4] C.F. Mackenzie, P.R. Spackman, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, IUCrJ, 4 (2017) 575.

BADANIA STRUKTURALNE FORMY α *D*-SORBITOLU W ZAKRESIE TEMPERATUROWYM OD 100 DO 291,5 K

Mateusz Gołdyn, Natalia Skwiot, Elżbieta Bartoszak-Adamska

Zakład Krystalografii, Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89b, 61-614 Poznań

D-Sorbitol (zwany *D*-glucitolem) to 6-węglowy alkohol polihydroksylowy (cukrol) o nazwie systematycznej: (2*S*,3*R*,4*R*,5*R*)-heksano-1,2,3,4,5,6-heksol.



Rys. 1. Wzór strukturalny D-sorbitolu

D-Sorbitol występuje naturalnie w owocach, m. in. śliwkach, gruszkach, czereśniach. Ma szerokie zastosowanie jako substancja słodząca, posiadająca 50-60% słodkości sacharozy, stąd jest on dodawany do żywności (oznaczenie E420)^[1]. Wykorzystuje się go również w produkcji środków farmaceutycznych i kosmetycznych.

Sorbitol jest bardzo dobrym przykładem polimorfizmu konformacyjnego^[2]. W literaturze zostały opisane formy $\alpha^{[3]}$, $\beta^{[4,5]}$, $\gamma^{[4,6]}$, $\delta^{[7]}$, $\epsilon^{[8]}$, $F^{[9]}$, jak i 2/3 hydrat^[8]. W bazie danych CSD zdeponowane są struktury form $\alpha^{[3]}$, $\gamma^{[6]}$, $\epsilon^{[8]}$ i 2/3 hydratu^[8]. Badania nad strukturami polimorficznymi są istotne ze względu na to, że każda z tych form ma inne właściwości fizykochemiczne, co z kolei ma znaczenie technologiczne. Najbardziej popularną i najtrwalszą formą sorbitolu jest polimorf $\gamma^{[9]}$. Otrzymane przez nas monokryształy D-sorbitolu na drodze krystalizacji z etanolu to polimorf α . Struktura tej odmiany została wyznaczona metodami rentgenograficznymi (R = 3,2%) i neutronograficznymi (R = 6,6%^[10]) w 1971 roku^[3]. Struktura rentgenograficzna została zdeponowana bez dwóch atomów wodoru przy atomach węgla. Celem pracy było wykonanie wysokorozdzielczych pomiarów rentgenowskich w szerokim zakresie temperaturowym i określenie stabilności tego kryształu.

Pomiary zostały wykonane przy użyciu promieniowania miedziowego w temperaturach 130 i 293 K, oraz przy użyciu promieniowania molibdenowego w zakresie temperatur od 100 do 291,5 K. Struktura została rozwiązana i udokładniona do bardzo dobrych wskaźników rozbieżności (R = 2,1% dla 100 K). α -D-sorbitol krystalizuje w grupie przestrzennej $P2_12_12_1$ z czterema cząsteczkami w komórce elementarnej. Wszystkie atomy tlenu są zaangażowane w tworzenie wiązań wodorowych O-H···O, które tworzą dwa układy kooperatywnych wiązań wodorowych: O1-H1···O5-H5···O3-H3 i O2-H2···O6-H6···O4-H4. Zaobserwowano również tworzenie się wiązań wodorowych C-H···O z udziałem atomów węgla C1, C2 i C4 jako donorów. Analiza współczynników rozszerzalności termicznej liniowej i objętościowej w poszczególnych przedziałach temperaturowych wskazuje na to, że struktura polimorfu α jest stabilna.

- 7 największych mitów na temat zdrowego odżywiania. "Świat wiedzy", s. 54, kwiecień 2016, Bauer, ISSN 2083-5825
- [2] A. Nezzal, L. Aerts, M. Verspaille, G. Henderickx, and A. Redl, J. Cryst. Growth 311, 3863 (2009)
- [3] Y.J. Park, G.A. Jeffrey, W.C. Hamilton, Acta Cryst. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. B 27 (1971) 2393
- [4] S. Quinquenet, M. Ollivon, C. Grabielle-Madelmont, M. Serpelloni, Thermo-chim. Acta 125 (1988) 25
- [5] S. Quinquenet, C. Grabielle-Madelmont, M. Ollivon, M. Serpelloni, J. Chem. Soc. Trans. 1 48 (8) (1988) 2609
- [6] M. Rukiah, J. Lefebvre, O. Hernandez, W. van Beek and M. Serpelloni, J. Appl. Cryst. 37 (2004) 766–772
- [7] J.W. Du Ross, Pharm. Technol. 8 (1984) 42
- [8] A. Schouten, J.A. Kanters, J. Kroon, S. Comini, P. Looten, M. Mathlouthi, Carbohydr. Res. 312 (3) (1998) 131
- [9] Y. Wang, J. Gao, Q. Yin, H. Hao, Cryst. Res. Technol. 47, No. 4 (2012) 409 414
- [10] The Cambridge Structural Database, C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, Acta Cryst. (2016). B72, 171-179

FROM SUPRAMOLECULAR TO CONVENTIONAL POLYMERS. POLYETHYLENE GLYCOL

Jolanta Świergiel and Jan Jadżyn

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

The name polyethylene glycol (PEG) contains a great variety of amphiphilic compounds of the chemical formula HO–(CH₂CH₂O–)_nH. The precursor of these polyols is ethylene glycol (EG) with n = 1 and the mentioned variety is related to the degree of polymerization n. The number n of the ethylene oxide units in PEG molecules can vary up to about 60.000, what corresponds to the molecular weight of about $4 \cdot 10^6$ g/mol. The possibility of controlled synthesis as well as the environmental friendliness, provide a broad field of PEGs applications in chemistry, biology and medicine [1-3].

The problem that we would like to solve derives from the following facts. An increase of the degree of polymerization n in the homologous series of HO–(CH₂CH₂O–)_nH, reduces the number of OH groups per unit volume and thereby reduces the number of hydrogen bonds linking the monomers into supramolecular polymers. Thus, with increasing n, the role of polymers formed in a supramolecular way are gradually decreasing in favor of the conventional polymers. The process must entail an evolution of the properties of PEG because the low-energy linkages (the hydrogen bonds) are replaced by the high-energy covalent bonds. The question is: *what is the value of n, starting from which a liquid PEG begins to reveal the properties of conventional polymer*? In other words: where is, in terms of the degree of polymerization n, the boundary between supramolecular and conventional polymers in a series of polyethylene glycols HO–(CH₂CH₂O–)_nH?

- [1] J. M. Harris Ed., *Poly(ethylene Glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*, Plenum Press: New York, 1992.
- [2] D. Hutanu, M. D. Frishberg, L. Guo, C. C. Darie, Mod. Chem. Appl., 2 (2014) 1000132.
- [3] J. Chen, S. K. Spear, J. G. Huddleston, R. D. Rogers, Green Chem., 7 (2005) 64.

CHIRALNE, FOTOAKTYWNE DIMERY MEZOGENICZNE. SYNTEZA, BADANIA STRUKTURALNE I SPEKTROSKOPOWE

<u>Anna Zep,</u> Kamila Pruszkowska, Łukasz Dobrzycki, Rafał Siciński, Michał K. Cyrański

Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych, Uniwersytet Warszawski; ul. Żwirki i Wigury 101, 02-093 Warszawa, <u>azep@chem.uw.edu.pl</u>

Ciekłe kryształy, jako związki łączące właściwości dwóch stanów materii – anizotropię ciała stałego i płynność cieczy, stanowią ważną klasę materiałów funkcjonalnych. Ze względu na podatność struktury fazy ciekłokrystalicznej na działanie pola elektrycznego, czy magnetycznego znajdują szerokie zastosowanie w nowoczesnych technologiach takich jak wyświetlacze, czujniki czy modulatory światła [1]. Tego typu właściwości powodują, że ciekłe kryształy są obecnie intensywnie badaną grupą materiałów.

W przeważającej większości doniesień literaturowych dotyczących związków ciekłokrystalicznych przedstawione są jedynie badania strukturalne w fazie mezogenicznej uzyskiwane przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej na materiale proszkowym. Przyczyną takiego stanu rzeczy jest tendencja tego typu układów do tworzenia próbek drobnokrystalicznych. W tak dużych cząsteczkach problemem jest również nieporządek wynikający z stosunkowo dużej labilności długich łańcuchów terminalnych i łączników. Badania strukturalne w fazie krystalicznej z użyciem metody dyfrakcji promieni rentegowskich na monokrysztale, jeżeli tylko uda się go uzyskać, są trudne do przecenienia. Wnoszą informację nie tylko o ułożeniu molekuł, ale również dotyczącą budowy i kształtu pojedyńczych cząsteczek oraz oddziaływań między nimi występujących, co umożliwia poznanie czynników determinujących powstanie fazy mezogenicznej. Jest to kluczowa informacja, która pozwala na projektowanie materiałów o określonych właściwościach.

Prezentowane badania dotyczą serii homologicznej związków mezogenicznych zbudowanych z jednostek: azowej i cholesterolowej zawierających w strukturze różną ilość atomów węgla w łańcuchu terminalnym [2]. Przedstawiona zostanie synteza organiczna, właściwości ciekłokrystaliczne oraz badania dotyczące polimorfizmu tych substancji. Ponadto zaprezentowane zostaną badania strukturalne za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich na monokrysztale oraz struktury krystaliczne dla 6 układów. Otrzymane związki wykazują przejścia fazowe nie tylko związane ze zmianą temperatury, ale również przez naświetlanie próbki promieniowaniem UV (λ =365nm).

- J. A. Castellano, 'Liquid Gold: The Story of Liquid Crystal Displays and the Creation of an Industry', World Scientific Publishing 2005
- [2] E. Gorecka, N.Vaupotic, A. Zep, D. Pociecha, J.Yoshioka, J.Yamamoto, H. Takezoe, Angewandte. Chemie. International Edition 2015, 54,10155 –10159

STRUKTURA KOKRYSZTAŁÓW KWASU MEFENAMOWEGO Z ETAKRYDYNĄ

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

Głównym celem kokrystalizacji związków biologicznie czynnych jest uzyskiwanie połączeń wykazujących synergiczne działanie w stosunku do wyjściowych komponentów, tj. szerszą aktywność farmakologiczną, większą rozpuszczalność i niższą toksyczność w porównaniu ze związkami stanowiącymi składowe kokryształu [1,2].

W literaturze opisanych jest zaledwie kilka przykładów kokryształów kwasów fenamowych, znanych jako składniki niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ) [3]. W toku badań nad połączeniami tych kwasów z innymi substancjami czynnymi, otrzymano i scharakteryzowano rentgenograficznie sole kwasu mefenamowego z etakrydyną, wykazującą właściwości antyseptyczne.

O upakowaniu w kryształach soli kwasu mefenamowego z etakrydyną decyduje sieć silnych międzycząsteczkowych wiązań wodorowych typu N-H···O pomiędzy składnikami kompleksów oraz wiązania wodorowe tworzone z cząsteczkami rozpuszczalnika. Obserwowane jest również wewnątrzcząsteczkowe wiązanie wodorowe typu N-H···O występujące w anionie kwasu mefenamowego.



Rys. 1. Struktura soli kwasu mefenamowego z etakrydyną. (*P*-1; a = 10.728(3), b = 11.400(3), c = 12.176(4) Å, a = 88.76(3), $\beta = 65.19(3)$, $\gamma = 77.96(3)^{\circ}$, V = 1318.3(2) Å³, T = 100(2) K).

Badania finansowane z grantu Uniwersytetu Medycznego we Wrocławiu: STM.D050.17.002

- A.V. Yadav, A. S. Shete, A. P. Dabke, P. V. Kulkarni, and S. S. Sakhare, *Indian J Pharm Sci.*, 71 (2009) 359.
- [2] J. W. Steed, Trends in Pharmacological Sciences. 34(3) (2013) 185.
- [3] I. L. Meek, M. A. F. J. van de Laar H. E. Vonkeman, *Pharmaceuticals (Basel)* 3(7) (2010) 2146.

SYNTEZA MATERIAŁÓW POROWATYCH BAZUJĄCYCH NA PIRAZOLACH Z ŁĄCZNIKAMI ACETYLENOWYMI

Marcin Małecki, Nurbey Gulia, Sławomir Szafert, Emilia Ganczar

Wydział Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego, Fryderyka Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław

Metaliczno-organiczne i kowalencyjne struktury organiczne są porowatymi materiałami charakteryzującymi się wyjątkową stabilnością termiczną, wysoką porowatością i syntezą modułową.[1] Ich powtarzające się struktury zapewniają wysoki stopień kontroli rozmiarów porów, wymiarów i właściwości powierzchni. Podobnie precyzyjna inżynieria w nanoskali jest trudna do osiągnięcia dzięki dyskretnym cząsteczkom, ponieważ rzadko krystalizują jako porowate struktury. W 2014 roku grupa prof. Milianicia opublikowała materiały porowate zbudowane z małych struktur organicznych połączonych ze sobą wiązaniami niekowalencyjnymi. [2]

W trakcie prowadzonych badań zostały zsyntezowane prekursory materiałów porowatych o kształcie gwiazdy trójramiennej. Związki zabezpieczone termicznie rozszczepialną grupą Boc (*tert*-butyloksocarbonyl) stanowiły materiał wyjściowy do dalszego etapu tworzenia nCOF. Ostatecznie otrzymane zostały materiały typu nCOF bazujące na pirazolach z łącznikami acetylenowymi. Dla jednego z nich oraz dla jednego z Boc-zabezpieczonych prekursorów zmierzone zostały struktury krystaliczne. [Rysunek 1]



Rys. 1. Otrzymany związek oraz struktura

Literatura

[1] B. Wang, A. P. Cot, H. Furukawa, M. O. Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* 2008, 453, 207 – 212.

[2] Chen, T. H., Popov, I., Kaveevivitchai, W., Chuang, Y. C., Chen, Y. S., Daugulis, O., Miljanić, O. Š., 2014, Nat.Comm., 5, 5131

SOLE KOMPLEKSOWE MIEDZI(II) Z BENZYLIDENO-4*H*-1,2,4-TRIAZOLO-4-AMINAMI

Agata Białońska, Zbigniew Ciunik, Emilia Ganczar

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

Analiza strukturalna, badania stabilności i reaktywności są kluczem do projektowania układów o założonych właściwościach. W przypadku chemii koordynacyjnej, na tworzenie struktur supramolekularnych mają wpływ takie czynniki jak: topologia liganda, właściwości miejsca kompleksowania, właściwości środowiska (rozpuszczalnik i jego obecność w sieci), właściwości i wpływ przeciwjonu oraz geometria i charakter rdzenia metalicznego [1-2]. Dobierając odpowiednio warunki krystalizacji, a także analizując interakcje w krysztale modelowych związków można wyznaczyć mechanizmy otrzymywania konkretnych topologii sieci i przewidywać struktury nowych struktur krystalicznych.

Wstępne badania prowadzone w naszym zespole pokazały, że podstawienie w pozycji *orto* pierścienia fenylowego liganda benzylideno-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminowego może doprowadzić do otrzymania soli kompleksowej miedzi(II) w postaci jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego o topologii helikalnej. Taką budowę strukturalną prezentuje układ zawierający ligand, który w tej pozycji zawiera podstawnik metylowy. Dalsze badania pokazały, że wymiana podstawnika z grupy metylowej na trifluorometylową prowadzi do powstania jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego o odmiennej topologii.

Na prezentowanym posterze pokazane zostaną struktury krystaliczne otrzymanych soli kompleksowych miedzi(II) z *orto* podstawionymi benzylideno-4*H*-1,2,4-triazolo-4-aminami.



Rys. 1. orto-podstawione benzylideno-4H-1,2,4-triazolo-4-aminy

Literatura

[1] J. M. Lehn, Struct. Bonding (Berlin), 1973, 16, 1.

[2] Y. Wang, B. Ding, P. Cheng, D. Liao, S. Yan, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 2002.

ZWIĄZKI KOORDYNACYJNE CU(I) Z TRIAZOLOWYMI ZASADAMI SCHIFFA – WPŁYW POZYCJI PODSTAWNIKA HALOGENOWEGO NA ICH BUDOWĘ

Agata Białońska, Zbigniew Ciunik, Sebastian Koniarz

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

Zasady Schiffa tworzone na bazie 4*H*-1,2,4-triazol-4-aminy to w ostatnim czasie popularne ligandy triazolowe wykazujące możliwość mostkowania jonów metali przejściowych – atomami *N1*, *N2* [1]. Łatwość syntezy, a także dobór odpowiednich aldehydów lub ketonów pozwala na pożądaną funkcjonalizację zasad Schiffa jako bloków budujących i wprowadzenie do układu specyficznych oddziaływań supramolekularnych wpływających na budowę przestrzenną [2]. Raportów dotyczących związków koordynacyjnych miedzi(I) z triazolowymi zasadami Schiffa jest niewiele. Widoczna jest jednakże tendencja do tworzenia się dwurdzeniowych związków kompleksowych, posiadających charakterystyczne sześcioczłonowe pierścienie [-Cu-N₁-N₂-Cu-N₁-N₂-] [3-4]. Dla jednego z tych związków wykazano interesujące właściwości sorpcyjne [5].

W celu zbadania wpływu podstawnika halogenowego pierścienia fenylowego liganda triazolowego na budowę związków koordynacyjnych zsyntezowano nowe związki kompleksowe Cu(I). Do ich otrzymania posługując się standardową techniką Schlenka wykorzystano acetonitrylowe kompleksy Cu(I) [Cu(MeCN)₄]ClO₄, [Cu(MeCN)₄]ReO₄, gdzie MeCN – acetonitryl oraz trzy różne zasady Schiffa (rys). W zależności od pozycji atomu bromu zaobserwowano w ciele stałym tworzenie się związków dwurdzeniowych, w którym jony Cu(I) są otoczone przez 3 ligandy triazolowe, związków dwurdzeniowych, gdzie jony otoczone są przez 4 ligandy triazolowe oraz związku o budowie jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego, w którym jony Cu(I) są otoczone przez 4 ligandy triazolowe.



Rys. Zastosowane triazolowe zasady Schiffa

- [1] Aromí G., Barrios L. A., Roubeau O., Gamez P. Coord. Chem. Rev. (2011), 255, 485–546
- [2] Ono K., Yoshizawa M., Akita M., Kato T., Tsunobuchi Y., Ohkoshi S., Fujita M., J. Am. Chem. Soc. (2009), 131, 2782–2783
- [3] Drabent K., Ciunik Z., Chmielewski P.J., Eur. J. Inorg. Chem, (2003), 8, 1548–1554
- [4] Drabent K., Białońska A., Ciunik Z., Inorg. Chem. Commun., (2004), 7, 224-227
- [5] Białońska A., Drabent K., Filipowicz B., Siczek M., CrystEngComm, (2013), 15, 9859-9862

STRUKTURY KRYSTALICZNE STABILNYCH HEMIAMINALI

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

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

Hemiaminale są opisywane jako nietrwałe produkty pośrednie nukleofilowego ataku aminy pierwszo- lub drugorzędowej na karbonylowy atom węgla, którego końcowym produktem jest utworzenie trwałej iminy [1]. Ważnym elementem decydującym o powstaniu hemiaminalu są właściwości elektronowe podstawników w benzaldehydzie. Wpływ podstawników można opisać za pomocą stałej σ w równaniu Hammeta [2], w przypadku zastosowania podstawników o dodatniej wartości σ , następuje zmiana ścieżki reakcji powodując powstanie trwałego hemiaminalu [3].

Dotychczas we wszystkich zsyntezowanych hemiaminalach obserwowany był efekt anomeryczny – wolna para elektronowa aminowego atomu azotu znajdowała się antyperiplanarnie, w stosunku do grupy hydroksylowej. W przypadku zastosowania odpowiednio podstawionych w pozycjach 3 i 5 pochodnych 4-amino-4*H*-1,2,4-triazolu oraz aromatycznych pochodnych aldehydów posiadających atomy akceptorowe wiązania wodorowego, zaobserwowaliśmy wystąpienie wodorowego, które uniemożliwiło wystąpienie efektu anomerycznego (Rysunek 1. II)



Rysunek 1. Oddziaływania wodorowe N-H-N między cząsteczkami hemiaminali.

Otrzymane związki wykazują się trwałością roztworze DMSO-*d*₆, wykazują także aktywność biologiczną o szerokim spektrum działania na bakterie Gram(-), Gram(+) oraz grzyby. Badania finansowano w ramach wsparcia działalności naukowej w zakresie realizacji nowych projektów badawczych KNOW konkurs nr 12 (obszar 4b).

- M. B. Smith, J. March, Marchs Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure, 6th Edition 2007, 1281
- [2] Gold, V. Isotopomer. IUPAC Compend. Chem. Terminol., (2014), 653.
- [3] Berski S, Gordon A. J., Ciunik, L. Z. J. Mol. Model., (2015), 21, 57.

WPŁYW SUBSTYTUCJI LIGANDOW IMIDAZOLOWYCH NA STRUKTURĘ SIECI KRYSTALICZNEJ W ZWIĄZKACH KOORDYNACYJNYCH KADMU(II)

Piotr Maślewski, Weronika Kentner, Anna Dołęga

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

Pierścień imidazolu, pochodzący z łańcuchów bocznych histydyny, powszechnie występuje w roli N-donorowego liganda jonów metali w różnorodnych układach biologicznych. W metaloproteinach cynkowych atom metalu najczęściej wiązany jest przez przynajmniej jedną resztę tego aminokwasu [1, 2]. Kation kadmu wykazuje właściwości toksyczne dla istot żywych oraz posiada tendencję do akumulowania się w ich organizmach. Jego obecność prowadzi do m.in. zaburzenia procesów metabolicznych, stresu oksydacyjnego oraz procesu kancerogenezy. Na poziomie molekularnym jony kadmu wykazują własności podobne do jonów cynku, rywalizując z nimi o miejsce wiązania metalu w enzymach, co zwykle prowadzi do utraty ich zdolności katalitycznych [3].

Otrzymane zostały dwa związki koordynacyjne kadmu: homoleptyczny kompleks z 1*H*-imidazolem [Cd(C₃H₄N₂)₆](CH₃COO)₂ oraz heteroleptyczny z 1*H*-imidazolem i histaminolem [Cd(C₃H₄N₂)₅(C₅H₈N₂O)](CH₃COO)₂. Są to układy jednordzeniowe o LK = 6, zawierające po dwa aniony octanowe spełniające rolę przeciwjonów. Niniejsza praca przedstawia porównanie struktur krystalograficznych otrzymanych związków, ilustrujące wpływ substytucji jednego z ligandów związany z utratą symetrii związku kompleksowego na budowę sieci krystalicznej (Rys. 1).



Rys. 1. Struktury jonów kompleksowych $[Cd(C_3H_4N_2)_6]^{2+}$ oraz $[Cd(C_3H_4N_2)_5(C_5H_8N_2O)]^{2+}$.

- [1] H. Siegel, A. Saha, N. Saha, P. Carloni, L.E. Kapinos, R. Griesser, J. Inorg. Biochem., 78 (2000) 129
- [2] I. Bertini, A. Rosato, Eur. J. Inorg. Chem., 18 (2007) 2546-2555
- [3] M.P. Waalkers, Mutat. Res., 533 (1999) 107-120

SYNTEZA ORAZ STRUKTURA DWÓCH NOWYCH ZWIĄZKÓW CYNKU Z 1,4-BIS(3AMINOPROPYLO) PIPERAZYNĄ

Urszula Kopyść, Katarzyna Adamek, Aleksandra Półrolniczak, Andrzej Katrusiak

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Polimery koordynacyjne (CP, ang. Coordination polimer) to nieorganiczno-organiczne związki, zbudowane z centrów metalicznych skoordynowanych przez organiczne ligandy, tworzące nieskończone sieci metal-ligand. Duże zainteresowanie tymi materiałami, wynika z ich niezwykłych właściwości elastycznych, dzięki którym mogą być szeroko stosowane w przemyśle.

Do syntezy dwóch nowych związków w postaci krystalicznej wykorzystano metodę dyfuzyjną. Technika ta opiera się na zastosowaniu układu dwóch rozpuszczalników różniących się gęstością. Na dnie probówki umieszcza się jeden z substratów, rozpuszczony w cieczy o większej gęstości. Następnie ostrożnie dodaje się drugą, lżejszą ciecz z rozpuszczonym drugim składnikiem. W celu uniknięcia wymieszania się faz, pomiędzy nimi umieszcza się mieszaninę dwóch stosowanych rozpuszczalników, w stosunku objętościowym 1:1. Powolna dyfuzja substratów między fazami trwa od kilku godzin do kilku tygodni.

Do syntezy użyto 1,4-bis (3-aminopropyl)piperazynę (APP) i ZnCl₂ · 4H₂O, które umieszczone zostały w układzie dwóch rozpuszczalników: acetonitrylu i ksylenie. Doświadczenia obejmowały zbadanie wpływu stężenia soli metalu na produkt końcowy. W wyniku reakcji, w stosunku molowym aminy do soli metalu równym 1:2, otrzymano produkt o wzorze Zn₂(Cl₄)(APP)₂. Jest on chelatem, w którym dwa jony cynku są połączone z dwoma jonami chloru oraz dwoma, pochodzącymi z jednej cząsteczki aminy, atomami azotu - jednym z pierścienia piperazynowego, a drugim z łańcucha aminopropylowego. [Rys.1a] Związek ten krystalizuje w układzie rombowym w grupie przestrzennej P2₁/n. Drugi produkt, o wzorze sumarycznym [Zn(Cl₂)(APP) · 2H₂O]_n, został otrzymany w wyniku zastosowania substratów w stosunku molowym 2:1 Związek ten jest jednowymiarowym polimerem koordynacyjnym, w którym jon cynku powiązany jest z dwoma jonami chloru oraz azotami pochodzącymi z cząsteczek 1,4-bis(3aminopropylo) piperazyny, mostkującymi kolejne centra metaliczne. [Rys 1b] Związek krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej C2/c.



Rysunek 1. Schemat koordynacji atomów cynku przez aminę: a) chelat, b) polimer koordynacyjny.

SYNTEZA, STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI KOMPLEKSÓW MIEDZI Z 1,4-BIS(3-AMINOPROPYLO) PIPERAZYNĄ

Katarzyna Adamek, Urszula Kopyść, Aleksandra Półrolniczak, Andrzej Katrusiak

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Umultowska 89b, Poznań

Projektowanie nowych zaawansowanych materiałów wymaga dokładnego poznania wpływu środowiska reakcji na konformacje liganda oraz sposobu w jak łączy się on z centrum metalicznym. Syntezę tych związków tradycyjnie wykonuje się w warunkach hydrotermalnych lub przy pomocy mechanosyntezy. Jednak metody te prowadzą w większości do polikrystalicznego produktu, którego dalsza, dogłębna analiza jest utrudniona. Coraz większym zainteresowaniem, ze względu na wysokiej jakości postać krystaliczną produktów, cieszy się metoda dyfuzyjna.

Przeprowadzono szereg reakcji, w których stosunek stężeń molowych liganda do soli metalu wahał się od 1 do 2.5. Krystaliczne produkty uzyskano przy 2 oraz 2.5-krotnym nadmiarze 1,4-bis(3-aminopropylo)piperazyny, użytej jako ligand. W otrzymanych związkach miedź została skoordynowana na kształt piramidy tetragonalnej. [Rys. 1] W zależności od nadmiaru wykorzystanej aminy otrzymane związki były mono lub bimetaliczne.

W monometalicznym kompleksie krystalizujacym w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej P2₁/c. nazwanym CuAPP-1, jon miedzi skoordynowany jest przez cztery atomy azotu, które pochodzą z jednej cząsteczki APP oraz przez atom azotu od ujemnie naładowanej grupy NO_3^- . [Rys. 1a]

W dwucentrowym kompleksie CuAPP-2 krystalizującym układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej C*c*, każdy z dwóch atomów miedzi jest chelatowo związany z czterema atomami azotu od otaczającej jon metalu cząsteczki APP oraz jednym azotem z grupy aminopropylowej kolejnej cząsteczki aminy. [Rys. 1b]



Rysunek 1. Różny sposób koordynacji miedzi przez APP: a) CuAPP-1, b) CuAPP-2

STRUKTURA KRYSTALICZNA SILANOTIOLANU KOBALTU(II) Z 3-AMINOPIRYDYNĄ

Daria Kowalkowska-Zedler, Anna Dołęga i Agnieszka Pladzyk

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

W ostatnich latach nastąpił znaczący wzrost zainteresowania związkami określanymi mianem jednocząsteczkowych magnesów (SMM, z *ang*. Single Molecule Magnets), które należą do grupy magnetyków molekularnych [1]. Ostatnie badania pokazują, że rolę magnesów jednocząsteczkowych mogą pełnić między innymi związki kompleksowe kobaltu(II) o tetraedrycznej geometrii jonu centralnego [2]. W ramach badań w naszej grupie zajmujemy się syntezą heteroleptycznych silanotiolanów Co(II), w których jony Co(II) wykazują oczekiwaną geometrię tetraedryczną [3].

Prezentowany związek o wzorze $[Co{SSi(tBuO)_3}_2(3-AP)_2]\cdot 2CH_3OH$ został otrzymany w postaci niebieskich kryształów w reakcji dwurdzeniowego amoniakalnego kompleksu Co(II) $[Co{\mu-SSi(OtBu)_3}{SSi(OtBu)_3}(NH_3)]_2$ z 3-aminopirydyną (3-AP) (Rys.1).



Rys. 1. Struktura cząsteczkowa $[Co{SSi(tBuO)_3}_2(3-AP)_2] \cdot 2CH_3OH$ (po lewej) i upakowanie związku w komórce elementarnej - widok wzdłuż osi b (po prawej). Dla czytelności rysunku pominięto grupy *tert*-butylowe i cząsteczki rozpuszczalnika. Numeracja tylko dla części niezależnej.

Związek krystalizuje w układzie trójskośnym, w grupie przestrzennej *P*-1 o parametrach komórki elementarnej a=9,556(9), b=13,484(7), c=20,611(14) Å oraz α =99,29(5), β =101,10(6), γ =108,21(6)°. Jony Co(II) przyjmują geometrię tetraedryczną i są koordynowane przez dwie reszty tri-*tert*-butoksysilanotiolanowe oraz przez dwie cząsteczki liganda 3-AP. Mimo tego, że cząsteczka 3-aminopirydyny posiada dwa donorowe atomy azotu, to w otrzymanym związku pełni rolę liganda N-terminalnego. W rezultacie, na jonach Co(II) tworzy się rdzeń koordynacyjny o wzorze CoN₂S₂.

Struktura tego związku stabilizowana jest dwoma międzycząsteczkowymi wiązaniami wodorowymi typu N_{3-AP} --H···S_{silanotiol} (D···A 3,498(5) oraz 3,714(5)).

- [1] J. Mroziński, Coord. Chem. Rev., 249 (2005) 2534.
- [2] S. Sottini et al., Inorg. Chem., 55 (2016) 9537.
- [3] D. Kowalkowska et al., CrystEngCom, 19 (2017) 3506 and publications therein.

COORDINATION POLYMERS OF COPPER IODIDE WITH THIOUREA DERIVATIVES

Damian Rosiak, Andrzej Okuniewski, Jarosław Chojnacki

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

Thiourea and its derivatives are soft Lewis bases and readily form complexes with soft Lewis acids such as copper, gold, and mercury ions [1], where they serve as *S*-donor ligands.

During our systematic research we react d^{10} metal halides (*e.g.* HgX₂, CuX) with halogenated 1-benzoyl-3-phenylothioureas C₆H₅CONHCSNH(C₆H_{5-n}X_n), where X = Cl, Br, I [2, 3]. In this communication we report structures of products of the reaction of CuI with 1-benzoyl-3-(4-bromophenyl)thiourea and 1-benzoyl-3-(2-iodophenyl)thiourea.

Most complexes of aroylthioureas with *d*-block metal ions are isolated as monoor binuclear [4]. Coordination polymers often precipitate as polycrystalline powders, so the structure determination is harder, but not impossible [5]. Compounds discussed here form crystals that are suitable for single-crystal X-ray diffraction analysis.

The first product (Fig. 1a) is formed by CuI double chain with coordinated thiourea derivative *via* the sulphur atom. In the second case, ligand undergoes dehalogenation and cyclization upon air to form N-(benzo[d]thiazol-2-yl)benzamide that serves as N-donor ligand which is connected to CuI quadruple chain (Fig. 2b).

In both complexes iodine plays the bridging role connecting 3 or 4 copper atoms. Moreover, short Cu–Cu contacts (*cuprophilic interactions*) can also be found.



Fig 1. Fragments of discussed coordination polymers (coordination bonds are marked with thicker lines). Hydrogen atoms and solvent molecules has been omitted for clarity.

- [1] M. Mirzaei, H. Eshtiagh-Hosseini, M. Mohammadi Abadeh, M. Chahkandi, A. Frontera, A. Hassanpoor: *CrystEngComm* **15** (2013) 1404.
- [2] A. Okuniewski, D. Rosiak, J. Chojnacki, B. Becker: Polyhedron 90 (2015) 47.
- [3] D. Rosiak, A. Okuniewski, J. Chojnacki: Polyhedron 146 (2018) 35.
- [4] A. Saeed, U. Florke, M.F. Erben: J. Sulf. Chem. 35 (2014) 318.
- [5] O. Estévez-Hernández, J. Duque, J. Rodríguez-Hernández, E. Reguera: Polyhedron 97 (2015) 148.

INDUKOWANA CIŚNIENIEM REAKCJA POLIMERU KOORDYNACYJNEGO, ZWIĘKSZAJĄCA LICZBĘ KOORDYNACYJNĄ CENTRUM METALICZNEGO

Aleksandra Półrolniczak, Szymon Sobczak, Andrzej Katrusiak

Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Umultowska 89b, 61-614 Poznań

Związki metalo-organiczne (MOF, ang. Metal-organic frameworks) oraz polimery koordynacyjne (CP, ang. Coordination Polymers) są to hybrydowe organicznonieorganiczne ciała stałe, które ze względu na swoje potencjalne zastosowania stały się interesującym tematem badań dla wielu naukowców. Materiały z tej grupy są zdolne do selektywnej absorpcji związków, magazynowania gazów, katalizy oraz przenoszenia leków.¹ Ponadto, zastosowanie wysokiego ciśnienia pozwala na zaobserwowanie silnych przemian strukturalnych, skutkujących zmianą właściwości związków.² Również postsyntetyczne modyfikacje sprawiają, że badania wysokociśnieniowe cieszą się coraz większym zainteresowaniem.

Niniejszym chcemy zaprezentować wyniki badań, dotyczące 2-wymiarowego polimeru koordynacyjnego kadmu Cd(APP)₂NO₃ · NO₃ [APP oznacza 1,4-bis(3aminopropylo) piperazynę]. Nasze wysokociśnieniowe badania wykazały, że w ciśnieniu równym 0.4 GPa następuje reorganizacja sfery koordynacyjnej kadmu, która jest związana z powstaniem nowego wiązania koordynacyjnego. W wyniku tej reakcji, anion azotanowy, znajdujący się w lukach w pobliżu kationu w fazie I, przemieszcza się bliżej centrum metalicznego. W konsekwencji, w fazie II obserwujemy zwiększenie się liczby koordynacyjnej kadmu z 6 do 7. Reaktywność tego polimeru koordynacyjnego w wysokim ciśnieniu można wytłumaczyć za pomocą trzech prostych reguł: zwiększenia stosunku promieni jonowych metal/ligand, zmniejszenia potencjalnych luk w strukturze krystalicznej oraz obecnością reaktywnego anionu w pobliżu centrum metalicznego.



- [1] Zhou, H. C., Long, J. R. & Yaghi, O. M. Introduction to metal-organic frameworks; Chem. Rev. 112, 673–674 (2012).
- [2] Katrusiak, A.; McMillan, P. *High-Pressure Crystallography*; Springer Science & Business Media, 2004; Vol. 140.

ROTATIONAL VISCOSITY OF FERROELECTRIC LIQUID CRYSTALS WITH HELICOIDALLY STRUCTURE

Dorota Dardas

Institute of Molecular Physics, Polish Academy of Sciences, Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznan, Poland

The ferroelectric chiral smectics form already a basis of numerous and attractive applications, mainly in optoelectronic devices: light valves, modulators, display devices and liquid crystal device (LCD) screens. Application of chiral smectics enables one to enhance the speed of addressing, contrast, information content and improving of other parameters of devices for information visualization [1]. Since their discovery, many properties of the ferro- and antiferroelectric liquid crystals have been well examined. However, the viscoelastic properties are an exception; the available related information is scarce and uncertain. The reason lies in the experimental difficulties.

This presentation presents second part of the results determined of the viscoelasticity coefficient in chiral smectic liquid crystals with a helical structure [2]. The measurements were performed using optical detection in the small deformation limit. The viscosity coefficient was measured in commercially available materials Ce-3 (4-(n-hexyloxy phenyl)-1-(2-fuethyl butyl) biphenyl-4-carboxylate) and Ce-8 (4-(2-methylbutyl) phenyl-4-n-octylbiphenyl-4-carboxylate) and two-components liquid crystalline mixture obtained by mixing Ce-3 and Ce-8 in a weight ratio of 50:50. All three materials shows ferroelectric properties within a relatively wide temperature range. Separately, each compounds has its advantages and disadvantages for technical applications. In this prasentation the influence on the expected viscoelastic properties of the produced binary mixture has been tested.



Fig. 1. Viscosity

To ensure correct measurement, the flow should be laminar. It is the case only when the flow stimulating factor (in our case the deformation of the helical structure) is weak. For this reason the switching method can give only approximate results. Up to

A-67

now the mechanical properties of the c-director in ferroelectric smectics with nondeformed or weakly deformed helical structure have rarely been investigated [3]. Here, we propose a way for determination of the rotational viscosity coefficient γ for the smectic c-director. In this study the electro-optic method have been used for determining the rotational viscosity in liquid crystalline materials Ce3, Ce8, and moreover in their mixture Ce3/8 with helical superstructures originating in two ferroelectric substance with different helicoidally structure.

Acknowledgments

This work was supported by the National Science Centre, Poland, nr 2017/25/B/ST3/00564

- [1] S.T. Lagerwall, Ferroelectric and antiferroelectric liquid crystals, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [2] D. Dardas, Electro-optic and viscoelastic properties of a ferroelectric liquid crystalline binary mixture, Phase Transitions 89 (4), 368-375, 2016
- [3] D. Dardas, W. Kuczyński, J. Hoffmann, W. Jeżewski, K. Nowicka and J. Małecki, Opto-Electron. Rev., 17(1), 25–29, 2009

THE FLUORINE EFFECT ON THE HYDROGEN BOND FORMATION IN THE MONO-FLUORO SUBSTITUTED ANILINE STRUCTURES

<u>Wojciech Pietruś</u>^{1,2}, Justyna Kalinowska-Tłuścik², Rafał Kurczab¹, Andrzej J. Bojarski¹

¹Department of Medicinal Chemistry, Institute of Pharmacology, Polish Academy of Sciences, Smetna 12, 31-343 Cracow ²Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387, Cracow

No doubts that fluorine has become one of the most common elements used in the design and development of new drugs. Indeed, since the 1950s, over 150 fluorine-containing drugs have been released to the market which now make up approx. 20% of all pharmaceuticals.[1] Unfortunately, we are far from understanding all the details of its influence on compound electronic properties and thus potential interactions.[2] Our basic studies on model fluoroanilines shed some light on the dependance between the position of fluorine and its influence on different molecular properties and direct and indirect intermolecular interactions.

In our work we postulate that specific properties of fluorine substituent decreases the strength of intermolecular N–H···N hydrogen bonds (H-bonds), especially in *meta* position. Our experimental (IR spectroscopy) and theoretical (electrostatic potential surface and *ab initio* molecular dynamics calculations) studies, together with detailed analysis of available crystal structures clearly show that depending on fluorine position it influences the amine group in different way. Interestingly, the crystal structure of *o*- and *p*-F-aniline have been determined,[3,4] but the third isomer is still missing in the CSD.

The infrared experiment shows the weakening of the hydrogen bonds formed by the amine group, which is not obvious as fluorine increases the acidity of the protons. The IR spectra analysis confirms the involvement of fluorine in the formation of intermolecular hydrogen bonds with C-H donors (blue-shift bands assigned to the various vibrations of the aromatic ring C-H groups . The same effect is observed in crystals, through the deterioration of geometric parameters of the resulting hydrogen bonds, as well as the change in the distribution of the H-bonds formation. In the *p*-F derivative, the pyramidalization of the amine group increases, which makes the nitrogen free electron pair more available to form C-H $\cdot \cdot \cdot$ N bonds over other interactions.

Acknowledgements: The study was partially supported by the statutory funds of the Institute of Pharmacology, Polish Academy of Sciences, Cracow, Poland; numerical calculations have been performed by PLGrid Infrastructure (Prometheus, ACC Cyfronet, AGH). WP acknowledges the support of InterDokMed project no. POWR.03.02.00-00-I013/16.

- [1] Y. Zhou, J. Wang, Z. Gu, S. Wang, W. Zhu, J. L. Ace?a, V. A. Soloshonok, K. Izawa and H. Liu, Chem. Rev., 116 (2016)
- [2] R. Taylor, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater., 73 (2017)
- [3] D. Chopra, V. Thiruvenkatam and T. N. G. Row, Cryst. Growth Des., 6 (2006)
- [4] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot and S. C. Ward, Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater., 72 (2016)

ODDZIAŁYWANIA METALOFILOWE W ŚCIŚNIĘTYCH KRYSZTAŁACH POLIMERÓW KOORDYNACYJNYCH

Michał Andrzejewski, Stefano Racioppi, Piero Macchi

Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern, Switzerland, michal.andrzejewski@dcb.unibe.ch

Oddziaływania metalofilowe są słabymi oddziaływaniami wystepującymi w kryształach zawierających kationy metali M^+ , które posiadają zapełnione orbitale d^{10} (np. Cu⁺, Ag⁺, Au⁺).^{1,2} Ich energia jest porównywalna z energią wiązań wodorowych i zależy głównie od ligandów przyłączonych do kationu oraz od anionu. Odziaływania te odgrywają istotną rolę w materiałach wykazujących właściwości luminescencencje czy przewodzących prąd.²

Badania structuralne polimerów koordynacyjnych, w warunkach wysokiego ciśnienia, mającego na celu skrócenie dystansu metal-metal i wymuszenie oddziaływań metalofilowych, doprowadziły do odkrycia bardzo rzadkich efektów: ujemnej liniowej bądź powierzchniowej ściśliwości.^{3,4} Polegają one na rozszerzeniu się kryształu w jednym lub dwóch kierunkach, podczas równomiernego ściskania, w warunkach hydrostatycznych.⁵

W ramach badań ściśnięto izostrukturalne polimery koordynacyjne kationów metali Ag(I) oraz Cu(I). Zaobserwowano istotne różnice w zachowaniu się tych związków w wysokim ciśnieniu. W srebrowym polimerze, znacznemu skróceniu uległa odległość Ag…Ag, nie tylko poniżej sumy promieni Van der Waalsa (ok. 3 GPa), ale co więcej do długości odpowiadającej metalicznemu srebru (ok. 6 GPa). Natomiast, w przypadku miedziowego związku, ściśniętego do 8 GPa, żadna z czterech niezależnych odległości Cu…Cu nie skróciła na tyle, aby utworzyć oddziaływania kuprofilowe.

- [1] M. Jansen, Angew. Chem. Int. Ed., 26, 1987, 1098-1110.
- [2] H. Schmidbaur, A. Schier, Angew. Chem. Int. Ed., 54, 2015, 746-784.
- [3] A.B. Cairns, A.L. Thompson, M.G. Tucker, J. Haines, A.L. Goodwin, J. Am. Chem. Soc. 134, 2012, 4454–4456.
- [4] D. Paliwoda, P. Wawrzyniak, A. Katrusiak, J. Phys. Chem. Lett. 5, 2014, 2182–2188.
- [5] A.B. Cairns, A.L. Goodwin, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 2015, 20449-20465.
BONDING AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN POLYIODIDES UNDER EXTREME PRESSURE

Nicola Casati[‡], Piero Macchi † and Tomasz Poreba[†]

 [†] Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Freiestrasse 3,Bern, Switzerland
[‡] Laboratory for Synchrotron Radiation, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen – PSI, Switzerland

High-pressure structures of tetraethylammonium diodine triodide (TEAI) were determined in the range up to 13 GPa in various pressure-transmitting media. Moreover, electrical conductivity of TEAI under high pressure was investigated using four-probe method.

Electrophilic I_2 and nucleophilic I_3 moieties significantly approach as a function of pressure. In case of compression in hydrostatic medium (liquid nitrogen), unit cell volume and intermolecular distances shrink continuously. However, this is not the case when being compressed under non-hydrostatic conditions. Shear stress causes plastic deformation of the crystal. This is followed by high assymetrization of intermolecualar contacts between iodines. It leads to 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

Polymerization of iodine subunits leads to dramatic increase in the crystal electrical conductivity. The sharp transition from insulating to semiconductive phase takes place at around 10 GPa. The structure – property analysis supported by the experimental evidence proposes the reasonable cut-off between discrete iodine/iodide units and polyiodides



Figure. Electrical insulator- semiconductor transition in organic polyiodides under high pressure

AMORFIZACJA SIECI METALO-ORGANICZNEJ IMITUJĄCA NEGATYWNĄ ŚCIŚLIWOŚĆ OBJĘTOŚCIOWĄ

Szymon Sobczak, Andrzej Katrusiak

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 przyciągają znaczną uwagę naukowców z wielu dziedzin. Te zaawansowane materiały funkcjonalne wyróżniają się wszechstronnością zastosowań m.in.: w przenoszeniu leków, katalizie oraz jako sensory.[1] Ze względu na specyficzne właściwości anizotropowe, wynikające z różnych motywów strukturalnych, związki te w warunkach podwyższonego ciśnienia mogą wydłużać się w jednym lub dwóch kierunkach. Jednakże, podstawowe prawa termodynamiki wymagają, aby każdemu efektowi tego typu towarzyszył spadek objętości. Ograniczenie to dotyczy wszystkich substancji o stałej kompozycji składających się na układ termodynamicznie zamknięty. Coraz większe zainteresowanie zyskują również materiały zdolne do magazynowania paliw gazowych (H₂, CH₄), CO₂, czy substancji toksycznych.[2] Zdolność do wychwytywania cząsteczek gościa z otaczającego środowiska powoduje, iż substancje takie można traktować jako systemy otwarte. Poznanie właściwości elastycznych tych materiałów wymagają jednak zastosowania cieczy hydrostatycznych, zbudowanych z cząsteczek o rozmiarach większych niż wymiary luk.

Badaniom w warunkach wysokiego ciśnienia poddany został nowy porowaty polimer koordynacyjny [Ni(*bipy*)(*hip*)(H₂O)₂]_n, nazwany AMU-2 (AMU jest skrótem od Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza). Związek ten zbudowany jest z zasadowej 4,4'-bipirydyny (bipy), kwasu 5-hydroksyizoftalowego (hip) oraz dwóch cząsteczek wody koordynujących kationy Ni²⁺ w 2-wymiarową kraciastą strukturę. Ściśliwość AMU-2 ujawniła jego niespotykane właściwości sorpcyjno-elastyczne. Izotermiczna kompresja przeprowadzona w trzech różnych cieczach, zbudowanych z dużych przestrzennie czasteczek (oleje Daphne 7373 i NVH oraz Fluorinert FC-77), spowodowała znaczne zwiększenie objętości komórki elementarnej - o około 120 Å³ w 0.2 GPa. Ten niespodziewany efekt naśladujący ujemną ściśliwość objętościową, został zaobserwowany na podstawie dyfrakcji rentgenowskiej dla kilku próbek, wykonanych przy użyciu dwóch dyfraktometrów rentgenowskich. Wzrost objętości powiązany jest z postępującą amorfizacją, spowodowaną częściowym zapadaniem się sieci, inicjującym transport cząsteczek gości do pozostałych, krystalicznych części kryształu. Mechanizm transportu wewnetrznego wywołanego mechanicznym bodźcem zewnetrznym, opisany został jako strefowe zapadanie się sieci (ang. "zone collapse effect").[3]

- [1] Kreno, L. E., Leong, K., Farha, O. K., Allendorf, M., Van Duyne, R. P., Hupp, J. T. Chem. Rev., 112 (2011) 1105-1125.
- [2] Lu, G., Hupp, J. T. J. Am. Chem. Soc., 132 (2010) 7832-7833.
- [3] Sobczak, S.; Katrusiak, Cryst. Growth Des, 18 (2018) 1082–1089.

UNIWERSALNOŚCI PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO I ORAZ II TYPU NA PRZYKŁADZIE PRZEWODNIKA SUPERPROTONOWEGO Rb₃H(SeO₄)₂

<u>Paweł Ławniczak</u>¹, Jan Petzelt², Martin Kempa², Dmitry Nuzhnyy², Viktor Bovtun², Maxim Savinov², Andrzej Hilczer¹, Antoni Pawłowski¹, Czesław Pawlaczyk¹

¹Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk, ul. Mariana Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań ²Instytut Fizyki Akademii Nauk Republiki Czeskiej, ul. Na Slovance 2, 18221, Praga

Przewodniki jonowe należą do grupy materiałów, które wykazują szereg interesujących właściwości fizycznych, które pozwalają na ich aplikacyjne wykorzystanie. Jedną z bardzo ciekawych fizycznych właściwości tych materiałów jest istnienie, bez względu na różnice strukturalne oraz na typ nośnika ładunku elektrycznego, uniwersalnej odpowiedzi częstotliwościowej widm przewodnictwa elektrycznego [1,2]. Rozróżnia się dwa typy uniwersalności elektrycznych [3]. Uniwersalność I typu jest charakterystyczną zależnością częstotliwościową rzeczywistej części przewodnictwa elektrycznego. Dzięki zastosowaniu odpowiedniej metody skalowania [4] możliwe jest przeskalowanie widm zmierzonych dla szerokiego zakresu temperatur w taki sposób, że uzyska się pojedynczą krzywą, zwaną krzywą master. Świadczy ona o termicznie aktywowanym procesie migracji ładunku elektrycznego (jonu) w mikroskopowej skali. Uniwersalność II typu, często nazywana efektem NCL (Nearly Constant Loss - prawie stałych strat) występuję w zakresie odpowiednio niskich temperatur bądź wysokich częstotliwości. Dla takich warunków translacyjny ruch jonów nie wnosi wkładu do strat dielektrycznych, a właściwości elektryczne nie zależa od temperatury.

Wymienione właściwości elektryczne do tej pory obserwowane były dla tzw. nieuporządkowanych przewodników jonowych, takich jak szkła, polimery. Nasze badania skupiają się na zbadaniu, czy takie same zachowanie występuję w materiałach krystalicznie uporządkowanych, jakimi są przewodniki protonowe.

W tej pracy przedstawiamy badania uniwersalności widm przewodnictwa elektrycznego dla przewodnika superprotonowego $Rb_3H(SeO_4)_2$. Związek ten należy do grupy tzw. kwaśnych przewodników protonowych, opisanych ogólnym wzorem $M_3H(XO_4)_2$ (gdzie M = K, Cs, Rb, NH₄, oraz X = S, Se) [4,5]. Właściwości elektryczne były zbadane dla szerokiego zakresu temperatur, od 10K aż do powyżej 470K oraz dla częstotliwości od 1Hz do 10⁹Hz. Dodatkowo zbadane zostały właściwości elektryczne w zakresie THZ dla zakresu niskich temperatur (poniżej 300K).

Badania wykazały istnienie obydwu uniwersalności widm przewodnictwa elektrycznego. Co interesujące, w temperaturze T~450K badany kryształ Rb₃H(SeO₄)₂ doznaje strukturalnego przejścia fazowego, któremu towarzyszy skokowa zmiana wartości przewodnictwa elektrycznego. Kryształ przechodzi do fazy superjonowej. Mimo zmian strukturalnych, kształt krzywej master nie uległ zmianie (rys 1). Sugeruje to, że mikroskopowy proces odpowiedzialny za przeniesienie ładunku, nie uległ zmianie.





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~450K).



Rys. 2. Druga uniwersalność przewodnictwa elektrycznego dla Rb₃H(SeO₄)₂: temperaturowa zależność przewodnictwa elektrycznego dla wybranych częstotliwości. Właściwości elektryczne zmierzone zostały wzdłuż osi c.

Badania właściwości elektrycznych przeprowadzone w zakresie niskich temperatury (T<300K) pozwoliły na obserwację uniwersalności przewodnictwa elektrycznego II typu (rys. 2). Zakres występowania zjawisk odpowiedzialnych za to zjawisko jest bardzo szeroki, gdyż obserwuje się dla zakresu temperatur od 10K do 250K.

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] D. Laughman, R. Banhatti, K. Funke Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 14102
- [3] R.D. Banhatti, D. Laughman, L. Badr, K. Funke Solid State Ionics 192 (2010) 70
- [4] S. Summerfield Philos. Mag. B52 (1985) 9
- [5] A. Pawłowski, Cz. Pawlaczyk, B. Hilczer Solid State Ionics 44 (1990) 17
- [6] S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, R. B. Merle, Nature 410 (2001) 910

NIEZWYKŁE ZACHOWANIA UNIWERSALNOŚCI PRZEWODNICTWA ELEKTRYCZNEGO I TYPU W KRYSTALICZNYCH PRZEWODNIKACH PROTONOWYCH

Paweł Ławniczak, Maria Zdanowska-Frączek, Katarzyna Chybczyńska, Katarzyna Pogorzelec-Glaser, Łukasz Lindner, Antoni Pawłowski, Czesław Pawlaczyk

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

Uniwersalne zachowanie częstotliwościowe przewodnictwa elektrycznego $\sigma^*(\omega)$, $[\sigma^*(\omega)=\sigma'(\omega)-\sigma''(\omega)]$ jest jednym z charakterystycznych cech przewodników jonowych. Większość nieuporządkowanych przewodników jonowych wykazuje uniwersalną odpowiedź częstotliwościową tzw. I oraz II typu [1]. Jednakże aż do naszych prac [2,3], nie było doniesień na temat istnienia tego typu charakterystyk w krystalicznych, uporządkowanych strukturalnie, przewodnikach protonowych.

W tej pracy przedstawione zostaną niezwykłe zachowania częstotliwościowe obserwowane w przewodnikach protonowych oraz w charakterystycznej podgrupie tych materiałów tzw. przewodnikach superprotonowych. W tych drugich materiałach strukturalnemu przejściu fazowemu towarzyszy nagły wzrost przewodnictwa elektrycznego. Dyskusja dotyczyć będzie 3 materiałów. Dla każdego z nich zaobserwowana różne, odmienne, widma przewodnictwa elektrycznego.

Pierwszy z nich to malonian imidazoliowy, należący do rodziny organicznych przewodników protonowych, zbudowanych z kwasów dikarboksylowych oraz molekuł heterocyklicznych, takich jak imidazol, triazol, benzimidazol. Badania właściwości elektrycznych przeprowadzone zostały dla próbki polikrystalicznej. Wynikiem tego zaobserwowaliśmy istnienie dwóch różnych wkładów do przewodnictwa elektrycznego, pochodzących od ziaren krystalicznych oraz obszarów międzyziarnowych, amorficznych [4]. Ich rola na charakterystyki częstotliwościowe przewodnictwa jest widoczna na rys. 1.



Rys. 1. Uniwersalność I typu przewodnictwa elektrycznego uzyskana dla malonianu imidazoliowego.

Dwa pozostałe materiały należą do przewodników superprotonowych, opisanych ogólnym wzorem $M_3H(XO_4)_2$ (gdzie M = K, Cs, Rb, NH4, oraz X = S, Se). Pierwszy z nich, (NH4)_3H(SO_4)_2 doznaje przemiany superprotonowej w temperaturze T~413K. Istnienie polarnej grupy amonowej wpływa na zmianę charakterystyk częstotliwościowych przewodnictwa elektrycznego (rys. 2) [5]. Rola przemiany fazowej oraz grupy amonowej na kształt krzywej master i interpratacja zostanie omówiona.



Rys. 2. Zależność częstotliwościowa przewodnictwa elektrycznego dla wybranych temperatur dla fazy wysoko- i niskotemperaturowej. Dane zebrane dla zakresu częstotliwości od 1Hz do 10⁹Hz.

Ostatni przedstawiany materiał, (NH₄)₃H(SeO₄)₂ doznaje kilku przemian fazowych w zakresie temperatur od 260K do 330K. Wykonane zostały szczegółowe badania w warunkach zmiennego ciśnienia (0,1MPa do 380MPa). Zaobserwowane zostało znikanie ferroelastycznej fazy III [6]. Rola tej fazy na uniwersalność I typu zostanie przedstawiona.

Podziękowania:

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

- [1] K. Funke, R. D. Banhatti, D. M. Laughman, L. G. Badr, M. Mutke, A. Šantič, W. Wróbel, E. M. Fellberg, C. Biermann Z. Phys. Chem. 224 (2010) 1891
- [2] P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, Z.J. Frączek, K. Pogorzelec-Glaser, Cz. Pawlaczyk Solid State Ionics 225 (2012) 268
- [3] M. Zdanowska-Frączek, K. Hołderna-Natkaniec, P. Ławniczak, Cz. Pawlaczyk Solid State Ionics 227 (2013) 40
- [4] P. Ławniczak, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, B. Hilczer Solid State Ionics 306 (2017) 25
- [5] P. Ławniczak, A. Pawłowski, Cz. Pawlaczyk PhysChemChemPhys po recenzjach
- [6] P. Ławniczak, M. Zdanowska-Frączek, Ł. Lindner, A. Pawłowski, Z. Frączek, Cz. Pawlaczyk przygotowana do wysłania

STRUKTURALNE BADANIA PRZEJŚĆ FAZOWYCH W KRYSZTALE ZWIĄZKU KADMU(II) – {[N₂H₅]₃CdCl₅}_n

Monika K. Krawczyk^a, Zbigniew Czapla^{a,b}

^aInstytut Fizyki Doświadczalnej, Uniwersytet Wrocławski Pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław ^bDepartment of Physics, Opole University of Technology, Ozimska 75, 45-370 Opole, Poland

Na drodze reakcji CdCl₂·2.5H₂O z nadmiarem wodzianu hydrazyny i kwasu solnego otrzymano i wyizolowano w postaci krystalicznej nowy związek kadmu(II) o strukturze polimerycznej, {[N₂H₅]₃CdCl₅}_n. Kryształ analizowanego związku jest ferroelastykiem w temperaturze pokojowej. Metodami kalorymetrycznymi zbadano, że kryształ wykazuje kilka przejść fazowych – nieodwracalną przemianę w temperaturze około 330 K podczas pierwszego ogrzewania i odwracalne przemiany w temperaturze 317 i 321 K podczas chłodzenia. Przeprowadzono szereg badań rentgenostrukturalnych dla monokryształu będącego pojedynczą domeną (rozmiary kryształu: 0.79x0.04x0.03 mm) w temperaturach 180, 240, 260, 290 i 350 K.



Rys. 1. Struktura polimeryczna $\{[N_2H_5]_3CdCl_5\}_n$

COORDINATION COMPOUNDS AS EFFECTIVE PRECURSORS OF ZnO and CdO NANOPARTICLES WITH VARIOUS HABITS

Marcin Świątkowski, Rafał Kruszyński

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

Application of coordination compounds as precursors for production of binary metal compounds nanoparticles is an interdisciplinary direction of research, connecting two fields of science i.e. coordination chemistry and nanotechnology. In the single precursor method, the nanoparticles are produced via thermal conversion of the coordination compounds [1, 2]. This method allows governing of the size and morphology of the nanoparticles by intentional modifications of the precursor structure [3]. It is extremely important, because achievement of unique properties of nanomaterials requires proper setup of both aforementioned features [4, 5].

Zinc and cadmium oxides belong to the group of the most important and desired binary metal compounds in modern industry and science. ZnO and CdO nanoparticles are excellent n-type semiconductors, therefore they are widely used in production of light emitting diodes, field effect transistors, photovoltaic cells and liquid crystal displays [6-9]. Nanoparticles of these two oxides are also the main components of highly efficient gas sensors of CO, CO₂, NO₂, H₂S, etc. [10-13]. Moreover, they are widely used as the catalysts in organic synthesis [14] and in complex technological processes e.g. in water purification from methylene blue [15] or from dimethyl disulphide [16]. Such extraordinary demand for ZnO and CdO nanoparticles leads to necessity of developing of new efficient and cheap methods for their production.

The current work presents application of coordination compounds as effective precursors for production of ZnO and CdO nanoparticles. Four structurally different coordination compounds of zinc and cadmium carboxylates and 2,2'-bipiridine were synthesized and characterized by X-ray crystallography and thermal analysis. The designed thermal conversion of the coordination precursors allowed production of ZnO and CdO nanoparticles with various size and morphology (Figure 1). The habit of synthesized nanoparticles is strictly related to the structure of the coordination precursor.



Figure 1. Nanoparticles of zinc oxide (a) and cadmium oxide (b) produced via thermal conversion of the coordination compounds of 2,2'-bipiridine.

References

- [1] A. Mehrani, A. Morsali, P. Ebrahimpour, J. Coord. Chem., 66 (2013) 856.
- [2] A. Mehrani, A. Morsali, J. Mol. Struct., 1074 (2014) 596.
- [3] R. Kruszynski, M. Swiatkowski, J. Saudi Chem. Soc. (2018) https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.01.003.
- [4] R.R. Bacsa, J. Dexpert-Ghys, M. Verelst, A. Falqui, B. Machado, W.S. Bacsa, P. Chen, S.M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. Serp, Adv. Funct. Mater., 19 (2009) 875.
- [5] J. Gupta, P. Bhargava, D. Bahadur, *Physica B*, 448 (2014) 16.
- [6] Z.L. Wang, J. Phys.: Condens. Matter, 16 (2004) R829.
- [7] M. Soylu, H.S. Kader, J. Electron. Mater., **45** (2016) 5756.
- [8] S.B. Jambure, C.D. Lokhande, *Mater. Lett.*, **106** (2013) 133.
- [9] H.-G. Park, E.-M. Kim, G.-S. Heo, H.-C. Jeong, J.H. Lee, J.-M. Han, T.W. Kim, D.-S. Seo, Opt. Mater., 75 (2018) 252.
- [10] Y. Zeng, L. Qiao, Y. Bing, M. Wen, B. Zou, W. Zheng, T. Zhang, G. Zou, Sens. Act., B, 173 (2012) 897.
- [11] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, T. Prakash, D. Sathyaraj, N. Donato, S. Licoccia, M. Latino, A. Stassi, G. Neri, *Nanotechnology*, 22 (2011) 325501.
- [12] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar, Nano-Micro Lett., 7 (2015) 97.
- [13] A.B. Bodade, A.M. Bende, G.N. Chaudhari, Vacuum, 82 (2008) 588.
- [14] W.A. Lazier, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., 47 (1925) 1719.
- [15] Z. Noorimotlagh, R. Darvishi Cheshmeh Soltani, Gh. Shams Khorramabadi, H. Godini, M. Almasian, *Desalin. Water Treat.*, 57 (2016) 1684.
- [16] A. Nezamzadeh-Ejhieh, Z. Banan, Desalin. Water Treat., 52 (2014) 3328.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, OPTICAL AND CONDUCTION PROPERTIES OF PRASEODYMIUM ULTRAPHOSPHATE PRP5O14

S. Gharouel¹,*, K. Horchani-Naifer¹, M. Férid¹, A. Lukowiak², W. Strek²

¹Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Minéraux et leurs Applications, Centre National des Recherches en Sciences des Matériaux, B.P.73 Soliman, 8027, Technopole Borj, Cedria, Tunisia

²Institute of Low Temperature and Structure Research, PAS, 2 Okolna St., 50-950 Wroclaw, Poland * corresponding author: saidagharouel@gmail.com

Keywords: ultraphosphate, praseodymium, structure, luminescence, conductivity.

Single crystals of the PrP₅O₁₄ ultraphosphate were synthesized by flux method. The asprepared sample was characterized with X-ray diffraction, FTIR, Raman and scanning electronic microscopy.

The PrP₅O₁₄ structure was found to be isostructural with NdP₅O₁₄. It crystallizes in the monoclinic system with space group **P2₁/c** and cell parameters: a = 8.777(1) Å, b = 9.029(2) Å, c = 13.068(2) Å, $\beta = 90.35(1)$ ° and Z=4.

According Liu Shu-Zhen et al.[1], the structure of the PrP_5O_{14} ultraphosphate is characterized by infinite $(P_5O_{14})^{3-}$ ribbon anions linked through isolated PrO_8 polyhedra.

The spectroscopic properties of trivalent praseodymium ions in this compound have been studied through absorption, excitation, emission measurements and decay times.

The ionic conductivity of the PrP_5O_{14} sample has been measured and evaluated as a function of temperature. The electrical properties of this material appear to be due to a proton motion by hopping through the water molecules via the Grotthuss mechanism.

Reference

[1] L.Shu-Zhen, H.Guong, Hu.Ning-HaiActa Phys. Sinica; Wuli Xuebao, 40, 64, (1991).

DOPING-INDUCED DIELECTRIC RELAXATION PROCESSES IN NANOCRYSTALLINE Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe₁₂O₁₉ HEXAFERRITES

<u>Andrzej Hilczer¹</u>, Ewa Markiewicz¹, Szymon Łoś¹, Zbigniew Trybuła¹, Katarzyna Pasińska² and Adam Pietraszko²

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

M-type hexagonal ferrites BaFe₁₂O₁₉ (BaM) and SrFe₁₂O₁₉ (SrM) are of great interest due to their magnetoelectric multiferroic properties [1] and recently due to magnetic quantum paraelectric behavior [2-4]. The structure of M-hexaferrites (Fig. 1) consists of *S* spinel blocks $(Fe_6O_8)^{2+}$ and R blocks $(AFe_6O_{11})^{2-}$ stacked along the hexagonal *c*-axis with a *SRS*R** sequence (* denotes 180° rotation of respective block around the *c*-axis). The magnetic quantum paraelectric behavior of the ferrites are related to an exceptional role of the ferric Fe2 ions located in the FeO₅ trigonal bipyramid (TBP) with the equatorial plane lying on the mirror plane of *R*-blocks. Neutron diffraction studies has revealed that the Fe2 ions are shifted from the symmetric 2b position to the 4e sites forming local electric dipoles [4].



Fig. 1. Block structure of $SrFe_{12}O_{19}$ hexaferrites, *m* denotes the mirror plane of *R*-type blocks and simultaneously the equatorial plane of the trigonal bipyramid.

Magnetic properties of M-hexaferrites are determined by ferric ions resulting in a collinear arrangement of magnetic moments along the hexagonal axis due to $Fe^{3+}-O^{2-}$ Fe³⁺ superexchange interactions [5]. The interactions can be modified by substitution of the ferric ions with elements of different ionic radii and/or valence. The substitution induces a change in the local crystal field which coupled to acoustic phonons causes a decrease/increase in double-well potential of Fe2 ions in the TBP. Correlations between the doping-induced dipole moments can lead to dipolar reorientations (dielectric anomaly in temperature variation of dielectric permittivity) or to dipolar glass behavior at low temperatures.

We were interested in the effect of Al^{3+} and Sc^{3+} doping (ionic radii $R_{Sc}>R_{Fe}>R_{Al}$) on the dielectric response of $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}B_xO_{19}$. As the multiferroic properties are sensitive to the physical size and shape [6,7] we studied dielectric properties of nanocrystallites in form of agglomerated thin single-domain platelets. $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Al_xO_{19}$ 10-20 nm thick nanocrystallites were obtained by hydrothermal synthesis ($T_s=240^{\circ}C$, $t_s=1h$, [Fe³⁺/Sr²⁺]=4, [OH⁻/NO₃⁻]=5) and $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$ 50-100 nm thick nanocrystallites were prepared via citric sol-gel method ($T_s=500^{\circ}C$, $t_s=1h$, $T_a=1200^{\circ}C$, $t_a=5h$). XRD control (X'Pert PANalytical, CuK_a) confirmed that all samples contained only single hexagonal phase (P6₃/mmc) and the microstructure was characterized by FEI NovaNanoSEM 230. Magnetic property studies (PPMS Quantum Design, 4-300K) yielded information that both for Al³⁺ and Sc³⁺ doping the Fe³⁺ in 4f₂ Wyckoff positions are replaced at *x*<0.84, whereas at higher doping level the 12k and 2a ferric ions are substituted.

Dielectric response of samples in form of pellets (powder pressed at 20MPa) with gold evaporated electrodes were studied using an Alpha-A High Performance Frequency Analyzer (Novocontrol GmbH) combined with Ouatro Cryosystem E_1 . The measurements were performed at temperatures from 125K to 500K on heating at a rate of 1K/min at the oscillated voltage of 1V. Studies of the dielectric response of Sr0.95Nd0.05Fe12-xAlxO19 nanocrystals revealed two dielectric relaxation processes characterized by activation energies $E_1 = (0.287 \pm 0.006)$ eV and $E_2 = (0.309 \pm 0.008)$ eV. The low-temperature relaxation (activation energy E_1) is observed for x<0.84 and can be related to reorientations of electric dipoles created by changes in the Fe2 energy induced by substitution the ferric ions by Al^{3+} in the $4f_2$ Wyckoff positions. At higher doping level the relaxation process with higher activation energy (E_2) prevails. The process is ascribed by us to displacive polarization induced in 4e Wyckoff position by Al³⁺ substituting Fe³⁺ in 12k positions. Dielectric response of Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO₁₉ nanocrystals contains at low temperatures the tail of dielectric relaxation process with activation energy of 0.08 eV and 0.09 eV for x=0.60 and 0.84, respectively. The low activation energy, characteristic of dipolar glass-like behavior has been confirmed by us in low-temperature dielectric measurements of $Sr_{0.95}Nd_{0.05}Fe_{12-x}Sc_xO_{19}$ nanocrystalline powder with x=0.36, 1.08 and 1.56 [8].

References

- [1] T. Kimura, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. 3 (2012) 93.
- [2] P.S. Wang, H.J. Xiang, *Phys. Rev. X* 4 (2014) 011035.
- [3] S.-P. Shen, Y.-S. Chai, J.-Z. Cong, P.-J. Sun, J. Lu, L.-Q. Yan, S.-G. Wang, Y. Sun, Phys. Rev. B 90 (2014) 180404(R).
- [4] H.B. Cao, Z.Y. Zhao, M. Lee, E.S. Choi, M.A. McGuire, B.C. Sales, H.D. Zhou, J.-Q. Yan, D.G. Mandrus, *Appl. Phys. Lett. Matter.* 3 (2015) 082512.
- [5] E.W. Gorter, Proc. IEE 104 (1957) 255.
- [6] M.E. Castillo, V.V. Shvartsman, D. Gobeljic, Y. Gao, J. Landers, H. Wende, and D.C. Lupascu, Nanotechnol. 24 (2013) 35570.
- [7] A. Zink Eikeland, M. Stingaciu, A.H. Mamakhel, M. Saura-Múzquiz, M. Christensen, Sci. Report 8 (2018) 7325.
- [8] A. Hilczer, S. Łoś, Z. Trybuła, K. Pasińska, and A. Pietraszko, Appl. Phys. Lett. 112, (2018) 102903.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF GLASS-CARBOMER DENTAL RESTORATIVE BIOMATERIAL (GCC) IN THE INITIAL STATE

Magdalena Fryc¹, Małgorzata Karolus¹, Tomasz Kupka²

 ¹magdalena_fryc@o2.pl, Institute of Materials Science, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów, POLAND
²Medical University of Silesia, Plac Akademicki 17, 41-902 Bytom, POLAND

Glass-carbomer cements are new carbomised material with nano-particles containing glass ionomer cements reinforced with a specially designed filler and fluorapatite particles to reduce solubility, increase compressive strength and bending strength and wear resistance. This material is 100% biocompatible and safe for people and the environment. The remineralization process is improved by the use of nanotechnology fluorapatite particles. This material does not contain any resins, solvents and metals and is free from monomers [1-3]. The tested material in this work is a commercial Polialkein Glass-Karbomer (GCP) dental cement used for filling cavities, which was manufactured by GCP Dental in the Netherlands. Analyzes using such research methods as X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and nonoindentation were carried out at the Institute of Materials Science at the University of Silesia in Chorzów. The obtained material was characterized by XRD and SEM to determine their structure. Phase analysis was performed and the size of crystalline nanoparticles was determined. Using SEM, the microstructure of the tested materials was analyzed. Upon receipt, the material was stored in air at room temperature and analyzed: after 24 hours and 7 days. In further testing, this sample will be treated as a reference material. The obtained X-ray diffraction patterns are compiled and shown in Fig. 1. The results indicate the presence of both amorphous and crystalline phases. Phase analysis, made using the ICDD PDF4 + 2016 database, showed the presence of such phases as: CaF2, CaO, Na2O2, SiO2 and the amorphous phase. The amount of amorphous phase increases after 7 days. This may indicate the process of relaxing the structure and amorphisation of the observed phases.



Figure 1. The diffractogram for the GCC sample after 24h and 7 days of storage in air at room temperature

Stress measurements were carried out using an Empyrean diffractometer with a 5-axis holder in four directions φ : 0° (parallel), 45°, 90° (perpendicular to the X-ray beam) and 135° for CaO phase for a diffraction lines ($2\theta = 89.89^\circ$ and 139°). To determine the stresses, the $sin^2\psi$ method was used. The obtained stresses in all directions are compressive, which positively

affects the nature of fatigue resistance of the material during the interaction of variable and periodic forces, such as e.g. chewing. This type of stress prevents the initiation and propagation of material cracks, which significantly extends its service life. Parallel to the X-ray direction, the stress values are approximately 1.7 GPa. The results obtained for the 45 $^{\circ}$, 90 $^{\circ}$ and 135 $^{\circ}$ directions have similar values and they are in the range of 11-14 GPa. In addition, tests were carried out using a nanoindenter to determine the hardness and topography of the analyzed material.

Analysis of the microstructure (SEM) (Fig. 2) showed that the surface of the material is heterogeneous and porous. This was influenced by the storage conditions of the sample treated as reference. In further tests, in order to maintain good strength properties, the material will be stored under conditions simulating the oral cavity, e.g. in artificial saliva and temperature of \sim 37°C. EDS analysis carried out using scanning electron microscopy confirmed the presence of elements that are part of the phases identified during X-ray phase analysis. An example of the spectrum of analysis of the chemical composition of EDS is shown in Figure 3.



Figure 2. SEM microstructure of the tested material at various magnifications a) x350, b) x700, c) x1000, d) x2000

Figure 3. The EDS spectrum of the chemical composition of the tested material

From the spectrum shown in Fig. 3 it follows that the elements Si, Ca, O and Al are present in the material. This confirms the results of X-ray phase analysis, ie the presence of the main phases: SiO2 and CaO, for which an analysis of the distribution of own stresses was carried out.

Nanoindentation made in selected areas allowed to characterize 2D surface topography and 3D of the tested material and allowed to determine such parameters as Reduced Young's Module and Surface Hardiness. The tested material is characterized by a heterogeneous surface topography and a low hardness of only 0.57 GPa. This is most likely caused by the storage conditions of the material. Dry air and room temperature adversely affect glass-carbomer cement, leading to its brittleness and porosity.

The results presented in this paper characterize the material serving as a reference sample. In future studies, these samples will be stored at a human body temperature of \sim 37°C, under different environmental conditions (ultrapure distilled water, artificial saliva with two different pHs (natural state pH 6.7 and pH-inflammation \sim 2.7) and saline). Analogous tests will be performed for each of the samples.

References

- [1] Simonsen RJ. Pit and fissure sealant: review of the literature, Pediatr Dent, 2002, 24, 393-414
- [2] Adair SM. The role of sealants in caries prevention programs, J Calif Dent Assoc, 2003,31,221-7
- [3] Feigal RJ. The use of pit and fissure sealants, Pediatr Dent, 2002, 24, 415-22

CHARAKTERYSTYKA PEŁZANIA STALIWA G17CrMo5-5 ZA POMOCĄ POSZERZONEJ INTERPRETACJI OBRAZU DYFRAKCYJNEGO

Kamil Nawojowski¹, Stanisław Skrzypek¹, Kazimierz Bolanowski²

¹Pracownia Krystalografii i Rentgenografii, Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków, WIMiIP AGH ²Katedra Metaloznawstwa i Technologii Materiałowych, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn, Politechnika Świętokrzyska

Scharakteryzowano proces pełzania w staliwie G17CrMo5-5 (1.7357) [1] za pomocą poszerzonej interpretacji obrazu dyfrakcyjnego z uwzględnieniem: rentgenowskiej analizy fazowej (identyfikacja faz obecnych w stopie [2], [5]), pomiaru wielkości krystalitów (metoda Scherrera i modyfikacja tej metody [2], [3]), określenie parametru sieci A2 ferrytu (metoda Cohena i Nelsona-Rileya [2]), określenie wybranych wskaźników steksturowania oraz odwrotne figury biegunowe OFB (na podstawie zapisu dyfraktometrycznego [4]). Zbadano 4 próbki: 1. Próbka surowa 2. Pełzanie T=500°C, σ =40 MPa 3. Pełzanie T=500°C, σ =40-70 MPa oraz 4. Pełzanie T=500°C, σ =70-105 MPa gdzie przyrost naprężenia wynosił $\Delta\sigma$ =5 MPa. Na rysunku 1 przedstawiono wykres pełzania dla próbki 2.



Rys. 1. Krzywa pełzania staliwa G17CrMo5-5 dla T=500°C i σ =40 MPa.

Jakościowa analiza fazowa wykazała obecność następujących faz: ferryt α (A2, 00-006-0696) jako osnowa dla wszystkich 4 próbek, hematyt Fe₂O₃ (trygonalny, 01-073-2234) dla próbki 2 i 4 oraz węglik β ' Mo₂C (rombowy, 01-077-0720) dla próbki 2, 3 i 4. Wielkość krystalitów obliczona za pomocą zmodyfikowanej metody Scherrera wynosiła dla próbek 1-4 odpowiednio: 38 nm, 56 nm, 482 nm oraz 410 nm. Wskaźniki steksturowania (200)/ \sum , (110)/ \sum , (220)/ \sum , (220)/ \sum i (110)/(220) wykazały: dla próbki 1 brak wyraźnego steksturowania, lekkie steksturowanie – płaszczyzny uprzywilejowane (211); dla próbki 2 brak wyraźnej tekstury, dla próbki 3 silne steksturowanie – płaszczyzny uprzywilejowane (211)>(200)>(310); dla próbki 4 brak wyraźnej tekstury, mniejsze steksturowanie dla płaszczyzn (200) i (211) w porównaniu do próbki 3. Na rysunku 2 przedstawiono wyniki jakościowej analizy fazowej dla próbki 1.





Rys. 2. Dyfraktogram rentgenowski dla próbki 1 surowej ze staliwa G17CrMo5-5.

Analiza fazowa wykazała, że w wyniku pełzania staliwa G17CrMo5-5 na powierzchni próbki tworzy się warstewka tlenku żelaza Fe₂O₃ oraz dodatkowo ujawniają się piki dyfrakcyjne pochodzące od węglików molibdenu Mo₂C. Świadczy to o procesach dyfuzyjnych prowadzących do wzrostu wielkości i zmniejszenia dyspersji węglików w osnowie. Wielkość krystalitów zwiększała się wraz ze wzrostem naprężenia od D=38 nm do D=482 nm dla pełzania pod naprężeniem 40-70 MPa i w niewielkim stopniu zmniejszyła się dla naprężenia 70-105 MPa i wynosiła D= 410 nm. Wzrost wielkości krystalitów spowodowany jest głównie przez wzrost temperatury, dyfuzyjną migrację podziarn oraz proces odkształcenia plastycznego zachodzącego w trakcie procesu pełzania. Odkształcenie plastyczne i działanie podwyższonej temperatury spowodowało utworzenie się tekstury ferrytu. Na rysunku 3 przedstawiono wykres pokazujący zmianę wielkości krystalitów D ferrytu α dla badanych próbek ze staliwa G17CrMo5-5.



Rys. 3. Wielkość krystalitów D ferrytu w staliwie G17CrMo5-5 w stanie surowym i po eksperymentach pełzania.

- [1] PN EN 10213 (2016) Odlewy staliwne do pracy pod ciśnieniem.
- [2] Cullity B. D. "Elements of X-ray Diffraction". Addison-Wesley Publishing Company (1978).
- [3] A. Monshi et al. "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 2, (2012).
- [4] A. Morawiec. "Orientations and Rotations. Computations in Crystallographic Textures". Springer-Verlag (2004).
- [5] Z. Bojarski, E.Łągiewka: Rentgenowska Analiza Strukturalna, PWN W-wa (1988).

JAK I DLACZEGO HEL WNIKA W NIEPOROWATY ARSENOLIT POD ZWIĘKSZONYM CIŚNIENIEM?

<u>Piotr A. Guńka</u>, Michał Hapka, Michael Hanfland, Maciej Dranka, Grzegorz Chałasiński i Janusz Zachara

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa; ESRF, 6 rue Jules Horowitz, BP 220, F-38043 Grenoble Cedex, Francja

Kilka lat temu stwierdzono, że począwszy od ciśnienia \sim 3 GPa hel wnika w arsenolit, nieporowatą regularną odmianę tlenku arsenu(III) zbudowaną z cząsteczek As₄O₆ (Rys. 1) [1]. Przeprowadzono dalsze badania tego zjawiska w celu lepszego zrozumienia przyczyn i mechanizmu wnikania helu w nieporowate kryształy arsenolitu.

Na podstawie wysokociśnieniowych badań dyfrakcji synchrotronowego promieniowania rentgenowskiego na monokryształach arsenolitu zaobserwowano, że dyfuzja helu do nieporowatego As₄O₆ zależy od czasu działania podwyższonego ciśnienia na kryształ oraz od jego historii. Monokryształ arsenolitu został całkowicie przekształcony w związek inkluzyjny As₄O₆·2He pod ciśnieniem 5 GPa w czasie 45 godzin. Po obniżeniu ciśnienia odtworzony został arsenolit, który przy ponownym zwiększeniu ciśnienia powyżej 3 GPa praktycznie natychmiast przeszedł w helowy związek inkluzyjny. Gdy nowy monokryształ arsenolitu został umieszczony w komorze diamentowej i ciśnienie zostało szybko zwiększone do 13 GPa nie stwierdzono wnikania helu. W analogicznych eksperymentach wykonanych z neonem w ogóle nie zaobserwowano efektów świadczących o dyfuzji neonu do monokryształów arsenolitu.

Przeprowadzone obliczenia kwantowo-mechaniczne pozwoliły wykluczyć hipotezę wysuniętą przez Sansa i współpracowników, iż w strukturze krystalicznej związku inkluzyjnego As₄O₆·2He występują specyficzne oddziaływania między atomami helu i cząsteczkami As₄O₆ [2]. Szczegółowa analiza zmian struktury cząsteczek As₄O₆ pozwoliła wykazać, że wprowadzenie atomów helu do sieci krystalicznej arsenolitu powoduje znaczące zmniejszenie deformacji cząsteczek As₄O₆ przez zmniejszenie anizotropii naprężeń działających na te cząsteczki. Efekt ten oraz czynnik pracy objętościowej $p\Delta V$ są siłami napędowymi powstawania As₄O₆·2He, a nie specyficzne oddziaływania As···He [3].



Rys. 1. Struktura cząsteczki As₄O₆.

- [1] P. A. Guńka, K. F. Dziubek, A. Gładysiak, M. Dranka, J. Piechota, M. Hanfland, A. Katrusiak, J. Zachara, *Cryst. Growth Des.*, **15** (2015) 3740.
- [2] J. A. Sans, F. J. Manjjn, C. Popescu, V. P. Cuenca-Gotor, O. Gomis, A. Munoz, P. Rodriguez-Hernandez, J. Contreras-Garcia, J. Pellicer-Porres, A. L. J. Pereira, D. Santamaria-Perez, A. Segura, *Phys. Rev. B*, 93 (2016) 054102.
- [3] P. A. Guńka, M. Hapka, M. Hanfland, M. Dranka, G. Chałasiński, J. Zachara, ChemPhysChem., 19 (2018) 857.

WPŁYW ROZPUSZCZALNIKA NA ZMIANY STRUKTURALNE I STABILNOŚĆ KOMPLEKSÓW Z BLOKIEM [Fe(C₂O₄)₃]³⁻

<u>Tadeusz M. Muziol</u>¹, Natalia Tereba¹, Robert Podgajny², Dariusz Kędziera¹, Grzegorz Wrzeszcz¹

 ¹Faculty of Chemistry, Nicolaus Copernicus University in Toruń, Gagarina 7, 87-100 Toruń, Poland
²Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, Poland

Sensory odgrywają kluczową role w naszym życiu, gdyż służą jako wskaźniki zanieczyszczenia różnymi chemikaliami, obecności materiałów wybuchowych, psucia się żywności [1]. Zmiana barwy jest wygodną, prostą i pewną metodą wykrywania niepożądanych związków i jest ona powiązana ze zmianami strukturalnymi wpływającymi czasem także na inne właściwości. Przekształcenia strukturalne zwykle są związane z przyjęciem bądź usunięciem cząsteczek rozpuszczalnika lub gościa, ale czasem dotyczą one znaczących zmian strukturalnych, np. wymiana skoordynowanego jonu metalu bądź liganda czy zmiany liczby koordynacyjnej i wielościanu koordynacyjnego jonu centralnego [2,3]. Przemiany te często zachodzą w obecności rozpuszczalnika pełniącego funkcję liganda, gościa, obie funkcje jednocześnie, albo może być jedynie czynnikiem wywołującym przemianę, ale nieobecnym w końcowej strukturze.

Trzy nowe kompleksy o wzorach: $[Cu_2(bpy)_4Fe(C_2O_4)_3]NO_3 H_2O$ 1, $[Fe(bpy)_3]_2[Fe(C_2O_4)_3]NO_3 \cdot 10H_2O 2 i [Cu(bpy)_3]_2[Fe(C_2O_4)_3]NO_3 \cdot 10H_2O 3 (bpy -$ 2,2'-bipirydyna) zostały otrzymane w wyniku syntezy z mieszaniny rozpuszczalników metanol:woda. Wszystkie związki zostały scharakteryzowane pod względem składu, metodami spektroskopii IR i Ramana. Metodami dyfrakcji rentgenowskiej dla monokryształów określono także struktury tych związków. Mostki stwierdzono wyłącznie w przypadku związku 1, który jest trimerem z centralną jednostką $[Fe(ox)_3]^{3-}$, do której skoordynowane są bloki $[Cu(bpy)_2]^{2+}$. W kompleksie tym mostkujący jon szczawianowy jest skoordynowany dwudonorowo z jonem Fe(III) oraz tworzy dwa wiązania z jonem Cu(II) ogromnie różniące się długością wiązania Cu-O (Rys. 1). Kompleksy 2 i 3 sa izomorficznymi parami jonowymi z naprzemiennie ułożonymi hydrofobowymi i hydrofilowymi warstwami składającymi się z jednordzeniowych kompleksów. Pozostawione w roztworze zielone kryształy 1 okazały się nietrwałe i ulegały nieodwracalnej przemianie do mieszaniny czerwonych (scharakteryzowanych jako 2) i niebieskich kryształów (różne kompleksy miedzi(II) ze szczawianami i 2,2'-bipirydyną) (Rys. 2). Na proces wpływają temperatura oraz światło a różnorodność otrzymanych kompleksów wskazuje, że proces przemiany strukturalnej zależy zarówno od czynników termodynamicznych jak i kinetycznych. Dla trimeru przeprowadzono także badania właściwości magnetycznych, które wykazały raczej słabe antyferromagnetyczne sprzeżenia między jonami Cu(II) i Fe(III) ($J_{Cu-Fe} = -3.4 \text{ cm}^{-1}$ ¹), które sa bliskie wartości obliczonej metodami DFT (zastosowano podejście broken symmetry). Dla analogicznego związku Cr(III), $[Cu_2(bpy)_4Cr(C_2O_4)_3]NO_3 H_2O$, stwierdzono słabe ferromagnetyczne oddziaływania wymienne [4].





Rys. 1. Geometria mostka w 1.



Rys. 2. Obserwowana w roztworze przemiana 1 do mieszaniny 2 i niebieskich kryształów.

- [1] L. Li, L. Zhang, T. Lou, Z. Chen, Sensors and Actuators B, 252, (2017), 663-670.
- [2] L. Aboutorabi, A. Morsali, Coord. Chem. Rev., 310, (2016), 116–130..
- [3] J.J. Vittal, Coord. Chem. Rev. 251 (2007) 1781–1795.
- [4] M. Jurić, P. Planinić, N. Brničević, D. Milić, D. Matković-Čalogović, D. Pajić, K. Zadro, Eur. J. Inorg. Chem., 2006, 2701–2710.

THE REFINEMENT OF THE AICuRh DECAGONAL QUASICRYSTAL

Ireneusz Bugański^{1,2}, Radosław Strzałka¹, Janusz Wolny¹

¹AGH University of Science and Technology, Faculty of Physics and Applied Computer Science, Kraków, Poland ²Division of Applied Physics, School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo, Japan

Quasicrystals are still challenging when it comes to the structure refinement. The complexity of the structure requires the use of sophisticated mathematical models to properly describe the structure. In addition, the range of diffraction peaks' intensities is wide with small peaks especially being affected by multiple disorder effects which are still not included in the refinement. What is important those small peaks carry essential structural information and without them the structure model cannot be considered correct. Recently we invented and applied a variety of new models [1, 2] to describe the structure of decagonal AlCuRh quasicrystal. The quality data allows us to test which approach could be beneficial for the refinement. We testes new phononic correction assuming local statistical deviation obeying sinusoidal oscillations resulting in the Bessel function in the Foureir space. We also included phason flips in the quasilattice of the Penrose Tiling, providing long-range order, to correct for the deviation of the structure units locations. Last but not least, we phenomenologically included the effect of the multiple scattering which appears to be a significant effect in terms of weak reflections. All those corrections have proven to improve the quality of agreement between theoretical model and the experimental data. In the best fit we could obtain an R-factor equal to 6.03%, which is the best result yet for the quasicrystal. In the presentation we explain the reasons for the application of each corrective term and the effect on the final structure model.

References

[1] Wolny J., Buganski I., Kuczera P., Strzalka R. (2016). J. App. Cryst., 49, 2106-2115.

[2] Wolny J., Buganski I., Strzalka R. (2017). Cryst. Rev., 24, 22-64.

STRUCTURE OF MECHANICALLY ALLOYED NI25TI50CU25 ALLOY

P. Salwa, T. Goryczka

Institute of Materials Science, University of Silesia in Katowice, 75 Pulku Piechoty 1A, 41-500 Chorzow, Poland

Properties of Ni-Ti-Cu shape memory alloys depend on the atomic content of each element used in their production. In traditionally cast alloy, with concentration of 50at% titanium and a variable ratio of nickel to copper, shape memory effect can be achieved. However, the copper content which replaces nickel should not exceed 30%. If the content of nickel and copper amounts to 25%, the orthorhombic martensite exists at the room temperature. Rising temperature above 80°C causes its phase transformation to parent phase with bcc structure. Also, a way of its manufacturing affects the structure of the final alloy's state.

In order to influence and control the structure of the $Ni_{25}Ti_{50}Cu_{25}$ alloy, the mechanical alloying technique was used for its production. Weighted powders of alloying elements were milled in planetary mill for 100 hours in room temperature and under argon atmosphere. The effect of milling conditions on the alloy formation and its structure was checked every 10 hours of grinding. Evaluation of milled powders showed that prolongation of milling time caused alloying of the elements and their amorphization. Gradual heating of amorphous alloy up to 600°C led to its crystallization. Evolution of the structure from amorphous through nanocrystalline to crystalline was confirmed by X-ray as well as electron diffraction.

ORIENTACJA NANOCZĄSTEK ZŁOTA NA NOŚNIKACH Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2} (x = 0; 0.1) O ZADANEJ MORFOLOGII

Piotr Woźniak[#]i Małgorzata A. Małecka^{*}

Instytut Niskich Temperatur i Badań strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław [#] piowoz7@gmail.com ^{*} M.Malecka@int.pan.wroc.pl

Tlenek ceru wykazujący unikatowe właściwości redoks, dzięki którym wykorzystywany jest w przemyśle motoryzacyjnym jako składnik trójfunkcyjnych reaktorów katalitycznych (TWC, *three way catalyst*) [1], od wielu lat poddawany jest badaniom strukturalnym, w szczególności poświęconym wpływom domieszek na mikrostrukturę krystalitów [2-4]. Z drugiej strony dokonane przez Harutę i Hutchingsa w 1987 roku odkrycie aktywności chemicznej nanocząstek złota wykazujących właściwości niskotemperaturowego katalizowania reakcji utleniania CO oraz hydrochlorowania etylenu [5] otworzyło możliwość ich wykorzystania w procesach wydajnej przemiany ubocznych produktów wielu procesów technologicznych emitujących szkodliwy tlenek węgla. Połączenie obu materiałów stwarza ciekawe pole do badań nad wpływem wzajemnych relacji ich struktur na reaktywność i wydajność katalityczną.

W kształtoselektwynej syntezy z wykorzystaniem metody procesie hydrotermalnej [6] uzyskano nanorozmiarowe krystality mieszanych tlenków Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2} (x=0; 0,1) o waskim zakresie rozkładu wielkości oraz ściśle zdefiniowanej morfologii typu oktaedrów eksponujących ściany {111} oraz kostek prezentujących ściany {100}. Wykorzystując metodę osadzania-wytrącania (depositionprecipitation) [7] na powierzchni zsyntezowanych nośników skutecznie osadzono nanocząstki złota o średnim rozmiarze 2 ± 0.7 nm. Układy Au/Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y} poddano obróbce termicznej w temperaturze 200°C oraz 400°C w atmosferze redukującej, a także 300°C w atmosferze utleniającej. Otrzymane materiały poddano analizie XRD (STOE, promieniowanie CuK), TEM (Philips CM-20, 160 kV), EDS (NovaNanoSEM 230, EDAX).

Zaobserwowano wzrost średniego rozmiaru nanokrystalitów złota wraz ze wzrostem temperatury w przepływie H_2 oraz statycznym powietrzu. Dla osadzonych na nośnikach nanocząstek Au zaobserwowano stopniową zmianę morfologii z wielościennej na sferyczną po poddaniu układów Au/Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y} termicznej obróbce w powietrzu. Jest to zgodne z danymi literaturowymi, gdzie w zależności od atmosfery, w której prowadzona jest obróbka termiczna, nanocząstki złota eksponują inne ścianki [8], a co za tym idzie zmieniają się ich właściwości.

Rozmiar i kształt krystalitów nośnika, podczas wygrzewania w badanych temperaturach i atmosferach, nie ulegały znaczącym zmianom. Dodatek jonów Yb³⁺ do matrycy tlenku ceru powodował zmniejszenie rozmiarów krystalitów oraz modyfikował strukturę otrzymanych tlenków (wprowadzenie określonej ilości luk tlenowych do struktury). Tzw. efekt "częściowej redukcji" tlenku ceru osiągnięty poprzez wprowadzenie do struktury określonej ilości jonów Ln³⁺ powoduje kreację uporządkowanych luk tlenowych [9]. Struktura mieszanych tlenków była wcześniej

intensywnie zgłębiana przez [2-4]. W tym badaniu okazało się, że stopień zdefektowania nośnika jest bardzo ważnym parametrem i istotnie wpływa na właściwości red-ox układów.

W pokazanych tu badaniach po raz pierwszy poddano szczegółowej analizie fizykochemicznej układy typu silnie zdyspergowany metal szlachetny-mieszany tlenek (Ce_{1-x}Yb_xO_{2-y}), z uwzględnieniem stopinia zdefektowania nośnika i morfologii krystalitów. Zauważono, że nanokrystality złota układają się na powierzchni nośnika w preferencyjnej epitaksjalnej orientacji (111)Au||(111)Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2} dla oktaedrów oraz (111)Au||(100)Ce_{1-x}Yb_xO_{2-x/2} dla kostek, gdzie x = 0; 0,1 (Fig1). Efekt ten jest niezależny od stopnia zdefektowania powierzchni tlenku ceru, a jedynie od rodzaju eksponowanych ścian.



Fig1. Obrazy HRTEM i TEM wraz z modelami otrzymanymi na podstawie analizy obrazów mikroskopowych dla układów Au/CeO₂ o zadanej morfologii nośnika - oktaedrów oraz kostek.

Podziękowania

Dziękujemy pani Zofii Mazurkiewicz za nieocenioną pomoc przy przygotowaniu próbek oraz pani Ewie Bukowskiej za wykonanie pomiarów XRD.

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki (Grant Nr. UMO-2016/21/D/ST5/01640)

- [1] A.F. Diwell, et. al., Studies in Surface Science and Catalysis 71 (1991) 139-152.
- [2] M.A. Małecka, et. al., Catalysis Today 187 (2012) 56-64.
- [3] D.R. Ou, et. al., Phys. Rev. B 77 (2008) 024108.
- [4] R. Wallenberg, et. al., J. Less-Comm. Met. 156 (1989) 1–16.
- [5] G.J. Hutchings, et. al., Applied Catalysis A: General 291 (2005) 2-5.
- [6] M.A. Małecka, CrystEngComm 19 (2017) 6199.
- [7] Y. Lin, et. al., Nano Lett. 2015, 15, 5375-5381.
- [8] S. Giorgio, et. al., Gold Bull. 41 (2008) 167–173.
- [9] D.R. Ou, et. al., Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 171911.

NANOZIARNA PALLADU W MATRYCY WĘGLOWEJ -SPOSOBY WYTWARZANIA SENSOROWYCH WARSTW Pd-C

Ryszard Diduszko^{1, 2}, Joanna Rymarczyk¹, Mirosław Kozłowski¹

¹Instytut Tele- i Radiotechniczny, 01-450 Warszawa, ul. Ratuszowa 11 ²Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul.Wólczyńska 133,01-916 Warszawa

Warstwy sensorowe Pd-C wytwarzane są w ITR w procesie PVD, przy zastosowaniu jako źródeł: octanu palladu i fullerytu. W zależności od zastosowanych parametrów procesu, warstwy mogą zawierać różne formy porowatej matrycy węglowej i różne rozkłady palladu: od nierozłożonych molekuł octanu Pd, aż do krystalitów o wielkościach rzędu kilkunastu nanometrów. Z punktu widzenia sensorycznych właściwości warstw, optymalnym rozmiarem metalicznych ziaren palladu są wielkości rzędu od kilku do kilkunastu nanometrów. Takie wymiary można wytworzyć w procesie wygrzewania warstw po PVD, lub prościej – po reakcji redukcji molekuł octanu palladu w atmosferze bogatej w wodór.

W trakcie pomiarów w atmosferze wodoru rezystancji warstw wytwarzanych procesie PVD, zawierających nierozłożone molekuły octanu palladu, zaobserwowano interesujące zjawisko: przy pierwszym uwodornianiu rezystancja warstw gwałtownie spadała i było to zjawisko nieodwracalne. W następnych procesach uwodorniania rezystancja warstwy zmieniała się w sposób odwracalny - typowo, tak jak dla warstw zawierających nanokrystality palladu tzn. rosła przy obecności wodoru w atmosferze i malała przy jego braku. Badania SEM i XRD tych warstw potwierdziły zjawisko rozkładu molekuł octanu Pd pod wpływem kontaktu z wodorem i tworzenie się metalicznych nanoziaren palladu. Odpowiadają za to zjawisko silne właściwości redukujace wodoru. Interesujace jest też zjawisko szybkiej migracji atomów palladu w matrycy węglowej i tworzenie zdyspergowanych nanoziaren palladu, odpowiedzialnych za właściwości sensoryczne warstw – będzie to przedmiotem przyszłych badań naszego zespołu.



STRUCTURAL STUDIES OF ABIRATERONE POLYMORPHS

Kinga Trzcińska, Marta Łaszcz

Pharmaceutical Research Institute, Rydygiera 8, 01-793 Warsaw

Abiraterone ((3β) -17-(3-pyridinyl)androsta-5,16-dien-3-ol) inhibits the steroidal enzyme CYP17A1 (17 alpha-hydroxylase/C17,20-lyase) in a selective and irreversible manner via the covalent binding mechanism. The CYP17A1 catalyzes the biosynthesis of androgen and is highly expressed in testicular, adrenal, and prostatic tumor tissue.

The aim of this work is crystallographic studies of abiraterone polymorphs.

Polymorphic forms of abiraterone are disclosed in the patent application WO 2015/102022A2 [1]. Rentgenostructural studies of abiraterone (orthorhombic, $P2_{1}2_{1}2_{1}$, a=8.974, b=14.383, c=14.802 Å) are described by D.F. Burke et all [2].

In our work two structures of abiraterone were determined and analyzed by single crystal X-ray diffraction analyses.

Acknowledgements

Abstract describes the results obtained with the cooperation of Pharmaceutical Research Institute and Vipharm S.A. within the scientific consortium INNOMED. This work was financially supported by The National Centre for Research and Development, Poland, Grant No. INNOMED/I/10/NCBR/2014.

The single crystal X-ray diffraction measurement was accomplished in the Structural Research Laboratory of the Chemistry Department, Warsaw University, established with the financial support from the European Regional Development Found within the Sectoral Operational Programme Project No.: WKP 1/1.4.3./1/2004/72/72/165/2005/U.

References

[1] WO 2015/102022 A2.

[2] D.F.Burke et all, Bioorg. Med. Chem. Lett. 1995, 5, 1125-1130.

WPŁYW WYBRANYCH PODSTAWNIKÓW NA STRUKTURĘ ELEKTRONOWĄ KARBAZOLU

Małgorzata Leszczyńska, Klaudia Radula-Janik, Teobald Kupka, Zdzisław Daszkiewicz i Krzysztof Ejsmont

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

Szkielet cząsteczki karbazolu stanowi bardzo często tzw. strukturę bazową nowoczesnych materiałów optoelektronicznych [1]. Największe jednak zastosowanie znajdują pochodne karbazolu posiadające dwa podstawniki w pozycjach *para* (3,6) w stosunku to atomu azotu pierścienia pirolowego [2].

W niniejszym komunikacie zaprezentowane zostaną dwie nowe pochodne karbazolu: 3,6-dichlorokarbazol oraz 3,6-dichloro-9-metylo-karbazol, których struktura (Rys. 1) wyznaczona została w 100 K przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej.



Rys. 1. Struktura molekularna (a) 3,6-dichlorokarbazolu (b) 3,6-dichloro-9-metylo-karbazolu.

W kryształach obu badanych związków chemicznych, cząsteczki układają się w sposób pokazany na Rys. 2, tworząc w obu przypadkach słabe oddziaływania C-H...Cl.



Rys. 2. Struktura krystaliczna (a) 3,6-dichlorokarbazolu (b) 3,6-dichloro-9-metylo-karbazolu.

Analiza wpływu podstawników chlorowych w pozycjach 3 i 6 oraz grupy metylowej ulokowanej na pirolowym atomie azotu, stanowić będzie treść zgłoszonego komunikatu.

- [1] Y. Tao, Q. Wang, C. Yang, C. Zhong, K. Zhang, J. Qin, D. Ma, Adv. Funct. Mater. 20 (2010) 304.
- [2] N. Ahmed, I. Geronimo, I. Hwang, N. J. Singh, K. S. Kim, Chem. Eur. J. 17 (2011) 8542.

CRYSTAL STRUCTURE OF Y4Ga4In2S15

L. D. Gulay¹, <u>M. Daszkiewicz</u>², P. V. Tishchenko³, V. S. Kozak³, I. D. Olekseyuk³ and I. A. Ivashchenko³

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

Systematic investigation of phase relations in complex rare earth chalcogenide systems and crystal structure of new compounds formed in these systems is important way for searching of new materials with specific thermal, electrical and optical properties, which e.g. make them prospective materials in the field of infrared and nonlinear optics [1, 2]. The formation of new quaternary $Y_4Ga_4In_2S_{15}$ compound was established during the investigation of phase equilibria in the $Y_2S_3 - Ga_2S_3 - In_2S_3$ system at 770 K. The sample with the $Y_4Ga_4In_2S_{15}$ composition was prepared using high purity elemental constituents (the purity was better than 99.9 wt. %). The calculated amounts of the components were sealed in evacuated quartz ampoule. Tube resistance furnace was used for synthesis. The ampoule was heated to 1370 K and kept at this temperature for 3 hours. Afterwards, the ampoule with the sample was cooled to 770 K, and annealed at this temperature for 500 hours. Subsequently, the ampoule was quenched in cold water.

The Y₄Ga₄In₂S₁₅ compound crystallize in monoclinic *C*2/*m* space group (Pearson symbol *mC*50, *a* = 23.4104(6), *b* = 3.8124(1), *c* = 12.5460(4) Å, β = 90.775(4)°, *Z* = 2, *R*1 = 0.0376, *wR*2 = 0.1185). The Y atoms (two positions) are located in octahedra and trigomal prisms. Tetrahedral surrounding exists for Ga atoms (two positions). The In atoms (one position) are located in octahedra.

References

- L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, Ternary and Quaternary Chalcogenides of Si, Ge, Sn, Pb, and In, Vol. 41, Ch. 250 (2011), [in] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Edited by: Karl A. Gschneidner, Jr., Jean-Claude G. Bünzli and Vitalij K. Pecharsky.
- [2] L.D. Gulay, M. Daszkiewicz, O.V. Marchuk, Quaternary R₂X₃ PbX ZX₂ (X = S, Se; Z = Si, Ge, Sn) Chalcogenides, Vol. 48, Ch. 275 (2015), [in] *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Edited by: Jean-Claude G. Bünzli and Vitalij K. Pecharsky.

PLAKATY – SESJA B POSTERS – SESSION B

PROTEIN CRYSTAL WITH NINEFOLD STRUCTURE MODULATION AND 36 PROTEIN MOLECULES IN THE ASYMMETRIC UNIT

<u>Joanna Śmietańska</u>¹, Joanna Śliwiak², Mariusz Jaskolski^{2,3}, Miroslaw Gilski^{2,3}, Zbigniew Dauter⁴, Radosław Strzałka¹, Janusz Wolny¹

 ¹Faculty of Physics and Applied Computer Science, AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland
²Center for Biocrystallographic Research, Institute of Bioorganic Chemistry, Polish Academy of Sciences, Poznan, Poland
³Department of Crystallography, Faculty of Chemistry, A. Mickiewicz University, Poznan, Poland
⁴Synchrotron Radiation Research Section, MCL, National Cancer Institute, Argonne National Laboratory, Argonne, IL, USA

Crystal structure modulation is manifested by the disappearance of short-range translational order with long-range order restored by an atomic modulation function (AMF). In the case of commensurate modulation, when the distortion remains in an integer-multiple relationship with the main lattice, the structure can be described in an expanded supercell or using the superspace concept. On the other hand, incommensurate modulation can be rigorously described only in a higher-dimensional superspace. A physical manifestation of a crystal with structure modulation is the presence of weak satellite reflections around the main Bragg reflections [1]. Although this phenomenon is quite widespread and well-understood in small-molecule crystallography, only a limited number of commensurately modulated crystal structures have been successfully analyzed using the superspaceapproach. In macromolecular crystallography this phenomenon is practically unheard of.

The first successful structure solution and refinement of a modulated protein crystal structure was presented some time ago by us for the Hypericum perforatum PR-10 protein Hyp-1, which in that experiment was crystallized (as a tetartohedral twin) in complex with the fluorescent dye 8-anilino-1-naphthalenesulfonate (ANS) with apparent seven-fold modulation (and 28 unique protein molecules in the expanded supercell) along the c direction of the C2 space group [2]. In the present project, the same protein was crystallized using different conditions to produce Hyp-1/ANS crystals with nine-fold c-parameter expansion of the same basic C2 unit cell and with 36 protein molecules in the asymmetric part of the expanded supercell. The structure analysis is complicated not only by the length of the c parameter (~400 Å) but also by the tetartohedral twinning of the crystals. Using synchrotron X-ray diffraction data extending to 2.3 Å resolution, the structure was solved by molecular replacement and is being refined, using maximum-likelihood targets, in the expanded supercell under the assumption of commensurate modulation.

References

- J. Sliwiak., M. Jaskolski, Z. Dauter, A.J. McCoy A.J., R.J. Read, Acta Crystallogr. D Biol Crystallogr., 70 (2014), 471–480.
- [2] J. Sliwiak, Z. Dauter., M. Kowiel, A.J. McCoy, R.J. Read, M. Jaskolski, Acta Crystallogr D Biol Crystallogr., 71 (2015), 829–843

BADANIA STRUKTURALNE WIĄZANIA BENZYLOPIPERAZYNY DO REKOMBINOWANEJ β–LAKTOGLOBULINY POSIADAJĄCEJ MUTACJE W REJONIE WEJŚCIA DO β-BARYŁKI

<u>Monika Siuda¹</u>, Joanna Loch¹, Krzysztof Lewiński¹, Magdalena Tworzydło², Piotr Bonarek², Agnieszka Polit²

¹Wydział Chemii UJ, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków, ²Wydział Biochemii, Biofizyki i Biotechnologii UJ, Gronostajowa 7, 30-387 Kraków

Podstawowym składnikiem większości znanych dopalaczy jest benzylopipierazyna (BZP). Wyniki badań sugerują, że BZP wykazuje pośrednie i bezpośrednie działanie sympatykomimetyczne, stymuluje uwalnianie i hamuje wychwyt zwrotny dopaminy, serotoniny i noradrenaliny. BZP może uzależniać i powodować odwodnienie organizmu oraz przyśpieszać tętno. Z uwagi na brak swoistych odtrutek leczenie pozostaje jedynie objawowe. Alternatywną metodą detoksykacji organizmu zatrutego dopalaczami może być wykorzystanie białek, które posiadają zdolność wiązania tych substancji. Jednym z takich białek jest β-laktoglobulina należąca do rodziny lipokalin. Wołowa β-laktoglobulina (BLGB) podobnie jak inne białka z tej rodziny, może zostać zmodyfikowana poprzez wprowadzenie odpowiednich mutacji podnoszących specyficzność i selektywność wiązania ligandów, w tym wybranych substancji psychoaktywnych.

Celem pracy było otrzymanie i badania strukturalne wariantów rekombinowanej BLGB posiadającyh mutacje w rejonie wejścia do β-baryłki z modelowymi ligandami (kwas mirystynowy, tetrakaina) oraz z BZP. Badno trzy różne mutanty L39K, L39Y, W61Y. Ekspresje 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. Czystość białek sprawdzano za pomocą elektroforezy SDS-PAGE. Oczyszczone biała krystalizowano technika wiszącej kropli. Wykonano screening białek w celu znalezienia optymalnych warunków Niskotemperaturowe pomiary krystalizacji. dyfraktometryczne wykonano na (120K, CuKα). dyfraktometrze SuperNova Struktury rozwiązywano metoda podstawienia molekularnego.

Mutacje wprowadzone w pozycjach 39 oraz 61 nie wpłynęły na konformację łańcucha głównego. Wykonano pomiary dyfraktometryczne i rozwiązano struktury następujących kompleksów: L39K-MYR, L39K-TET, L39K-BZP, L39Y-MYR, L39Y-TET, L39Y-BZP, W61Y-MYR, W61Y-TET, W61Y-BZP. W zbadanych strukturach we wszystkich przypadkach użycia modelowych ligandów: kwasu mirystynowego i tetrakainy uzyskano kompleks z ligandem związanym w kieszeni wiążącej. Nie stwierdzono obecności BZP w badanych kryształach dla trzech mutantów, co świadczy o tym, że wprowadzone mutacje nie zmieniły powinowactwa wobec tego związku. Wyniki otrzymanych badań są podstawą do zaprojektowania nowych mutacji rekombinowanej BLGB w celu otrzymania kompleksów z substancjami psychoaktywnymi.

WIĄZANIE HYDROKSYANALOGÓW SUBSTRATÓW PRZEZ PSYCHROFILNĄ AMINOTRANSFERAZĘ

Jedrzej Rum, Maria Rutkiewicz, Anna Bujacz

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

Transaminacja to znakomity przykład reakcji chemicznej, która obecnie przeprowadzana jest niemal wyłącznie metodami enzymatycznymi, pozwalającymi pominąć skomplikowane, wieloetapowe reakcje organiczne, gwarantując jednocześnie większą wydajność oraz czystość enancjomeryczną produktu. W organizmach żywych ten kluczowy w metabolizmie białek proces przeprowadzany jest przez aminotransferazy (AT) katalizujące przenoszenie grup a-aminowych z aminokwasów na a-ketokwasy powstałe w cyklu Krebsa i szlaku glikolitycznym.

Ze względu na szerokie zastosowanie transaminacji w przemyśle chemicznym oraz farmaceutycznym, wysoce korzystne jest szczegółowe poznanie aminotransferaz z mikroorganizmów ekstremofilnych, gdyż ich stosowanie pozwala na dobranie korzystniejszych ekonomicznie oraz bezpieczniejszych dla produktu warunków reakcji. W tym kontekście szczególne znaczenie mają białka psychrofilne, które pozwalają na działanie w warunkach obniżonej aktywności wody i niższych temperaturach, co pozwala na znaczne zredukowanie kosztów energii oraz gwarantuje stabilność substratów i produktów. [1]

Doskonałym przykładem białka zimnolubnego jest *Psy*ArAT - psychrofilna aminotransferaza aminokwasów aromatycznych pochodząca z bakterii *Psychrobacter* sp. B6. Przeprowadzenie badań strukturalnych tego zimnolubnego enzymu kokrystalizowanego

z hydroksyanalogami jego substratów pozwoliło na uzyskanie cennej wiedzy na temat oddziaływań tworzonych w centrum aktywnym, zachodzących zmian konformacyjnych, a także możliwych modyfikacji genetycznych poszerzających spektrum działania enzymu. [2]

Określono struktury dwóch kompleksów *Psy*ArAT z analogami aminokwasów aromatycznych w których grupa a-aminowa zastąpiona została grupą hydroksylową. Struktura pierwsza zawiera w centrum kwas 3-fenylomlekowy (FOH), natomiast druga kwas 3-hydroksyfenylomlekowy (YOH). Te hydroksyanalogi fenyloalaniny i tyrozyny są inhibitorami kompetycyjnymi, wiążącymi się w miejscu wiązania substratu, nieulegającymi jednak reakcji transaminacji, dzięki czemu pozwalają na porównanie zmian konformacyjnych zachodzących w strukturze podczas wiązania analogicznych związków.

Dane dyfrakcyjne obu kompleksów: *Psy*ArAT/FOH i *Psy*ArAT/YOH zostały zarejestrowane na linii 14.2 synchrotronu BESSY w Berlinie i przeprocesowane w układzie jednoskośnym, w grupie przestrzennej P2₁ do rozdzielczości 2.58Å (FOH) i 2.31Å (YOH). Do podstawienia cząsteczkowego wykorzystano strukturę natywną *Psy*ArAT (PDB: 4RKC).[2]

Projekt finansowany jest przez Narodowe Centrum Nauki z grantu numer 2016/21/B/ST5/00555.

- [1] Woźniak M., Koziołkiewicz M., Biotechnologia 2005, 4, 68-81
- [2] Bujacz A., Rutkiewicz-Krotewicz M., Nowakowska-Sapota K., Turkiewicz M., Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography, 2015, 71, 532-645

STRATEGIE PRZYSTOSOWANIA DO ZIMNA: β-D-GALAKTOZYDAZA Z ARTHROBACTER SP. 32CB

Maria Rutkiewicz, Anna Bujacz, Grzegorz Bujacz

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

W wyniku ewolucji organizmy, a zatem wszystkie elementy ich budowy - w tym enzymy, przystosowały się do życia w ekstremalnych warunkach wykorzystując różne strategie. Wskazuje to na równoległe obok innych cech rozwijanie przystosowania do zimna, czy ciepła organizmów bytujących w danej strefie klimatycznej.

Cechą wspólną dla enzymów zimnolubnych jest konserwatywny rdzeń centrum aktywnego, zapewniający selektywność katalizowanej reakcji. Występujące mutacje w obrębie centrum katalitycznego mają na celu ułatwienie dostępu dla substratu i szybsze jego wiązanie. Pozostałe regiony cząsteczek białek zimnolubnych cechują się zwiększoną elastycznością. Dzięki temu, drganie fragmentów tych cząsteczek wytwarza energię niezbędną do katalizy reakcji, której brakuje w środowiskach zimnych. Zwiększona elastyczność regionów może być osiągnięta m. in. w wyniku: zmniejszenia oddziaływań wewnątrz i międzycząsteczkowych, zmian w sekwencji np. obniżenia zawartości proliny, występowania dodatkowych pętli lub regionów zawiasowych, występowania wysp hydrofobowych na powierzchni cząsteczki lub długich łańcuchów bocznych intensywnie oddziałujących z rozpuszczalnikiem.

Jedną z nowo zaproponowanych strategii przystosowania do zimna jest redukcja stopnia oligomeryzacji [1], dzięki któremu zwiększa się powierzchnia oddziaływania między białkiem a rozpuszczalnikiem.

Na synchrotronie BESSY w Berlinie wykonano pomiary dyfrakcyjne na kryształach natywnych *Arth*βDG w oparach ciekłego azotu oraz w temperaturze pokojowej. Dane dyfrakcyjne zostały przeprocesowane w tetragonalnej grupie przestrzennej *P*3₁21 do rozdzielczości 1.8 Å dla pomiaru w 100K oraz 3 Å dla pomiaru w 293 K. Obie struktury natywne zostały rozwiązane metodą podstawienia cząsteczkowego, wykorzystując jako model monomer struktury galaktozydazy PDB ID: 1YQ2 [2].

Analiza otrzymanych struktur krystalicznych wykazała, iż w istocie nietypowy jak dla enzymu należącego do GH2 stopień oligomeryzacji – dimer, ma znaczący wpływ na elastyczność cząsteczki *Arth*βDG. Porównanie struktur krystalicznych otrzymanych z pomiaru dyfrakcyjnego kryształów *Arth*βDG w temperaturze pokojowej oraz w 100K ukazało zachowanie się labilnych łańcuchów znajdujących się na powierzchni białka. Natomiast porównanie tych struktur z innymi zimnolubnymi galaktozydazami pozwoliło wyciągnąć wnioski dotyczące przystosowania tych enzymów do zimna.

Projekt finansowany jest przez Narodowe Centrum Nauki z grantu numer 2016/21/B/ST5/00555.

Literatura

[1] Zanphorlin L.M., de Giuseppe P.O., Honorato R.V., Tonoli C.C., Fattori J., Crespim E., de Oliveira P.S., Ruller R., Murakami M.T. Sci Rep, 2016. **6**: p. 23776.

- [2] Rutkiewicz-Krotewicz M., Pietrzyk-Brzezinska A.J., Wanarska M., Cieslinski H. and Bujacz A., Crystals, 2018. **8**(1).
- [3] Skálová T1, Dohnálek J, Spiwok V, Lipovová P, Vondrácková E, Petroková H, Dusková J, Strnad H, Králová B, Hasek J. J Mol Biol, 2005. 353(2): p. 282-94.
EKSPRESJA I OCZYSZCZANIE BIAŁEK HVEM/CD160 PEŁNIĄCYCH ROLĘ PUNKTU KONTROLNEGO UKŁADU ODPORNOŚCIOWEGO

<u>Marta Orlikowska¹</u>, Marta Szymczak¹, Szymon Ziętkiewicz², Sylwia Rodziewicz-Motowidło¹

¹Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański, ul. Wita Stwosza 63, 80-308 Gdańsk ²Międzyuczelniany Wydział Biotechnologii UG i GUMed, ul. Abrahama 58, 80-307 Gdańsk

Czerniak jest odpowiedzialny za 90% zgonów spowodowanych rakiem skóry i jest uważany za jednego z najniebezpieczniejszych nowotworów. Tylko w 2012 roku rozpoznano 232000 przypadków tej choroby, z czego 55000 zakończyło się śmiercią pacjenta. Czerniak zwykle rozwija się z melanocytów, naturalnie występujących komórek barwnikowych, które uległy niewłaściwej przemianie. Choroba ta jest dużym wyzwaniem dla współczesnej onkologii z uwagi na stale rosnąca zachorowalność. We wczesnych stadiach możliwa jest resekcja z odpowiednio szerokim marginesem zdrowych tkanek. W przypadku, gdy choroba przejdzie w stadium przerzutowe czerniak jest niezwykle trudny do leczenia i nie reaguje na obecnie znane terapie.

Potencjalnie przełomową terapią jest blokada punktów kontrolnych układu odpornościowego (immune checkpoints), czyli receptorów kostymulatorowych, które negatywnie regulują działanie układu odpornościowego. Zahamowanie ich działania powinno doprowadzić do zaburzenia tolerancji wobec nowotworu i amplifikacji odpowiedzi przeciwnowotworowej. Za blokadą punktów kontrolnych układu odpornościowego przemawia też i to, że niektóre z nich wykazują ekspresję na komórkach nowotworowych i limfocytach naciekających nowotwór, przyczyniając się tym samym do powstawania immunosupresyjnego mikrośrodowiska nowotworowego.

Kompleks HVEM/CD160 uważany jest za jeden z punktów kontrolnych układu odpornościowego. Interakcja między tymi białkami może prowadzić do zahamowania aktywacji limfocytów T CD4⁺. Zamierzamy przeprowadzić badania strukturalne receptorów sygnałowych HVEM/CD160 jako potencjalnych celów immunoterapii przeciwko czerniakowi. Do badań krystalograficznych potrzebne są duże ilości bardzo czystego białka, dlatego konieczne jest opracowanie i zoptymalizowanie warunków ekspresji i oczyszczania białek HVEM i CD160. Podjęliśmy próby otrzymania białek w bakteryjnym i drożdżowym systemie ekspresyjnym a następnie ich oczyszczenia z zastosowaniem chromatografii powinowactwa oraz sączenia molekularnego.

Badania zostały sfinansowane z grantu NCN 2016/21/D/NZ1/02777

- [1] V. Gray-Schopfer, C. Wellbrock, R. Marais, Melanoma biology and new targeted therapy, Nature, 2007, 445: 851-857.
- [2] DM. Pardoll, The blockade of immune checkpoints in cancer immunotherapy. Nature Reviews Cancer, 2012, 12: 252-264.
- [3] G. Cai, A. Anumanthan, JA. Brown, EA. Greenfield, B. Zhu, GJ. Freeman, CD160 inhibits activation of human CD4+ T cells through interaction with herpesvirus entry mediator, Nature Immunology, 2008, 9: 176-85.

STRUCTURAL DIVERSITY OF ALENDRONIC ACID AND ITS ALKALI METAL SALTS

Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Małgorzata Szczesio

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

Human bone system related diseases may remarkably deteriorate the quality of life. A very popular remedy in the treatment of these diseases are pharmaceuticals from bisphosphonates family, which can act as selective inhibitors of osteoclastic bone resorption. Currently, they are used in the clinical treatment of a variety bone disorders such as: osteoporosis, Paget's disease, hypocalcemia [1], and are of some increasing importance in bone cancer therapy [2-3]. Recently, works on metal-coordinated alendronate compounds has led to a new insight into their use in medicinal applications [4-5]. Alendronic acid, chemically known as 4-amino-1-hydroxybutylidene-1,1bisphosphonic acid, is a member of a second-generation bisphosphonate class of API's, in which the P-C-P bridge replaces the P-O-P group of naturally occurring pyrophosphate. This feature allows the bisphosphonates to interact quite freely with the mineral phase of bone tissue [6-7]. In this presentation molecular and supramolecular structures of pseudo- and polymorphic forms of alendronic acid and its alkali metal salts will be described and compared. Noteworthy, there is a high variability of coordination spheres in the analyzed structures, which generally increases with the central cation radii size [8-12]. In general, a comprehensive investigation of structural features and polymorphism or pseudo-polymorphism of alendronates seems to be an important information from the crystal engineering point of view and can be helpful in design better pharmaceutical products.

References

- [1] P.J.J. Prinsloo and D.J. Hosking, Ther. Clin. Risk Manag. 2006, 2(3), 235-249.
- [2] G. Burnei, C. Vlad, I. Georgescu, T.S. Gavriliu, D. Dan, J. Am. Acad. Othop. Surg. 2008, 6, 356-366.
- [3] T. Oida, K. Mimatsu, H. Kano, et al., Hepatogastroenterol., 2012, 59, 444-447.
- [4] D. Liu, S.A. Kramer, R.C. Huxford-Phillips, et al., Chem. Commun. 2012, 48, 2668-2670.
- [5] E. Alvarez, A.G. Marquez, T. Devic, et al., CrystEngComm., 2013, 15, 9899-9905.
- [6] J.E. Compston, Br. Med. J., 1994, 309, 711-715.
- [7] T.J. Martin, V. Grill, Aust. Prescr., 2000, 23, 130-132.
- [8] G.B. Deacon, N.B. Greenhill, P.C. Junk, M. Wiecko, J. Coord. Chem., 2011, 64, 179-185.
- [9] M. Asnani, K. Vyas, A. Bhattacharaya, et al., J. of Pharm. Sciences, 2009, 98/6, 2113-2121.
- [10] G.B. Deacon, C. M. Forsyth, N. B. Greenhill, et al., Cryst. Growth Des., 2015, 15, 4646-4662.
- [11] D. Vega, R. Baggio, M.T. Garland, Acta Cryst., 1996, C52, 2198–2201.
- [12] W. Maniukiewicz, J. Bojarska, L. Sieroń, Structural Chemistry, 2018, DOI: 10.1007/s11224-018-1140-2

KSANTOHUMOL I JEGO KRYSTALICZNE SOLWATY

Oleksandra Savchenko¹, <u>Daniel Kamiński²</u>, Fabiola Saniuan-Szklarz³, Marta Arczewska⁴, Krzysztof Woźniak³, Mariusz Gagoś⁵, Anna E. Kozioł²

¹UMCS, EcoTech Complex, Lublin, ²UMCS, Wydział Chemii, Lublin, ³Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, ⁴Uniwersytet Przyrodniczy, Katedra Fizyki, ⁵UMCS, Wydział Biologii i Biotechnologii

Ksantohumol (3'-[3,3-dimetylallylo]-2',4',4-trihydroksy-6'-metoksychalkon, **XN**) jest głównym prenylowanym flawonoidem wyizolowanym z żeńskich szyszek chmielu (*Humulus lupulus*) [1]. Po raz pierwszy **XN** został wyizolowany przez Powera i in. w roku 1913 [2], jego struktura została później ustalona za pomocą częściowej syntezy [3]. Cząsteczka **XN** jest flawonoidem o otwartym łańcuchu, w którym dwa pierścienie aromatyczne są połączone za pomocą trójwęglowego α,β -nie-nasyconego układu karbonylowego o konfiguracji *trans*, i jednostki prenylowej [4,5]. Stwierdzono, że obecność α,β-nienasyconej grupy ketonowej w chalkonach jest odpowiedzialna za ich aktywność biologiczną [4,6]. Liczne badania wykazały, że **XN** posiada szerokie spektrum efektów farmakologicznych [7-10] oraz ma właściwości prozdrowotne, w tym działanie przeciwutleniające, przeciwzapalne, przeciwwirusowe, przeciwnowotworowe i przeciwangiogenne [7,8,11,12].

Dotychczas określono tylko jedną krystaliczną strukturę solwatu **XN** z octanem etylowym [refcode FARQOF; 4]. Wykonane przez nas badania pozwoliły na otrzymanie kryształów czystego **XN** oraz krystalicznych solwatów zawierających cząsteczki alkoholi alkilowych. Metodą rentgenowskiej analizy strukturalnej określono strukturę ośmiu kryształów.



cząsteczki solwatujące

MeOH, EtOH, H₂O, iPrOH, nBuOH, iBuOH, nHexOH

Skład chemiczny fazy krystalicznej zależy od użytego rozpuszczalnika a stechiometria *XN:solwat* zmienia się od 1:1 do 3:1. Zawartość kryształów jest następująca: 2XN, 3 XN+H₂O+EtOH, 4 XN+3.373 MeOH+ 0.626 EtOH, 2 XN+2 iPrOH, 3 XN+3 iPrOH,

6 XN+2 nBuOH, 6 XN+2 iBuOH, 2 XN+ nHexOH. Ze względu na specyficzną konformację cząsteczek XN, sposób orientacji układów aromatycznych w fazie stałej jest odtwarzalny. Dwa główne płaskie fragmenty cząsteczki XN zawierają pierścienie aromatyczne oraz łańcuch prenylowy; kąt między nimi wynosi około 60° (Rys. 1). To sprzyja tworzeniu warstw moleku-larnych z grupami alkilowymi ukierunkowanymi



Rys. 1. Kąt międzypłaszczyznowy

na zewnątrz (Rys. 2a i 2b). Nakładające się kolejne warstwy nie mogą być ściśle upakowane w przestrzeni, przez co powstają w sieci luki strukturalne o dużych objętościach (Rys. 2c). Co ciekawe, tylko cząsteczki niektórych alkoholi dopasowane są wymiarami i kształtem do tych luk (np. Rys. 3), a krystalizacje z bezwodnych MeOH, EtOH i nPrOH dają kryształy bez inkluzji rozpuszczalnika.



Rys. 2. Budowa warstwy molekularnej w krysztale XN (a, b) i luki strukturalne w sieci (c)



Rys. 3. Struktura kryształu 2 XN+2 iPrOH (cząsteczki izopropanolu są oznaczone na zielono i niebiesko)

- [1] J.F. Stevens, A.W. Taylor, J.E. Clawson, M.L. Deinzer, J. Agric. Food Chem., 47 (1999) 2421-2428.
- [2] F.B. Power, F. Tutin, H. Rogerson, J. Chem. Soc., **103** (1913) 1267–1292.
- [3] M. Vandewalle, Bull. Soc. Chim. Belg., **70** (1961) 163-167.
- [4] L.R. Chadwick, D. Nikolic, J.E. Burdette, et al., J. Nat. Prod., 67 (2004) 2024-3202.
- [5] M. Yilmazer, J.F. Stevens, M.L. Deinzer, D.R. Buhler, Drug Metab. Dispos., 29 (2001) 223-231.
- [6] F. Zhao, Y. Watanabe, H. Nozawa, et al., J. Nat. Prod., 68 (2005) 43-49.
- [7] C.L. Miranda, Y.H. Yang, M.C. Henderson, et al., Drug Metab. Dispos., 28 (2000) 1297-1302.
- [8] J.F. Stevens, J.E. Page, Phytochemistry, **65** (2004) 1317-1330.
- [9] C. Dorn, J. Heilmann, C. Hellerbrand, Int. J. Clin. Experim. Pathology, 5 (2012) 29-36.
- [10] Y. Wang, Y. Chen, J. Wang, et al., Curr. Mol. Med., 12 (2012) 153-162.
- [11] M.C. Henderson, C.L. Miranda, J.F. Stevens, et al, Xenobiotica, 30 (2000) 235-251.
- [12] C. Gerhauser, A. Alt, E. Heiss, et al., Mol. Cancer Ther., 1 (2002) 959-969.

WPŁYW ATOMU CHLOROWCA NA ODDZIAŁYWANIA MIĘDZYCZĄSTECZKOWE W KRYSZTAŁACH SOLI WYWODZĄCYCH SIĘ OD 9-AMINOAKRYDYNY ORAZ POSTAWIONYCH W POZYCJI *META*- KWASÓW HALOGENOBENZOESOWYCH

Artur Mirocki i Artur Sikorski

Uniwersytet Gdański, Wydział Chemii, ul. W. Stwosza 63, 80-308 Gdańsk

Związki będące pochodnymi 9-aminoakrydyny stanowią aktywne substancje farmaceutyczne leków o właściwościach przeciwbakteryjnych, przeciwnowotworowych, przeciwpierwotniakowych, przeciwwirusowych i innych [1-3]. Są one również stosowane jako znaczniki chemiluminescencyjne oraz barwniki we współczesnej analityce klinicznej [4]. Z tego powodu synteza oraz badanie właściwości fizykochemicznych oraz struktury kryształów wieloskładnikowych zawierających 9-aminoakrydynę może mieć nie tylko znaczenie poznawcze, ale może również – poprzez poznanie syntonów molekularnych – być przydatna w projektowaniu nowych leków należących do tej grupy związków.



Rys. 1. Oddziaływania międzycząsteczkowe występujące w krysztale 3-jodobenzoesanu 9-aminoakrydyniowego.

W niniejszej prezentacji przedstawiona zostanie synteza, struktura oraz analiza oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w kryształach podstawionych w pozycji *meta* atomem chlorowca benzoesanów 9-aminoakrydyniowych (Rys. 1).

Badania finansowane ze środków DS.530-8225-D493-17

- [1] L. Ciric, P. Mullany, A. P. Roberts, J. Antimicrob. Chemother., 66 (2011) 2235.
- [2] S. Neidle, *FEBS J.*, 277 (2010) 1118.
- [3] A. E. Bilsland, C. J. Cairney, W. Nicol Keith, J. Cell. Mol. Med., 15 (2011) 179.
- [4] A. Natrajan, D. Sharpe, D. Wen, Org. Biomol. Chem., 10 (2012) 3432.

FIRST PRELIMINARY RESULTS FROM TAAM-UBDB REFINEMENT ON ELECTRON DIFFRACTION DATA

Paulina M. Dominiak, Joanna Krzeszczakowska, Michał L. Chodkiewicz

Biological and Chemical Research Centre, Department of Chemistry, University of Warsaw pdomin@chem.uw.edu.pl

Although cryo-electron microscopy and electron diffraction methods have made enormous progress in the last years and an increasing number of atomic and near atomic resolution structures are becoming available, interpretation of collected data is continued to relay on a very approximate scattering model. The model is based on spherical independent atoms (IAM), ignoring the charge redistribution due to chemical bonding. This approximation leads to unnecessary loss of information which is avoidable. Time has come to change it.

We propose to base interpretation of data from cryo-electron microscopy and from electron diffraction methods on more realistic electron scattering models.

We are developing Transferable Aspherical Atom Models (TAAMs) from detailed electron densities of molecules and crystals. To build TAAMs we use a databank of aspherical atomic electron densities called UBDB [1]. Currently UBDB allow to reconstruct electron density of any protein, nucleic acid or other biologically important molecule. Thus it gives also fast access to electrostatic potential.

It has been shown already [2] that replacement of the IAM by TAAM in x-ray crystallography leads to more accurate geometrical information and provide access to quantitative estimation of the electron density distribution and properties derived from it for molecules in a crystalline environment.

Given the fact that electron diffraction is more sensitive to charge density redistribution than x-ray we expect to see even more pronounced improvement after introduction of TAAM to analysis of electron diffraction/scattering.

We will show our first preliminary results of TAAM-UBDB refinements against electron diffraction data collected for paracetamol[3] and for carbamazepine[4].

- [1] Jarzembska & Dominiak (2012) Acta Cryst. A68, 139-147.
- [2] Bąk et al. (2011) Acta Cryst. A67, 141-153.
- [3] Palatinus et al., (2017) Science 355, 166–169.
- [4] van Genderen et al. (2016) Acta Cryst. A72, 236–242.

CORE FACILITY FOR CRYSTALLOGRAPHIC AND BIOPHYSICAL RESEARCH TO SUPPORT THE DEVELOPMENT OF MEDICINAL PRODUCTS

J. Kutner, M.W. Górna, M. Malińska, M. Wanat, D. Dawidziak, M. Kisiała, <u>S. Sutuła</u>, K. Woźniak*

Core Facility for Crystallography and Biophysics, Biological and Chemical Research Centre, Department of Chemistry, University of Warsaw, Zwirki i Wigury 101, 02-089 Warszawa, Poland E-mail: <u>kwozniak@chem.uw.edu.pl</u>, <u>cfcb@uw.edu.pl</u>

The project "Core facility for crystallographic and biophysical research to support the development of medicinal products" is funded by the **TEAM-TECH Core Facility** programme from the **Foundation for Polish Science** (www.fnp.org.pl). We have established **Core Facility for Crystallography and Biophysics** (CFCB) at the Biological and Chemical Research Centre, University of Warsaw under the supervision of **Prof. dr hab. Krzysztof Woźniak** (crystal.chem.uw.edu.pl).

The mission of the new Facility is focused on analysis of proteins and small chemical compounds (molecules) leading to crystallization trials for academic and commercial users. The project enables the studies of challenging biochemical and pharmaceutical problems, with emphasis on drug development and collaboration with the local research groups. Work at CFCB is carried out in an interdisciplinary way, including both wet biology ("**BIO**") and chemical crystallography ("**CHEM**") techniques as well as theoretical approaches including structure modelling, bioinformatics and computational methods (Figure 1). Biology and chemistry team members work in synergy complementing their knowledge, skills and experience. Apart from services and collaborations, postdoctoral and PhD researchers carry out their own research projects dedicated either to small-molecule or protein crystallography.

Biomacromolecules and Complexes	Small Molecule Compounds	
("BIO" pipeline)	("CHEM" pipeline)	
Ligand or Protein Binding Assays	Phase Transition	
Quality Check and Optimization	Polymorphism Analysis	
Crystallization	Crystallization	
Diffraction Data Collection (in house)	Diffraction Data Collection (in house)	
Synchrotron Data Collection (external)	Synchrotron Data Collection (external)	
Model Building	Model Building	
1 Young and 1 Experienced Postdoc, PhD student, MSc student, Technician	PhD student, 2 MSc students, Technician	

Fig. 1. Schematic view of the main pipelines of the Core Facility for Crystallography and Biophysics (CFCB).

Young scientists working in the project will benefit from mentoring and exchange visits with the project partners, Prof. Wladek Minor (University of Virginia, USA) and Prof. Ben Luisi (University of Cambridge, UK). Work at CFCB includes, among others, collaboration with biotech/pharmaceutical companies, such as the WPD Pharmaceuticals, OncoArendi Therapeutics, or the Pharmaceutical Institute in Warsaw (Poland). We are open for different forms of collaborations with individual researchers, different research groups or other biotech/pharma companies.

STRUKTURA NOWEJ POCHODNEJ HYDRAZYNY

Dagmara Ziembicka^a, Katarzyna Gobis^a, Henryk Foks^a, Joanna Bojarska^b, Barbara Pacholczyk-Sienicka^c, Małgorzata Szczesio^b

^aKatedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk ^bInstytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź ^cInstytut Chemii Organicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź

Pochodne hydrazyny są szeroko badane jako związki o właściwościach tuberkulostatycznych. Związek 1 (rys., tab.), posiadający właściwości przeciwbakteryjne [1], ma budowę płaską, stabilizowaną przez silne wiązania wodorowe typu N--H…N. Otrzymana struktura to nowa odmiana polimorficzna. W bazie CSD znajdują się już dwie inne odmiany (HERBIQ i NITJEF1 [2,3]).



1

Związek	Grupa	Parametry komórki elementarnej	R1
	przestrzenna	[Å,°]	[%]
1	P-1	9,5818(4) 12,9925(6) 13,0767(6) 69,045(4) 76,320(4) 82,534(4)	6,88

- [1] M.G. Mamolo, L. Vio, E. Banfi, M. Cinco, Eur. J. Med. Chem., 21, s. 467-474, 1986
- [2] Y-F. Yue, E-Q. Gao, C-J. Fang, Z. He, S-Q. Bai, C-H. Yan, Polyhedron, 25, s. 2778-2784, 2006
- [3] Z. Xu, L. K. Thompson, D. O. Miller, Inorg. Chem., 36, s. 3985-3995, 1997
- [4] J. A. Armstrong, J. C. Barnes, T. R. Weakley, Acta Cryst., C54, s. 1923-1925, 1998

NOWE MONO- I DITETRAZOLE JAKO SKŁADNIKI BUDULCOWE KOMPLEKSÓW FE(II) WYKAZUJĄCYCH ZJAWISKO SPIN CROSSOVER

<u>Vladyslav Maliuzhenko</u>¹, Joachim Kusz², Maria Książek², Marek Weselski¹, Janusz Gregoliński¹, Robert Bronisz¹

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

Oktaedryczne związki kompleksowe pierwiastków przejściowych o konfiguracji elektronowej 3d⁴-3d⁷ mogą występować w formie wysoko- lub niskopinowej. Jeżeli średnia energia sparowania elektronów (P) jest porównywalna z energią rozszczepienia orbitali d w polu ligandów (Δ) to zmiana temperatury, przyłożenie ciśnienia lub naświetlenie próbki światłem laserowym może doprowadzić do zmiany stanu spinowego jonu metalu [1]. Szczególne zainteresowanie budzą związki koordynacyjne Fe(II), ponieważ przemianie $HS(S=2) \rightarrow LS(S=0)$ towarzyszy sparowanie wszystkich elektronów, a w efekcie układ w niskich temperaturach jest diamagnetyczny. W absolutnej większości przypadków spełnienie warunku |P-∆|≈kT dla jonu Fe(II) wymaga zastosowania ligandów tworzących układy oktaedryczne i koordynujących poprzez atomy azotu. 1-podstawione tetrazole sa donorami spełniającymi powyższe warunki. Koordynują one monodentnie poprzez egzodentny atom azotu N4 i tworzą sześcioazolowe otoczenie jonu metalu, a ich kompleksy Fe(II) wykazują termicznie indukowana przemianę spinową [2]. Ze względu na monodentny sposób koordynacji są one wykorzystywane zarówno do syntezy ligandów tworzących układy mononuklearne, jak i ligandów mostkujących, zawierających dwa lub więcej pierścieni tetrazolowych w czasteczce, a wiec odpowiednich do konstruowania polimerów koordynacyjnych.

Dogodną metodą syntezy mono- i politetrazoli jest reakcja odpowiedniej aminy z azydkiem sodu oraz ortomrówczanem trietylu. W oparciu o powyższą procedurę otrzymano serię nowych ligandów zawierających jeden lub dwa pierścienie tetrazolowe w cząsteczce. Ich cechą charakterystyczną jest obecność asymetrycznych atomów węgla. Na posterze zostaną przedstawione struktury krystaliczne dla: 1-(1-fenyloetylo)tetrazolu (Rys. 1a), 1,2-di(tetrazol-1-ylo)cyklopentanu (Rys. 1b) oraz 1,2-di(tetrazol-1-ylo)cykloheksanu (Rys. 1c).



Rysunek 1. Struktura ligandów.

Związki te otrzymane w formie racemicznej stanowią serię pilotażową pozwalającą ocenić ich przydatność do tworzenia z jonami Fe(II) układów spin crossover, w przyszłości także czystych optycznie.

Literatura

[1] P. Gutlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, Chem. Soc. Rev. 2000, 29, 419.

[2] G. Aromi, L. A. Barrios, O. Roubeau, P. Gamez, Coord. Chem. Rev. 2011, 255, 485.

BADANIA KATALIZATORA PALLADOWEGO ŚWIEŻEGO I UŻYTKOWANEGO METODAMI XRPD, BET & SEM-EDS

<u>Marcin Zaborowski</u>, Andrzej Żarczyński, Joanna Bojarska, Waldemar Maniukiewicz, Ewelina Cieśla, Marek Kaźmierczak, Magdalena Nowosielska, Małgorzata I. Szynkowska

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

Od lat w Instytucie Chemii Ogólnej i Ekologicznej Politechniki Łódzkiej (IChOiE PŁ) realizowane są badania nad doborem katalizatorów do unieszkodliwiania organicznych związków chloru występujących w odpadach przemysłowych. Zastosowanie utleniania katalitycznego w miejsce wysokotemperaturowego 1100-1450°C, aktualnie realizowanego w przemyśle na terenie Polski [1, 2], umożliwia znaczne obniżenie temperatury procesu, zwykle do zakresu 450-600°C. Badania w IChOiE PŁ metodą kontaktowego utleniania w fazie gazowej objęły, m.in. katalizatory ziarniste zawierające jako fazę aktywną metale szlachetne (Pt, Rh i Pd) osadzone na nośniku z γ -Al₂O₃ [3-5] oraz prasowane tlenki metali przejściowych, np. Cr₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, ZnO, CuO, MnO₂ [5-7]. Badano także strukturę i aktywność katalizatorów monolitycznych o nośnikach z kordierytu [8, 9] i węgliku krzemu [10, 11], zawierających na warstwie pośredniej metale szlachetne. Znanym jest fakt, że utlenianie związków organicznych zawierających chlor i/lub siarkę może niekiedy prowadzić do dezaktywacji katalizatorów [12, 13].

Celem pracy było wyznaczenie składu fazowego oraz charakterystyka właściwości powierzchniowych ziarnistego katalizatora palladowego - świeżego i użytkowanego, produkcji firmy Katalizator Sp. z o.o. (Kraków). Badany katalizator zawierał 1% Pd naniesiony na γ -Al₂O₃. Kontakt użytkowany pracował około 800 h w formie warstwy stacjonarnej w reakcjach utleniania wybranych organicznych związków chloru, tj. chlorohydryny propylenowej, 1,3-dichloro-2-propanolu, 1,1,1-trichloroetanu, 1,1,2,2-tetrachloroetanu i wodzianu chloralu, które występują jako składniki ciekłych odpadów przemysłowych [3-5].

Do analiz faz krystalicznych badanych katalizatorów zastosowano metodę rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRPD), natomiast pierwiastki w warstwie powierzchniowej katalizatorów identyfikowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej (SEM-EDS). W analizach rentgenowskich wykorzystywano dyfraktometr polikrystaliczny X`PERT PRO MPD firmy PANalytical. Zastosowano promieniowanie CuKα uzyskane w wyniku monochromatyzacji promieni X na filtrze niklowym. Do analizy uzyskanych 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 strukturze świeżego katalizatora palladowego znaczącą obecność fazy amorficznej, większą niż w katalizatorze użytkowanym. W składzie obydwu badanych form katalizatora zidentyfikowano dwa

związki chemiczne, tj. PdO, Al₂O₃. Obecność palladu i glinu w katalizatorze świeżym jak i użytkowanym została potwierdzona metodą SEM-EDS.

Całkowita objętość porów dla katalizatora użytkowanego była porównywalna z katalizatorem świeżym. Z kolei średni rozmiar (promień) porów był prawie dwukrotnie większy w katalizatorze użytkowanym niż w świeżym, ale mieścił się w zakresie pomiędzy 2,0-50 nm, typowym dla mezoporów. Wykazano, że powierzchnia właściwa katalizatora użytkowanego była mniejsza od tegoż parametru katalizatora świeżego o prawie 45%. Mimo zmniejszenia się powierzchni właściwej nie stwierdzono spadku aktywności katalizatora użytkowanego w reakcjach katalitycznego utleniania organicznych związków chloru, ani wyraźnych zmian fazowych. Uzyskane wyniki wskazują, że badany katalizator palladowy może znaleźć zastosowanie praktyczne w instalacji do unieszkodliwiania w fazie gazowej organicznych związków chloru.

- [1] J. Przondo, J. Rogala, Przem. Chem. 75 (1996) 98.
- [2] G. Lewandowski, E. Milchert, A. Doroczyński, Przem. Chem. 84 (2005) 516.
- [3] A. Żarczyński, Z. Gorzka, M. Kaźmierczak, M. Zaborowski, Pol. J. Environ. Stud., 16(2A, Part III) (2007) 730.
- [4] Z. Gorzka, A. Żarczyński, M. Zaborowski, T. Paryjczak, M. Kaźmierczak, Rocz. Ochr. Środ., 13 (2011) 557.
- [5] A. Żarczyński, M. Zaborowski, M. Kaźmierczak, K. Maj, Przem. Chem. 96 (2017) 1075.
- [6] M. Kaźmierczak, A. Żarczyński, Z. Gorzka, M. Zaborowski, *Chem. Inż. Ekol.*, **12(S1)** (2005) 85.
- [7] A. Żarczyński, J. Bojarska, W. Maniukiewicz, M. Zaborowski, E. Cieśla, M. Kaźmierczak, M. Nowosielska, P. Malinowski, M. I. Szynkowska, Badania tlenkowych katalizatorów ziarnistych świeżych i użytkowanych metodami XRPD, BET & SEM-EDS, 59 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, 28-30 VI 2017 r., B-65, 270-271, ISBN 978-83-939559-9-2.
- [8] A. Żarczyński, J. Bojarska, W. Maniukiewicz, P. Ratajczyk, M. Zaborowski, M. I. Szynkowska, P. Mierczyński, M. Kaźmierczak, R. Ciesielski, A. Kędziora, Badania katalizatorów rodowych metodą XRD & SEM-EDS, 57 Konwersatorium Krystalograficzne we Wrocławiu, 24-26 VI 2015 r., B-5, 194-195, ISBN 978-83-939559-4-7.
- [9] Z. Gorzka, A. Żarczyński, T. Paryjczak, M. Kaźmierczak, M. Zaborowski, Rocz. Ochr. Środ., 11 (2009) 439.
- [10] A. Lenc, *Eliksir*, **2** (2015) 9.
- [11] A. Żarczyński, J. Bojarska, M. Zaborowski, P. Mierczyński, T. Maniecki, R. Ciesielski, K. Pudłowska, M. Kaźmierczak, A. Kędziora, M. Nowosielska, A. Pawlaczyk, Ocena tekstury katalizatora o nośniku z SiC metodami XRD i SEM-EDS oraz jego aktywności w utlenianiu wodzianu chloralu, XLVIII Ogólnopolskie Kolokwium Katalityczne, Kraków 16-18.03.2016, P-64, 193-194, IKiFP PAN, ISBN 978-83-60514-24-5.
- [12] S. K. Agarval, J. J. Spivey, J. B. Butt, Appl. Catal. A: General, 82 (1992) 259.
- [13] M. S. Kamal, S. A. Razzak, M. M. Hossain, Atmos. Environ. 140 (2016) 117.

STRUKTURA KRYSTALOGRAFICZNA POCHODNYCH POLIAMINOWYCH O POTENCJALNYM DZIAŁANIU ANTYNOWOTWOROWYM

<u>Agnieszka Jóźwiak¹, Adam Truchlewski¹, Małgorzata Szczesio¹, Andrzej Stańczak², Marta Szumilak²</u>

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź ²Zakład Farmacji Szpitalnej, Wydział Farmaceutyczny, Uniwersytet Medyczny w Łodzi, ul. Muszyńskiego 1, 90-151 Łódź

Bispochodne imidowe stanowią grupę związków o aktywności cytotoksycznej, oddziałujących z DNA na drodze interkalacji. Związki te zbudowane są z dwóch płaskich układów terminalnych zdolnych do wsuwania się pomiędzy zasady nukleinowe połączonych łącznikiem o zróżnicowanej budowie [1].

Zbadane dimeryczne pochodne poliamin alifatycznych z terminalnym układem ftalimidu, różnią się rodzajem łącznika. Części potencjalnie interkalujące dla związku **A** układają się wzdłuż łącznika, a dla związku **B** prostopadle do łącznika.



	związek A	związek B
Grupa przestrzenna	$P2_1/n$	P-1
a; b; c (Å)	7,0501; 4,5328; 35,031	5,4930; 8,4029; 12,4350
α; β; γ (°)	90; 93,376; 90	78,377; 78,566; 88,595
R1	0,071	0,031

Projekt częściowo finansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki projektu badawczego o nr DEC-2017/X/ST4/00955.

- M.F. Brana, M. Cacho, A. Gradillas, B. de Pascual-Teresa, A. Ramos, *Current Pharmaceutical Design*; 7 (2001) 1745.
- [2] M. Szumilak, A. Szulawska-Mroczek, K. Koprowska, M. Stasiak, W. Lewgowd, A. Stańczak, M. Czyz; European Journal of Medicinal Chemistry; 346 (2013) 34

STRUCTURAL MOTIFS IN SALTS OF OXALIC ACIDS WITH ALIPHATIC AMINES

Błażej Dziuk, Bartosz Zarychta and 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 is 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 structural motifs of four dicarboxylic salts with ethylammonium: ethylammonium succinate (1), tartarate (2) phthalate (3) and terephthalate (4) discuss the strength of interactions between the anionic and cationic sublattices, which are demonstrative different types of supramolecular synthons. The anionic and cationic substructures are linked to each other by N+ -H...O bonds accompanied by electrostatic interactions [2-5]. 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 different types of supramolecular motifs [6]. All types of synthons in the four structures will be presented on the poster.

Literature

- [1] B. Dziuk, K. Ejsmont, J. Zaleski, Chemik, 68, (2014), 391–395.
- [2] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, Acta Cryst. E70, (2014), o1229-o1230.
- [3] B. Dziuk, B. Zarychta, K. Ejsmont, Acta Cryst. E70, (2014), o917-o918.
- [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. Dyakonenko, V. V. Medviediev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, (2014), 6773-6786.

THE INFLUENCE OF STRONG HYDROGEN BONDS ON THE FORMATION OF STRUCTURAL MOTIFS IN THE SALTS OF CARBOXYLIC ACIDS WITH AROMATIC AMINES

Błażej Dziuk, Bartosz Zarychta and Krzysztof Ejsmont

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

Hydrogen bonding is one of the most utilized intermolecular interactions in crystal engineering as their directional nature lends itself to being used to control and direct the assembly process. The study of organic intermolecular interaction has emerged as a major discipline and is now concerned with all manner of situations that involve mutual recognition of molecules [1]. Oxalic acid is a first representative of dicarboxylic acids in aliphatic homologous series which forms the salts with aromatic amines [2, 3].

In present study we have analyzed supramolecular structural motifs of two dicarboxylic salts with piperazine: phthalate and terephthalate, discuss the strength of interactions between the anionic and cationic sublattices, which are demonstrative different types of supramolecular synthons. Carboxylic acids, protonated or in the anionic form, often form dimeric structures or in the case of dicarboxylic acids, repeating chains. Hydrogen bonding in these systems is usually strong, and therefore organic acids are excellent building units for the rational design of supramolecular structures. Oxalic acid molecule, as well as its anionic forms, has four oxygen atoms that are potential donors and acceptors of strong hydrogen bonds. [2]. All types of synthons in the four structures will be presented on the poster.

Literature

- [1] G. R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, (1995), 2311–2327.
- [2] B. Dziuk, K. Ejsmont, J. Zaleski, Chemik, 68, (2014), 391–395.
- [3] O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, S. V. Shishkina, V. V. Dyakonenko, V. V. Medviediev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, (2014), 6773-6786.

POCHODNE BENZIMIDAZOLU – AKTYWNOŚĆ A STRUKTURA

<u>Sylwia Kałużyńska</u>^a, Andrzej Olczak^a, Małgorzata Szczesio^a, Katarzyna Gobis^b, Izabela Korona – Głowniak^c, Marek L. Główka^a

^aInstytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, ^bGdański Uniwersytet Medyczny, Katedra i Zakład Chemii Organicznej, ul. Hallera 107, 80-416 Gdańsk, ^cKatedra i Zakład Mikrobiologii Farmaceutycznej z Pracownią Diagnostyki Mikrobiologicznej, Uniwersytet Medyczny w Lublinie, ul. Chodźki 1, 20-093 Lublin

Jedną z grup związków, wykazujących obiecującą aktywność przeciwbakteryjną, są pochodne benzimidazolu. Określono pięć struktur krystalicznych z czterech pochodnych (Rysunek). Związek B wykrystalizowano w dwóch postaciach: obojętnej i protonowanej (przeciwjon: anion wodoroszczawianowy).



Badania mikrobiologiczne wykazały, że spośród prezentowanych związków jedynie B wykazuje wysoką aktywność biologiczną przeciwko bakteriom Gram (+), oraz umiarkowaną przeciwko trzem szczepom rodzaju *Candida*. Płaska forma cząsteczki, która wynika z obecności podwójnego wiązania ma najprawdopodobniej wpływ na aktywność związku. Wartości MIC przedstawione zostały w Tabeli.

	Staphylococcus aureus ATCC25923	Bacillus subtilis ATCC 6633	Staphylococcus aureus ATCC 6538
MIC [µg/ml]	62,5	15,6	125
	Micrococcus luteus ATCC 10240	Staphylococcus aureus ATCC 43300 (muzealny)	Bacillus cereus ATCC 10876
MIC [µg/ml]	7,8	125	62,5
	Streptococcus pneumoniae ATCC 49619	Streptococcus pyogenes ATCC 19615	Streptococcus mutans ATCC 25175
MIC [µg/ml]	31,25	62,5	31,25
	Candida parapsilosis ATCC 22019	Candida albicans ATCC 2091	Candida albicans ATCC 10231
MIC [µg/ml]	500	500	500

B-18

NOWE SOLE ALKALOIDÓW DRZEWA CHINOWEGO

Agnieszka Skórska-Stania

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

Inżynieria krystaliczna koncentruje się obecnie na projektowaniu się nowych postaci krystalicznych - soli lub kokryształów. Alkaloidy drzewa chinowego są chętnie wykorzystywane w tworzeniu nowych układów supramolekularnych. Ich cząsteczki posiadają dwa atomy azotu – chinuklidynowy i chinolinowy oraz atom tlenu, za pomocą których mogą tworzyć wiązania wodorowe. Do badań wybrano cynchoninę i chinidynę, posiadające tę samą konfigurację absolutną na czterech asymetrycznych atomach węgla, a różniące się tylko występowaniem podstawnika metoksylowego. Jako drugi składnik zaproponowano kwas fumarowy (E-butenodiowy).



ALKALOIDY DRZEWA CHINOWEGO

KWAS FUMAROWY

OH

 $R = -H lub - OCH_3$

W wyniku tych prac uzyskano i przeanalizowano dwie struktury krystaliczne: fumaranu cynchoniny oraz fumaranu chinidyny. Wartość ΔpKa dla alkaloidów i kwasu fumarowego jest większa niż 4, stąd należało się spodziewać powstania soli. W obu związkach proton jest przeniesiony z grup karboksylowych kwasu fumarowego na atomy azotu chinuklidyny. W tworzeniu wiązań wodorowych uczestniczą również cząsteczki wody.

BADANIA ZJAWISKA POLIMORFIZMU 5,5-DITLENKU 2-AMINO-6-ETYLO-4-METYLO-4,6-DIHYDROPIRANO[3,2c][2,1]BENZO-TIAZYNO-3-KARBONITRYLU

<u>Ewa Wieczorek-Dziurla</u>¹, Leonid A. Shemchuk², Dmitry A. Lega², Lucjusz Zaprutko¹ i Andrzej K. Gzella¹

 ¹ Katedra i Zakład Chemii Organicznej Uniwersytetu Medycznego im. K. Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polska
² Narodowy Uniwersytet Farmaceutyczny, ul. Puszkina 53, Charków 61002, Ukraina

Wielofunkcyjne 2-amino-4*H*-pirany i ich pochodne z dobudowanymi układami pierścieniowymi przyciągają uwagę badaczy już od wielu lat z uwagi na ich różnorodną aktywność biologiczną i zastosowania lecznicze. Stanowią one bazowy element strukturalny wielu związków wykazujących różnorodne działanie farmakologiczne, jak działanie przeciwzapalne, modulujące pozytywnie akceptory kwasu α -amino-3-hydroksy-5-metylo-4izokazolopropionowego (akceptory AMPA) w leczeniu schorzeń neurodegeneracyjnych i schizofrenii, inhibujące aminopeptydazę regulowaną przez insulinę, przeciwutleniające, anty HIV i przeciwnowotworowe. Pochodne 4*H*-piranu jako tlenowe analogi są również potencjalnymi antagonistami kanałów wapniowych. Wiele pochodnych 4*H*-piranu zostało zgłoszonych jako środki przeciwdrobnoustrojowe w leczeniu wielu infekcji.

Dla nowo otrzymanego związku 1 z tej grupy pochodnych przeprowadzono badania rentgenograficzne, w celu wyjaśnienia jego struktury przestrzennej. Badania wykazały w sposób nieoczekiwany, że związek krystalizuje z etanolu w postaci dwóch odmian polimorficznych. Kryształy wypadają z roztworu obok siebie. Monokryształy do badań rentgenograficznych posiadały postać pręcika (ang.: *rod*) (kryształy 1a) oraz bloczka (ang.: *block*) (kryształy 1b). Co więcej, kryształy odmiany polimorficznej 1a należą do układu rombowego i niecentrosymetrycznej grupy przestrzennej $P2_12_12_1$, odmiany polimorficznej 1b do układu jednoskośnego i centrosymetrycznej grupy przestrzennej $P2_1/n$. Sposoby upakowania cząsteczek w komórkach elementarnych kryształów 1a i 1b przedstawiono na rysunku poniżej.



Rysunek 1. Sposób upakowania cząsteczek i wiązania wodorowe w kryształach 1a i 1b.

STRUKTURA POCHODNYCH 1,3,4-OKSODIAZOLU

<u>Klaudia Długosz¹, Anna Krzeszewska¹, Małgorzata Szczesio¹, Andrzej Olczak¹, Katarzyna Gobis²</u>

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka, ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź ²Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, ul. M. Skłodowskiej-Curie 3a, 80-210 Gdańsk

Oksadiazole należą do związków heterocyklicznych posiadających właściwości farmakologicznych [1]. Pochodne 1,3,4-oksadiazolu były badane pod kątem strukturalnym (rys.) oraz aktywności przeciwbakteryjnej. Porównano otrzymane struktury do 9 związków istniejących w bazie CSD.



B

	związek A	związek B
Grupa przestrzenna	P2/n	$P2_1/c$
a; b; c (Å)	12,6206(11)	14,5558(4)
	4,7556(4)	9,9554(3)
	47,222(4)	8,6500(3)
α; β; γ (°)	90,3363(17)	91,686(2)
R1 [%]	2,98	6,79

Literatura

 Gobis K, Foks H, Augustynowicz-Kopeć E, Napiórkowska A, Szczesio M, Olczak A, Główka ML: (2012) Monatshefte für Chemie –Chemical Monthly, 143 (4) 607-617

STUKTURA 4-(p-HALOGENOFENYLO)AMINO-5-YLIDENO-2-TIAZOLINONU W CIELE STAŁYM

Andriy Pyrih^a, Roman Lesyk^a, Andrzej K. Gzella^b

^aKatedra Chemii Farmaceutycznej, Organicznej i Bioorganicznej, Lwowski Narodowy Uniwersytet Medyczny im. Danyła Halickiego, ul. Pekarska 69, Lviv 79010, Ukraina ^bKatedra i Zakład Chemii Organicznej, Uniwersytet Medyczny im. Karola Marcinkowskiego w Poznaniu, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań

Celem podejmowanych wysiłków jest synteza pochodnych 4-fenyloamino-5-ylideno-2tiazolinonu odpowiednich dla przeprowadzenia badań stereoizomerii oraz tautomerii protonowej aminowo-iminowej tak w fazie stałej, jak i ciekłej. Analiza strukturalna dla fazy ciekłej jest wykonywana metodą spektroskowową ¹H- i ¹³C NMR, dla fazy stałej natomiast w oparciu o technikę widm absorpcyjnych i widm odbiciowych IR, technikę rozpraszania Ramana i metodę rentgenograficzną.

Niniejsza praca dotyczy wyjaśnienia struktury 4-(p-F/Cl/Br-fenylo)amino-2-tiazolinonów (zw. 1 - 3) w ciele stałym. Na rysunku 1 przedstawiono możliwe struktury tautomeryczne badanych związków.

Przeprowadzone dla wymienionych związków badania rentgenograficzne pozwoliły stwierdzić, iż wszystkie trzy halogeno-pochodne 4-fenyloamino-2-tiazolinonu występują w krysztale w formie tautomerycznej aminowej. Co więcej, ich cząsteczki wykazują jedną tylko konformację, to jest synperiplanarną.

W cząsteczkach badanych związków stwierdza się krótki kontakt H…H wynoszący około 2.1 Å powodowany obecnością w pozycjach C-4 i C-5 podstawników fenyloaminowego i enaminowego (Rys. 2)



Rysunek 2. Możliwe formy tautomeryczne oraz znalezione struktury związków 1 - 3.

ARCHITECTURES OF SUPRAMOLECULAR SYSTEMS IN AZAHETEROCYCLIC PHOSPHONATES

<u>Anna Pietrzak</u>^a, Jakub Modranka^b, Jakub Wojciechowski^a, Monika Pietrzak^a, Tomasz Janecki^b, Wojciech M. Wolf^a

> ^aInstitute of General and Ecological Chemistry ^bInstitute of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Łódź University of Technology, 90-924 Łódź, Żeromskiego 116

Crystal engineering is an already well-established and continuously growing branch of material science focused on the design and synthesis of crystalline materials. An important step in crystal structure design is the selection of building blocks that will constitute the final solid. When organic solids are concerned, the synthon approach is probably the most common. It was introduced in 1995 by G. R. Desiraju and is based on the strength and directionality of the functional group interactions [1]. Another important method of crystal designing is the tecton approach postulated by J. D. Wuest in 1991, where molecular symmetry and the placement of functional groups on the molecule are highlighted. Although the tecton concept was originally dedicated to porous systems [2], it may also be applied to a more densely packed organic crystals.

Recently, we determined two crystal stuctures of azaheterocyclic phosphonates (Fig. 1). Structure **I** is dominated by two infinite chains composed of unique symmetry independent molecules linked by distinctively different hydrogen bond systems. Structure **II**, shows ladder packing topology similar to those observed in related phosphorylated azaheterocycles [3].



Fig.1. Structural schemes and relevant crystal packing of I and II

Structural studies are supplemented by calculations on interactions stabilizing the molecular assemblies using the PIXEL method. Additionally, fingerprint plots derived from the Hirshfeld surfaces, were generated for each structure to characterize the crystal packing arrangement in detail. Aromaticity of heterocyclic moieties has been investigated using HOMHED parametrization [4] and compared with remaining structures of azaheterocyclic phosphonates [3,5]. We suggest that the lader architecture as reported in azaheterocyclic phosphonates is mostly driven by the shape oriented molecular recognition and subsequently stabilized by van der Waals forces. In such systems molecular packings may be conveniently interpreted using simplified supramolecular tecton concept where organization of moleular entities is supported by weak interactions. On the contrary, in I the crystal packing is dominated by the directional hydrogen bonds formed by phosphoryl groups. Therefore supramolecular architecture could be interpreted by synthons defined as specific intermolecular interaction patterns.

References

- [1] Desiraju, G. R. J. Am. Chem. Soc. (2013), 135, 9952-9967
- [2] Wuest, J. D. Chem. Commun. (2005), 5830
- [3] Pietrzak, A., Modranka, J., Wojciechowski, J., Janecki, T., Wolf, W. M. Cryst. Growth Des. (2018), 18, 200-209
- [4] Frizzo, C. P., Martins, M. A. P.Struct. Chem. (2012), 23, 375-380
- [5] Pietrzak, A, Modranka, J., Wojciechowski, J., Janecki, T., Wolf, W. M. J. Mol. Struct. (2018), 1168, 135-144.

TAUTOMERIA POCHODNYCH CYJANKU BENZYLU– ZWIĄZKÓW O DZIAŁANIU PRZECIWBAKTERYJNYM

<u>Aneta Kielan¹</u>, Małgorzata Szczesio¹, Henryk Foks², Andrzej Olczak¹, Marek L. Główka¹

¹Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul . Żeromskiego 116, 90-924 Łódź ²Katedra i Zakład Chemii Organicznej, Gdański Uniwersytet Medyczny, Al. Gen. J. Hallera 107, 80-416, Gdańsk

Pochodne cyjanku benzylu należą do grupy związków o aktywności przeciw bakteriom gram-dodatnim. Określone strukturę dwóch nowych związków i porównano z bazą CSD [1].



Badane związki mogą wykazywać tautomerię umożliwia to obecność atomów azotu w pierścieniu (Rys.1).

-C-

-N-

-Cl



Rys. 1 Nałożenie na siebie związku 1 (czerwony) i 2 (niebieski)

Literatura

2

 $-C_{12}H_{25}$

[1] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot S. C. Ward (2016) Acta Cryst. B72, 171-179

PILLAR[N]PYRIDINIUMS: CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF INHERENTLY CATIONIC MOLECULAR BOXES

Oksana Danylyuk,¹ Bartłomiej Rosa,² Helena Butkiewicz,¹ Sandra Kosiorek,¹ Tomasz Boinski,² Agnieszka Szumna² and Volodymyr Sashuk¹

¹Institute of Physical Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw ²Institute of Organic Chemistry PAS, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw

Macrocyclic host molecules have been extensively explored towards molecular recognition and supramolecular assembly *vis-a-vis* crystal engineering. Depending on theirs size, shape and electronic properties macrocycles found many useful applications in the diverse host-guest transport systems, sensing, extraction, catalysis *etc*. The introduction and exploitation of the novel macrocyclic platforms with new shapes and properties is an outstanding challenge that might significantly complement and expand the application of the macrocyclic systems. Very recently, the new class of inherently cationic macrocycles, pillar[*n*]pyridiniums, has been synthesized and introduced into supramolecular arena.[1,2] Pillar[*n*]pyridiniums are cyclic oligomers consisted of pyridynium units linked through nitrogen and *para* carbon with methylene bridges. The open cylindrical cavities surrounded by cationic electron-deficient pyridinium units provide highly potential platforms for anion recognition and anion-induced self-assembly.

We would like to present structural aspects and solid state self-assembly features of this novel inherently cationic macrocyclic hosts. Particularly, the conformational properties in the solid state (rigidity *versus* flexibility of the macrocyclic skeleton), the binding of different anionic guests, main non-covalent interactions involved in the molecular recognition and self-assembly processes with anions will be discussed.



Fig. 1. Tubular assembly of pillar[4]pyridinium with hexafluorophosphate anions.

References

- [1] S. Kosiorek, B. Rosa, T. Boinski, H. Butkiewicz, M. P. Szymanski, O. Danylyuk, A.Szumna, V. Sashuk, *Chem Commun.*, **53** (2017) 13320.
- [2] S. Kosiorek, H. Butkiewicz, O. Danylyuk, V. Sashuk, *Chem Commun.*, 2018, DOI: 10.1039/C8CC03353F.

THE NATURE OF INTERACTIONS IN GALANTAMINE. X-RAY, DFT STUDY AND HIRSHFELD SURFACE ANALYSIS

Wioleta Edyta Śmiszek-Lindert¹, Elżbieta Chełmecka²

¹Department of Pharmacognosy and Phytochemistry, School of Pharmacy with the Division of Laboratory Medicine in Sosnowiec, Medical University of Silesia in Katowice, Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, Poland ²Department of Statistics, SPLMS, Medical University of Silesia in Katowice Ostrogórska 30, 41-200 Sosnowiec, Poland



Galantamine is a benzazepine derived from norbelladine. Galantamine is an oral acetylcholinesterase inhibitor used to treat the symptoms of Alzheimer's disease [1-3]. It is an alkaloid that has been isolated from the bulbs and flowers of *Galanthus caucasicus*, *Galanthus woronowii*, and some other members of the family *Amaryllidaceae*, such as *Narcissus*, *Leucojum aestivum*, and *Lycoris* including *Lycoris radiata* [4, 5].

In the crystal, molecules are linked by O—H···O hydrogen-bonding interactions. The full X-ray data are available in [6]. 3D Hirshfeld surface (HS) analysis was also performed for visualizing and quantifying intermolecular interactions in the crystal packing of galantamine. The dominant interaction between oxygen (O) and hydrogen (H) atoms can be observed in the Hirshfeld surface as the red areas. HS analysis gave fingerprint plots showing enrichment ratios for H···H (31.6%), O···H (19.3%) and C···H (13.5%) contacts indicating a high propensity for H···H interactions to form in the crystal. The HS of a molecule has been mapped using the descriptor d_{norm} which encompasses two factors: d_e , representing the distance of any surface point nearest to the internal atoms; d_i , representing the distance of the surface point nearest to the exterior atoms and also with the van der Waals radii of the atoms. Colour scale is between -0.668 au (red) and 1.445 au (blue).



Fig.1. (a) The infinite chains parallel to [010], composed of galantamine molecules joined by O–H...O hydrogen bonds marked by dashed lines. The view of the unit cell in [100] direction showing mutual orientation of the chains; (b) The view of the unit cell in [010] direction; (c) The fragment of the O-H...O hydrogen bonds chain.



Fig.2. (a) Electrostatic potential surface (EPS) maps of galantamine optimized with B3LYP/6-31+G(d) level of theory in the gas phase. EPS was used to visualize the reactive sites for electrophilic (red regions) and nucleophilic (blue regions) attack in the molecule; (b) The 3D Hirshfeld surface mapped with dnorm, with red colored regions showing the main shorter contacts with neighboring molecules; (c) Summary of 2D fingerprint plots showing the relative contributions of the main specific intermolecular contacts in the crystal of galantamine.

DFT calculations: various theoretical molecular parameters like molecular energy, atomic charges, dipole moment, thermodynamic parameters, donor-acceptor natural bond orbital (NBO) hyperconjugative interaction energies, frontier molecular orbitals energies, HOMO-LUMO gap, electrostatic potential, chemical reactivity descriptors, molecular polarizability and non-linear optical (NLO) properties have been also calculated and presented.

Acknowledgement Calculations have been carried out using resources provided by Wrocław Centre for Networking and Supercomputing (http://wcss.pl), grant No. 95.

Literature

- [1] D. Muñoz-Torrero, Med. Chem. 15 (2008) 2433-2455.
- [2] A. Baskys, A.C. Hou, Clinical Interventions in Aging. 2 (2007) 327-335.
- [3] M. Sofuoglu, E.E. DeVito, A.J. Waterset, *Neuropharmacology* 64 (2013) 452-463.
- [4] NNFCC Project Factsheet: Sustainable Production of the Natural Product Galanthamine (Defra), NF0612. (file:///C:/Users/HP/Downloads/NF0612_5381_FRA.pdf).
- [5] P. Thangaraj, Medicinal Plants: Promising Future for Health and New Drugs, CRC Press Taulor and Francis Group, Boca Raton, London, Nwe York, 2018.
- [6] K.Mereiter CCDC 875424: Experimental Crystal Structure Determination, 2014, DOI: 10.5517/ccycyhq.

ARCHITEKTURY DO REAKCJI FOTOCHEMICNYCH – KRYSTALIZACJA IN SITU, BADANIA STRUKTURALNE I FIZYKOCHEMICZNE KOKRYSZTAŁÓW AMIN I ALKOHOLI

Grzegorz Cichowicz, Łukasz Dobrzycki, Michał Cyrański, Roland Boese

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

Wykorzystując metodę krystalizacji in situ wspomaganą laserem z wiązką z zakresu podczerwieni otrzymałem i określiłem strukturę krystaliczną czystego 2,2dimetylo-1,3-diaminopropanu i 1,3-diaminopropanu, a także ich kokryształów z alkoholami alifatycznymi[1]. W niektórych przypadkach, stało się to niemożliwe z uwagi na zeszklenie próbki. W porównaniu ze strukturami czystych alkoholi i amin, gdzie najczęściej tworzyły się motywy liniowe, sieci kokryształów posiadają architekturę warstwową, gdzie w wiązania wodorowe tworzą się pomiędzy grupami NH₂ i OH, a łańcuchy alifatyczne danego alkoholu usytuowane są prostopadle do płaszczyzny wytworzonej przez cząsteczki aminy[2]. 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. Jest to interesujące uwagi na układ wiązań wodorowych, który nie jest taki sam we wszystkich strukturach a ma to przełożenie na właściwości makroskopowe, np. temperatura topnienia.

Interesującym faktem jest, że czysty 2,2-dimetylo-1,3-diaminopropan krystalizuje w temperaturzo ok. 302K towrząc fazę plastyczną o symterii układu regularnego, prawdopodobnie *F*m-3m. Schładzajc otrzymaną fazę poniżej temeratury 200K następuje przejście fazowe i układ zaczyna się porządkować i wykazywać symetrię grupt *I*-4. Takich właściwości nie wykazuje 1,3-diaminopropan, który krystalizuje bez fazy plastycznej w grupie przestrzennej *C*mc2₁.

Wysoka temperatura topnienia amin i ich mieszanin, a także architektury kokryształów mogą być interesujące w kontekście tworzenia nowych platform do reakcji fotochemicznych. Powtarzalna struktura warstwowa, mała odległość cząsteczek alkohol może stanowić ciekawy obiekt tego typu badań. Podstawienie części cząsteczek alkoholu, pochodnymi nienasyconymi i odpowiednie naświetlenie próbki światłem o określonej długości fali może powodować reakcję w ciele stałym.

Literatura

[1] R. Boese, Z. Kristallogr., 2014, 229, 595-601.

^[2] O. Ermer, A. Eling, J. Chem. Soc. Perkin Trans., (1995), 2, 925-943.

CRYSTAL STRUCTURES OF (S)-2-AMINO-3-GUANIDINOPROPANOIC ACID SALTS

<u>PiotrRejnhardt</u>, Marek Daszkiewicz

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

Salts of arginine have wide applications in medicine, such as: treatment of hepatic and renal disorders [1] or reducing blood cholesterol [2]. They have also potential application as an energy converter in optics, because the arginine salt crystallizes without a center of symmetry. In this work we present five new compounds based on an arginine homologue, (S)-2-amino-3-guanidinopropanoic acid (AmGP), as potentially new functional material. These are salts with inorganic acids: (H₂AmGP)Cl₂ (HAmGP)Cl (2), $(H_2AmGP)(NO_3)_2$ (3), $(H_2AmGP)_2(H_2O)(NO_3)_4$ (1), (4). (H₂AmGP)Br₂ (5). All of them contains chiral carbon atom, which is responsible for crystallization without center of symmetry in aforementioned structures. Compound 1 crystallizes in $P2_{1}2_{1}2_{1}$ space group (a = 5.1699(3), b = 11.6479(7), c = 15.5905(9) Å), compound 2 in P2₁ space group (a = 5.1273(4), b = 6.8083(4), c = 11.9897(8) Å, $\beta =$ 95.722(6) deg), compound 3 in $P2_12_12_1$ space group (a = 6.42569(20), b = 9.7769(3), c = 17.3378(5) Å) compound 4 in P1 space group (a =6.5780(8), b = 7.6312(11), c = 12.5145(16) Å, $\alpha = 101.065(12)$ $\beta = 98.269(11)$ $\gamma = 108.854(12)$ deg) and compound 5 in $P2_12_12_1$ space group (a = 5.3163(2), b = 11.8907(4), c = 16.0698(7) Å). In the studied crystals, the most important hydrogen bonds are formed between guanidine group from ligand and anions.



Fig. 1. A view of the unit cell of $(H_2AmGP)Cl_2(1)$ along *a* axis.

It leads to create very complicated hydrogen bonds network in aforementioned structures, what is more, conformation of guanidine group depends from hydrogen bonding between this group and anion in structure.



Fig. 2. A view of the unit cell of $(H_2AmGP)(NO_3)_2$ (3) along *a* axis.

The views of molecular packing presented on Figures 1 and 2 reveal large complexity of hydrogen bonding network. It becomes more complex for the nitrate salt (3) in comparison to the chloride (1). Also, the anions are responsible for various conformation of the residual chain of aminoacid, guanidinium group.

References

- [1] M Walser US Patent 4,320,146, 1982
- [2] A Barbul US Patent 5,157,022, 1992

PRESSURE INFLUENCE ON THE CRYSTAL STRUCTURES OF PIRACETAM

Svitlana V. Shishkina^{1,2}, Yegor A. Yartsev²

¹SSI "Institute for Single Crystals", National Academy of Science of Ukraine, Kharkiv, Ukraine ²V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, Ukraine

The usual analysis of crystal structure of organic compounds is focused on the revealing and discussion of intermolecular interactions. Such an approach is known to be unsuccessful in a lot of cases when: a) there are intermolecular hydrogen bonds with very close geometric characteristics in one crystal; b) there are not any specific interactions in a crystal. In addition it is very complicated to compare the hydrogen bond and stacking interaction using their geometrical characteristics only. Taking into account the fact that molecules in each crystal are bound by different types of intermolecular interactions such an analysis is insufficient.

In our laboratory was suggested new method of crystal structure analysis which takes into account all possible types of interactions including non-specific [1]. This method bases on the assertion that crystal properties depend on the interaction energy between molecules. In turn the interaction energy can be estimated using quantum-chemical calculations. The application of this method allows not only to classify organic crystals but also to study the principles of their formation and some their properties.

The aim of our present study was to study the influence of pressure on the crystal structure and mechanism of polymorphic transition under pressure using the suggested method. Such a task is very important for the pharmaceutical industry, creating the basis for prediction of phase transitions due to technological process.

Reference

^[1] O.V. Shishkin, R.I. Zubatyuk, S.V. Shishkina, V.V. Dyakonenko, V.V. Medviediev, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 6773.

STRUKTURY NOWYCH ZWIĄZKÓW ZAWIERAJĄCYCH MOSTKUJĄCE LIGANDY TIOCYJANIANOWE

Natalia Tereba, Tadeusz M. Muzioł i Grzegorz Wrzeszcz

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

Celem pracy było otrzymanie i charakterystyka strukturalna nowych, heterometalicznych kompleksów mostkowanych jonami tiocyjanianowymi zawierających jony miedzi, niklu oraz chromu jako centra metaliczne.

Wszystkie związki uzyskano w środowisku wodnym w temperaturze pokojowej, w wyniku następującej syntezy:

 $Cu/NiCl_2 + tetraamina + Cr(III)/Ni(II) - NCS \rightarrow kompleks$

Otrzymano związki o następujących wzorach:

- 1) [Ni(tren)(H₂O)]₂[Cr(NCS)₆], gdzie tren = tris(2-aminoetlylo)amina
- 2) $[Cu(tren)(H_2O)]_2[Cr(NCS)_6]$
- 3) [Cu₂(trien)₂][Cu(NCS)][Ni(NCS)₆], gdzie trien = trietylenotetraamina
- 4) $[Cu(tren)(NCS)]_2[Ni(NCS)_6]$

Dwa pierwsze związki są o analogicznej strukturze charakteryzującej się występowaniem pojedynczego mostka tiocyjanianowego pomiędzy dwoma blokami $[Ni/Cu(tren)(H_2O)]^{3+}$. Dodatkowo w sieci występują wolne bloki $[Cr(NCS)_6]^{3-}$. Oba kompleksy krystalizują w grupie przestrzennej P 2₁/c układu jednoskośnego. Struktury każdego z nich przedstawiam na poniższym rysunku 1.

Kolejny związek (**3**) wykazuje bardzo interesującą strukturę 2D o przebiegu drabiny. Krystalizuje w grupie przestrzennej P nma układu rombowego. Ze wzoru wynika, że występują w nim dwa różne centra miedziowe (Cu(I) i Cu(II)) oraz Ni(II). Otoczenie jonów niklu(II) przyjmuje kształt oktaedryczny, podczas gdy jonów miedzi(I) i (II) odpowiednio tetraedryczne oraz piramidy kwadratowej. Struktura została przedstawiona na rysunku 2. Zamiana tetraaminy z trien na tren przy zachowaniu analogicznego stosunku molowego podczas syntezy skutkuje otrzymaniem związku niemostkowanego (**4**) o strukturze przedstawionej na rysunku 3.



Rys. 1. Struktura związku (1) – po lewej i (2) – po prawej. Atomy wodoru pominięte dla przejrzystości. Rysunki wykonano przy użyciu programu ORTEP 3.



Rys. 2. Sfery koordynacyjne jonów metali w związku (3) – po lewej, budowa przestrzenna – po prawej. Atomy wodoru pominięte dla przejrzystości. Rysunki wykonano przy użyciu programu Diamond.



Rys. 3 Sfery koordynacyjne jonów metali w związku (4). Atomy wodoru pominięte dla przejrzystości. Rysunki wykonano przy użyciu programu ORTEP 3.

SOLVOTHERMAL MODIFICATION OF MAGNESIUM PHTHALOCYANINE

Jan Janczak

Institute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, P.O. Box 1410, 50-950, Wrocław, Poland, email: j.janczak@int.pan.wroc.pl

Interest in magnesium phthalocyanine and its 4+1 and 4+2 coordinated derivatives (MgPcL and MgPcL₂, where L is N- or O-donating ligands) arises from their similarity and relationships to the chlorophyll that provides the possibility to them to be used as synthetic model [1]. MgPc, similar to other metal(II) phthalocyanines, crystallises in two polymorphic forms α and β . However, the X-ray single crystal structure has been determined only for its β modification [2]. Additionally, it has been stated that the crystals of MgPc are unstable in ambient atmosphere forming complexes with the compositions of (MgPc)₂O₂ and (MgPc)₂N₂ [3]. The formation of the oxygenated magnesium phthalocyanine complex has been confirmed by the X-ray single crystal analysis [4]. In the solid state MgPc exhibits an intense absorption band in the near-IR spectral region due to its non-planar nature that arises from the interaction of Mg center of one molecule with the N-azamethine atom of a neighbouring MgPc molecule along the stacking arrangement [2,5].

Quite recently, solvothermal reaction of MgPc in dry 3,5-lutidine, in 3,5-lutidine/DMSO and in 3,5-lutidine/acetylacetone systems resulting in the formation of new complexes in the crystalline form has been performed [6]. In the present work, the investigation of the interaction of the MgPc with the solvent molecules, i.e. in dry 3,4-lutidine, in 3,4-lutidine/DMSO, in DMSO and in 3,4-lutidine/acetylacetone systems, is the aim of this work. The solvothermal reaction of the MgPc in such systems lead to formation of the new products in the crystalline form.

Reactivity of magnesium phthalocyanine (MgPc) in the dry 3,4-lutidine (3,4lut), in the 3,4-lut/DMSO, in DMSO and in 3,4-lut/acetylacetone (acacH) systems has been investigated. Reaction of MgPc with dry 3,4-lut leads to formation of MgPc(3,4lut) compound (1), in which the Mg atom is characterised by rarely encountering in magnesium phtalocyanines 4+1 N-type of coordination. In presence of the water tracer, depending on the reaction conditions and the 3,4-lut quantity in the MgPc/3,4lut/DMSO system the solvothermal reaction leads to formation of three complexes in the crystalline form: MgPc(H₂O) \cdot 2(3,4-lut) - (2), [MgPc(3,4-lut)][MgPc(H₂O) \cdot 2(3,4lut] $\frac{1}{2}(3,4-lut) - (3)$ and $[MgPc(H_2O) \cdot (3,4-lut)][MgPc(DMSO)] \cdot \frac{1}{2}(DMSO) - (4).$ Reaction of MgPc with DMSO yields crystalline MgPc(DMSO) complex (5). In these complexes in the solid-state the central Mg atom of MgPc exhibits 4+1 coordination. The reaction of MgPc in the case of 3,4-lut/acacH system leads to demetallation of MgPc and formation of crystalline Mg(acac)₂(H₂O)₂ compound (6) that transforms into $C_{10}H_{12}O_2$ (7). The structure of 1-7 has been organic crystalline compound of determined by X-ray single crystal diffraction (Figure 1). All MgPc-derivatives (1-5) were characterised by thermogravimetric analysis. Partial MO energy diagrams and the calculated absorption spectra of the MgPc-derivatives were compared with the experimental electronic absorption spectra in 3,4-lutidine and DMSO solutions. These results point that the axial ligation of MgPc by O- and N-donor ligands do not change significantly the energy gap of the HOMO-LUMO levels which is compared with that of the parent MgPc pigment. The photosensitizer should have a strong absorption in the therapeutic window (600-900 nm). The investigated here axially ligated MgPc-complexes have a sufficient energy gap to excite ground state of oxygen, and in addition they are non-toxic and can be tested as potential photosensitizers.



Fig. 1. Structure of the compounds 1-7.

Literature

- [1] L.P. Vernon, G.R. Seely (Eds.), The Chlorophyll, Academic Press, New York, 1966.
- [2] J. Janczak, R. Kubiak, Polyhedron, 20 (2001) 2901-2909.
- [3] R. Kubiak, J. Janczak, K. Ejsmont, Chem. Phys. Lett. 245 (1995) 249-252.
- [4] J. Janczak, R. Kubiak, Polyhedron, 56 (2013) 200-210.
- [5] J. Janczak, Y. M. Idemori, Polyhedron, 22 (2003) 1167-1181.
- [6] V. Kinzhybalo, R. Kubiak, J. Janczak, Polyhedron, 115 (2016) 142-154.

SYNTEZA I CHRAKTERYSTYKA N,C-METALOCYKLICZNYCH ZWIĄZKÓW PALLADU(II) OTRZYMANYCH NA DRODZE FUNKCJONALIZACJI WIĄZANIA C–H

Jarosław Fornalski, Oliwier Czyż, Nurbey Gulia

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

Związki metalocykliczne stanowące produkt pośredni w reakcji funkcjonalizacji wiązania C–H, cieszą się niemalejącym zainteresowaniem świata nauki.[1] Powodem jest szeroka gamma reakcji organicznych wykorzystujących zjawisko prekoordynacji w celu selektywnej funkcjonalizacji słaboreaktywnych wiązań C–H. Pallad jest metalem wysoce reaktywnym w tym ujęciu, dlatego jego związki są często wykorzystywane jako katalizatory aktywacji C–H. Wybrane do badań układy są produktami pośrednimi w reakcjach funkjonalizacji wiazań C(sp²)–H i C(sp³)–H.[3][4]



W ramach prowadzonych badań otrzymano N,C-metalocykliczne związki palladu(II) na drodze bezpośredniej funkcjonalizacji wiązania C–H. Badane układy reprezentują cyklometalację na węglu o hybrydyzacji sp² i sp³. Przebieg reakcji zbadano w różnych warunkach i przy różnej stechiometrii ligand/metal. Sterując tym stosunkiem otrzymano również monomeryczny związek palladu(II) – $[Pd(L1)_2(OAc)_2]$. W roztworze ulega on szybkiej konwersji do $[Pd(L1)(OAc)]_2$. Otrzymane związki kompleksowe zbadano metodami spektroskopowymi oraz rentgenografią strukturalną. Rysunek poniżej prezentuje struktury zbadanych związków palladu.



- [1] A. K. Cook, M. S. Sanford, J. Am. Chem. Soc. 2015, 3109-3118.
- [2] N. Gulia, O. Daugulis, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 3630-3634.
- [3] S. H. Kwak, N. Gulia, O. Daugulis, J. Org. Chem. 2018, 83, 5844-5850.

KONSTRUKCJE METALOORGANICZNE - SYNTEZA SOLWOTERMALNA I KRYSTALOCHEMIA

Andrzej Kochel, Kamil Twaróg

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

Konstrukcje metaloorganiczne otrzymywane na drodze syntezy solwotermalnej mogą być modyfikowane w zależności między innymi od temperatury, ciśnienia, rozpuszczalników, polidentnych ligandów. Jako łączniki zostały użyte różne aminokarboksylany, które posiadają N i O donorowe atomy. W pierwszym etapie przeprowadzono syntezy w zależności od temperatury. Jako jeden z ligandów użyty został uwodniony kwas 2,3'-bipirydyno-2',3-dikarboksylowy. W temperaturze 135°C otrzymano z nim dwuwymiarowy polimer koordynacyjny [Cu(2,3'-2',3-bpdc)H₂O]_n, który krystalizował w układzie jednoskośnym, w grupie punktowej P2₁/c, o parametrach komórki a = 11,508(2) Å, b = 9,062(3) Å, c = 11,659(3) Å, $\beta = 116,53(3)^{\circ}$, V = 1087,8(6) Å³, Z = 4.



Rys. 1. Sfera koordynacyjna wokół jonu Cu(II).

Otrzymane połącznia metaloorganiczne mogą posiadać właściwości fotoluminescencyjne, magnetyczne oraz sorpcyjne o charakterze aplikacyjnym.
APPLICATION OF HIRSHFELD ATOM REFINEMENT TO INCOMPLETE, HIGH PRESSURE DATA

Daniel Tchoń and Anna Makal

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

Despite the rapid development of hardware, software and methods utilised in the field of quantum crystallography, high pressure (HP) diffraction experiments remain a very challenging subject in terms of precise electron density reconstruction. Diamond Anvil Cells used to pressurise the sample heavily limit an accessible volume of reciprocal space, causing the reflection data to be systematically incomplete [1]. A Fourier Transform performed over a limited "disc" of data results in a charge topology being heavily distorted, rendering multiple standard modelling methods inapplicable.



Fig. 1. Can we extract accurate and precise structural information from incomplete X-ray diffraction data?

Hirshfeld Atom Refinement (HAR) is a relatively new refinement technique, which allows one to precisely retrieve as much structural information as possible from a single X-ray diffraction experiment. Recent research show that HAR is capable of precise and accurate hydrogen atom position and displacement characterisation even for data trimmed to a low resolution [2]. Based on this fact, calculations on artificially decompleted datasets for α -glycine and 1-phenol-5-(1'-pyrene)-pyrazole (both crystallising in monoclinic system, space group P2₁/n) have been performed. Although HAR requires supposedly very redundant and complete data, the refinements against heavily trimmed reflection sets, trunctuated both randomly and systematically, have been successful. Output models feature reasonable hydrogen atom behaviour and are outwardly indistinguishable from respective references.

HAR is unlikely to consistently yield models suitable for reliable topological analysis based on HP data collected on low-symmetry systems. It does, however, appear to be a promising alternative to the constrains-supported Independent Atom Model.

This study was financially supported by the Polish National Science Centre (NCN) based on decision UMO-2015/17/B/ST4/04216.

References

- [1] L. Merrill and W. Basset, Rev. Sci. Instrum. 45 (1974), 290.
- [2] S. C. Capelli et al., IUCrJ, **1** (2014), 361.

MORPHOLOGY OPTIMIZATION OF INDOLE ANALOGUE CRYSTALS

Joanna Pisarek, Maura Malinska

Faculty of Chemistry, University of Warsaw jp347106@okwf.fuw.edu.pl

Indole and six simple analogs were crystallized in different environments to study crystal habit changes. All crystal structures were determined by X-ray diffraction experiments. Lattice energies based on DFT-D periodic calculations and framework analysis [1] were used to define the most important intermolecular interactions in the crystal lattices: hydrogen bonds (-34 kJ/mol), $\pi \cdots \pi$ stacking interactions (-18 kJ/mol), and dipole-dipole interactions (-18 kJ/mol). As morphology is an important feature in many industrial applications, such as photovoltaic cells, electronic devices, and pharmaceutical sciences, e.g. indole-3-carbinol has anticancer properties, we predicted the crystal morphology of selected crystals using the BFDH [2] and HB [3] models. Facet character depends on molecules' orientation at the surface and, therefore, is sensitive to crystallization condition varieties such as solvent, method, temperature. We showed that the morphological importance of a {002} facet increases, whereas the {011} facet decreases with solvent polarity for 5-nitroindole crystals, resulting in a change of crystal habit from needle to plate. It is induced by favorable hydrogen bond interactions created between the polar solvent's molecules and 5-nitroindole molecules at the surface. As a consequence, the $\{002\}$ facet's growth rate is low and its morphological importance is high.

- [1] Edwards A.J., et al. Faraday Discussions. 2017, 203, 93.
- [2] Prywer J., J. Cryst. Growth. 2004, 270(3-4), 699.
- [3] Myerson, A.S., (Red), Handbook of Industrail Crystallization. 2nd ed. Butterworth-Heinemann.

POWDER DIFFRACTION STUDY OF Ca₉La(VO₄)₇

W. Paszkowicz^{a*}, A. Shekhovtsov^b, M. Kosmyna^b, A. Behrooz^a, A. Fitch^c

^aInstitute of Physics PAS, PL-02668 Warsaw, Poland, ^bInstitute for Single Crystals, NAS of Ukraine, 61001, Kharkov, Ukraine ^cEuropean Synchrotron, ESRF, Grenoble, France * paszk@ifpan.edu.pl

One of orthovandate families, related to whitlockite, $Ca_9(MgFe)(PO_4)_6PO_3OH$, *R3c* space group, is described by the formula as $Ca_9RE(VO_4)_7$ (with trivalent rare earh (RE) atoms). The disordered structure of these compounds is characterized by sharing of the Ca sites by Ca and V atoms, as described in [1]. The presence of RE ions at several sites exhibiting different coordination shells leads to consideration of application of such materials in white-light emitting diodes.

The structure of Ca₉La(VO₄)₇, synthesized by solid state reaction, has been studied for the first time, in a conventional laboratory, in Ref. [2]. In this work, Czochralski-grown undoped and Yb-doped Ca₉La(VO₄)₇ single crystals are studied using powder diffraction method. The crystal structure is refined using data data collected at a high-resolution synchrotron beamline ID22 (ESRF, Grenoble, France); the wavelength of 0.354201(4) Å was applied (for experimental details see [CCC]). Details of the crystal growth and diffraction measurement have been described in a highresolution diffraction study of Ca₉Gd(VO₄)₇ [3]. The crystal structure was refined by the Rietveld method using the FullProf v.5.30 program [4]; the result for the undoped sample is illustrated in Fig. 1. The structure details are consistent with data of [2]. Highaccuracy information on the crystal structure is obtained, due to excellent counting statistics and improved resolution characterizing the data collected in the highresolution mode at the beamline.



References

- [1] Belik A.A., Grechkin S.V., Dmitrienko L.O., Morozov V.A., Khasanov S. S., Lazoryak B.I., *Crystallogr. Rep.* 2000, 45 (6), 896.
- [2] Belik A.A., Morozov V.A., Khasanov S.S. and Lazoryak B.L., Crystallogr. Rep. 1997, 42 (5), 751.
- [3] Paszkowicz W., Shekhovtsov A., Kosmyna M., Loiko P., Vilejshikova E., Minikayev R., Romanowski P., Wierzchowski W., Wieteska K., Paulmann C., Bryleva E., Belikov K. and Fitch A., *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 2017, 411, 100.
- [4] Rodríguez-Carvajal J., Physica B 1993, 192, 55.

SYNTHESIS AND STRUCTURE CHARACTERIZATION OF Ag(I) COMPLEXES WITH 3-ALLYL-2-THIOHYDANTOIN: UNUSUAL DIVERSE SILVER COORDINATION MODES

<u>Andrii Fedorchuk¹</u>, Vasyl Kinzhybalo², Yurii Slyvka¹, Tadeusz Lis³, Marian Mys'kiv¹

¹Ivan Franko National University of Lviv, 79005 Lviv, Ukraine ²Institute of Low Temperature and Structure Research, 50-422 Wrocław, Poland ³University of Wrocław, Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław, Poland e-mail: andrii.fedorchuk@ukr.net

compounds containing 2-thioxoimidazolidin-4-ones (namely Heterocyclic 2-thiohydantoin) fragment possess valuable pharmaceutical properties, fluorescence sensing properties towards Cu²⁺ and Cu⁺ and may be successfully used in the crystal engineering of organometallics [1]. Despite mentioned, data concerning their use as ligands in coordination compounds still remains quite limited, only 28 corresponding entries have been found in Cambridge Crystallographic Database [2]. In our work we obtained three novel Ag(I) coordination compounds based on the N-allylthiohydantoin ligand HL (HL = 3-(allyl)-2-thioxoimidazolidin-4-one) in the presence of benzene- and *p*-toluene-sulfonate anions. Crystalline silver(I) complexes of $[Ag_{2}(HL)_{4}(C_{6}H_{5}SO_{3})_{2}] \cdot 0.5C_{3}H_{7}OH$ $[Ag_2(HL)_4(CH_3C_6H_4SO_3)_2]$ (1), $(\mathbf{2})$ and [Ag₂(HL)(L)(CH₃C₆H₄SO₃)] (3) (Table 1) compositions have been obtained starting from the mixture of Ag₂CO₃, corresponding organic acid and HL ligand in the *n*-propanol or *n*-propanol/water solutions, and their structures were studied using single crystal X-ray diffraction as well as IR- and NMR-spectroscopy.

In crystals 1 and 2 there are three independent Ag(I) ions with diverse coordination modes (Table 1, Fig 1). Metal atoms are bound into the polymeric chain by S-atoms of four independent HL ligands and two aryl-sulfonate anions. In contrast to other coordination compounds of ionic silver(I) salts with N-allyl derivatives of heterocycles [3], in which allylic C=C bond is involved in the metal coordination, in 1-3 allyl group prefers to be unattached to the metal center in the crystals as well as in the solution, what was proved by the ¹H NMR spectroscopy. In 1 *n*-propanol molecules are located in voids of crystal structure, what is not observed in 2 due to the larger size of *p*-toluenesulfonate anion.

	Composition	Space group	<i>V</i> , Å ³	Ζ	Ag atom	Coordination
	$[\Lambda_{a}(HI),(C,H,SO_{a})_{a}]$				Ag1	Tetragonal pyramidal
1	$[Ag_2(IIL)_4(C_6II_5SO_3)_2]$	<i>P</i> -1	2348.9(13)	2	Ag2	Seesaw*
	0.503117011				Ag3	Distorted octahedral
2	$[Ag_{2}(HL)_{4}(CH_{3}C_{6}H_{4}SO_{3})_{2}]$	<i>P</i> -1	2362(3)	2	Ag1	Trigonal bipyramidal
					Ag2	Tetragonal bipyramidal
					Ag3	Tetragonal bipyramidal
2		D 1	1197 2(7)	c	Ag1	Seesaw
3	$[Ag_2(\Pi L)(L)(C\Pi_3C_6\Pi_4SO_3)]$	<i>Г</i> -1	1107.2(7)	2	Ag2	Distorted tetrahedral

Table 1. Selected crystal data for complexes 1-3	3.
--	----

*Ag3 atom in **1** is split over two positions with two seesaw coordination arrangements, but it can also be treated as larger tetragonal bipyramidal one.

Simultaneous presence of molecular ligand HL and its ionic form L^- was observed in structure **3**. Independent part of **3** is represented by two different four-coordinated silver(I) atoms (Fig 2). Coordination of both HL and L^- moieties in polymeric chain of **3** makes possible Ag ... Ag metallophilic interactions with the distance range of 2.99 -3.13 Å.



Fig. 1. Fragments of polymeric chains in the structures 1 (a) and 2 (b).



Fig. 2. Part of structure 3 (a) and fragment of its polymeric chain (b).

References

- [1] Weifeng Zeng, Xiaodong Yang, Xiuli Chen, Yichen Yan, Xinwei Lu, Jinqing Qu, Ruiyuan Liu, *Eur. Polym. J.* **61** (2014) 309.
- [2] C. R. Groom, I. J. Bruno, M. P. Lightfoot, S. C. Ward, Acta Cryst. B72 (2016) 171.
- [3] A. V. Noshchenko, Yu. I. Slyvka, A. V. Pavlyuk, M. G. Mys'kiv, Russ. J. Coord. Chem. 36(8) (2010) 585.

NEW HYBRID COMPOUND - α-ZIRCONIUM PHOSPHATE INTERCALATE WITH *p*-AMINOAZOBENZENE: STRUCTURE DETERMINATION AND INTERACTION WITH UV RADIATION REVEALED BY MOLECULAR MODELING

<u>Katarzyna Luberda-Durnaś</u>¹, Anna Koteja², Marek Szczerba¹, Jakub Matusik², W. Łasocha^{3,4}

¹Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, Senacka 1, 30-002 Kraków, Poland (nddurnas@cyf-kr.edu.pl)
²AGH University of Science and Technology, Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, Mickiewicza 30, 30-059, Kraków, Poland ³J. Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, PAS, Niezapominajek 8, 30-239 Krakow
⁴Department of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow

In order to obtain new functional material, layered α -zirconium phosphate (ZrP, Zr(HPO₄)₂·H₂O) was intercalated by photoactive *p*-aminoazobenzene (pAz, C₆H₅--N=N-C₆H₄--NH₂). The simple synthesis route, 24 h-stirring of substrates in room temperature, was sufficient to obtain new highly ordered hybrid compound: ZrP-pAz. Because upon the UV radiation the pAz molecule exhibits *trans-cis* isomerization [1], the photoresponse of the whole ZrP-pAz complex was expected. Surprisingly, no changes were observed in the XRD pattern nor the FTIR spectra upon UV irradiation of the sample and only a slight decrease of the π - π * band in the UV-Vis spectra suggested that a part of pAz molecules could transform to the *cis* isomer.

Thus, it was crucial to understand the mechanism responsible for blocking the photoresponse of studied hybrid compound. This in turn was possible based on structure determination supported with molecular dynamics (MD) simulations.

The structural investigations were performed using X-ray powder diffraction methods and synchrotron data (ESRF synchrotron in Grenoble, λ =0.35433Å). Cell parameters and space group were obtained using TOPAS ver 4. The positions of heavy atoms as well as atoms of organic parts were found using the direct space optimisation method implemented in FOX [2]. The structure model was refined with the JANA2006 program [3] using Rietveld method. The resulting discrepancy factors were R_{wp}=6.54, R_p=4.94.

ZrP-pAz crystallized in monoclinic crystal system (space group $P2_1/c$) with cell parameters: a=30.184(12)Å, b=5.246(6)Å, c=8.938(4)Å and β =94.62(13)°. The obtained compound belongs to a class 2D of hybrid organic-inorganic materials with hydrogen bonds stabilizing the structure. It is built of $-Zr(PO_4)$ - layers intercalated by two obliquely arranged *p*-aminoazobenzene molecules. The amine group is protonated and involved in hydrogen bonding with non-coordinate phosphate oxygen (Fig 1). This result was confirmed by FTIR studies; the pAz bands related to the NH₂ vibrations shifted to higher energy, characteristic for the protonated NH₃ group, while the intensity of phosphate OH bands decreased due to their deprotonation.

Potential energy calculations for C-N=N-C torsional angle rotation of pAz hydrogen-bonded to the ZrP surface (MD structure was resembling structure obtained

by the refinement) showed a preference of *trans* pAZ conformation manifested by a shift of angle with maximum energy by about 10°. Considering the mechanism of isomerization this effect can explain lack of changes in the XRD patterns upon UV irradiation.



Fig. 1. Hydrogen bonds in α-ZrP intercalated by *p*-aminoazobenzene. Colour code: C-grey, N-blue, O-red, Zr-green.

- [1] H.M.D. Bandara, S.C. Budette, Chem. Soc. Rev., 41 (2012) 1809.
- [2] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, J.App.Cryst. 35 (2002) 734.
- [3] V. Petricek, DUSEK, M., PALATINUS L. (2014) Crystallographic computing system JANA2006: General features. Zaitschrift füf Kristallographie, 229, 345.

NOWY KARBOKSYLANOWY KLASTER TYTANU Ti₆O₆(OEt)₆(OOCH(Ph)₂)₆

Michał Jurkowski, Anna Dołęga

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

Możliwości zastosowania w fotokatalizie i optoelektronice sprawiają, iż polimery nieorganiczno-organiczne (MOF) zawierające Ti(IV) wydają się jedną z najbardziej atrakcyjnych klas MOF. Mimo to przykłady tzw. Ti-MOF są raczej rzadkie ze względu na trudności syntetyczne, nikłą kontrolę przebiegu syntezy i krystalizacji tworzących się produktów. Z kolei tlenofilność tytanu(IV) powoduje, iż znana jest bardzo duża liczba tlenkowych klastrów Ti(IV) [1]. Pośród wielu rodzajów otrzymanych połączeń zawierających od 2 do 52 atomów tytanu [1,2], klastry o wzorze ogólnym Ti₆O₆(OR¹)₆(OOCR²)₆ zostały zastosowane do syntezy połączeń typu MOF [1] i taki też jest ostateczny cel prowadzonych przez nas syntez, których wstępny wynik został opisanych w niniejszym komunikacie.

Nowy klaster tytanu(IV) Ti₆O₆(OEt)₆(OOCH(Ph)₂)₆, należący do wyżej wymienionej rodziny klastrów tlenkowych zawierających sześć atomów Ti, powstaje z dobrą wydajnością podczas solwotermalnej syntezy z użyciem tytanianu izopropylu oraz odpowiedniego kwasu karboksylowego. Tworzące się kryształy są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i mogą być użyte do dalszych syntez. Cząsteczka jest centrosymetryczna, część asymetryczną komórki elementarnej stanowi jej połowa (Z=1). Pomimo znacznego stopnia nieuporządkowania pierścieni fenylowych wskaźnik rozbieżności dla udokładnionej struktury jest dość niski i wynosi 4,44%.



Rys. 1. Struktura molekularna kompleksu $Ti_6O_6(OEt)_6(OOCH(Ph)_2)_6$. Dla przejrzystości rysunku usunięto grupy alkokso i wszystkie atomy wodoru, zaś wszystkie pierścienie fenylowe przedstawiono w jednej, wybranej pozycji.

- [1] H. Assi, G. Mouchacham, N. Steunou, T. Devic, C. Serre, Chem. Soc. Rev. 46 (2017) 3431.
- [2] W.-H. Fang, L. Zhang, J. Zhang, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 7480.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID LAYERED MATERIALS BASED ON COBALT SULFATE AND AROMATIC DIAMINES

<u>A. González Guillén</u>¹, Piotr Konieczny², Katarzyna Luberda-Durnaś³, Marcin Oszajca¹, Wiesław Łasocha^{1,4}

 ¹Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Gronostajowa 2, 30-387 Krakow.
 ²Institute of Nuclear Physics PAS, Radzikowskiego 152, 31-342 Krakow.
 ³Institute of Geological Science PAS, Senacka 1, 31-002 Krakow.
 ^{3,4}Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS, Niezapominajek 8, 30-239, Krakow

Hybrid organic-inorganic materials have been intensively investigated for at least three decades[1,2] Nevertheless, new interesting compounds are still being discovered due to a large variety of available organic and inorganic components, as well as emerging synthesis techniques using different experimental conditions[3,4] It has been shown that cobalt-organic frameworks play a prominent role in the development of new advanced functional materials with interesting applications such as electrocatalyst[5], electrode materials[6], heterogeneous catalysts[7], etc.



Fig. 1. Graphic representation of hybrid organic-inorganic materials.

Following the simple, robust, solvent-free synthesis method (previously used by us) with just aromatic diamines and cobalt sulfate, we present a family of organicinorganic hybrid layered materials by using 1,2-phenylenediamine (OPD), 1,3phenylenediamine (MPD) and 1,4-phenylenediamine (PPD). We observed that, following the same behavior of similar compounds synthesized in our group, the aromatic amine acts as structure-directing agent giving as a result different dimensionalities frameworks from similar organic building-blocks. Polymeric 1D chains, 2D layers, or 3D structures, when *-ortho*, *-meta*, and *-para* phenylenediamines, respectively, were obtained in the synthesis. Having materials with different dimensionality, magnetic properties of the compounds can be investigated and correlated with geometrical features. The phase purity of the samples was confirmed by elemental analysis and the morphology of the crystallites was studies using scanning electron microscopy (SEM). The thermal stability was determined by thermogravimetry (TG) and non-ambient XRPD techniques. Magnetic properties were studied with SQUID magnetometer.

References

- [1] Huang, X.; Li, J.; Fu, H. J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 8789-8790.
- [2] Huang, X.; Li, J., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 3157-3162.
- [3] Li Y.; Guo L.; Su H.; Jagodic M.; Luo M.; Zhou X.; Zeng S.; Tung C.; Sun D.; Zheng L.; *Inorg. Chem.* 2017, 6, 2481–2489.
- [4] Gao M.; Liang J.; Zheng Y.; Xu Y.; Jiang J.; Gao Q.; Li J.; Yu S.; Gao M.-R.; Nat. Commun., 2015, 6, 5982.
- [5] Kung C.-W., Mondloch J. E., Wang T. C., Bury W., Hoffeditz W., Klahr B. M., Klet R. C., Pellin M. J., Farha O. K., Hupp J. T.; ACS Appl. Mater. Interfaces, **2015**, 7, 28223–28230.
- [6] Liu X., Shi C., Zhai C., Cheng M., Liu Q., Wang G.; ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, 8, 4585-4591
- [7] Hu P., Long M., Appl. Catal., B., **2016**, 181, 103-117.

ZWIĄZKI HYBRYDOWE NA BAZIE MoO3 I WO3

Barbara Bożek¹, Marcin Oszajca², Wiesław Łasocha^{1,2}

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

W literaturze opisano szereg związków hybrydowych utworzonych na bazie polimerycznych tlenków molibdenu lub wolframu o wzorze ogólnym XO₃(NH₂-R-NH₂), gdzie X=Mo,W. Związki te przyciągają znaczną uwagę ze względu na interesującą architekturę strukturalną (sztywny szkielet metalo-tlenowy z dołączonymi grupami organicznymi). Wykazują także aktywność katalityczną w reakcjach utleniania nasyconych węglowodorów oraz w reakcjach epoksydowania [1,2,3,4].

Naszym celem było uzyskanie najprostszych związków hybrydowych (Rys.1.), w których grupa R w ogólnym wzorze jest zredukowana do dwóch atomów węgla (C2H4).



Rys. 1. Schemat tworzenia molibdenowych związków hybrydowych; (*R*, *R1 lub R2 - fragmenty alifatyczne, aromatyczne lub atomy wodoru*)

Jako grupy organiczne wybrano 1,2-diaminopropan (1,2-dap) i 1,2-diaminoetan (dae). Otrzymano związki hybrydowe o przewidywanych strukturach łańcuchowych (Rys.2). Otrzymano następujące związki MoO₃(dae) MoO₃(1,2-dap), WO₃(1,2-dap). Związek WO₃(dae) zawiera sporą ilość fazy amorficznej. Optymalizacja procesu syntezy jest w trakcie realizacji.



Rys. 2. Fragment łańcucha $[MoO_3(C_3H_{10}N_2)]$

- A. Szymanska, W. Nitek, M. Oszajca, K. Pamin, J. Poltowicz, W. Lasocha, CATALYSIS LETTERS, 146 (2016) 998-1010
- [2] Tatiana R. Amarante, Patrícia Neves, Ana C. Gomes, Mariela M. Nolasco, Paulo Ribeiro-Claro, Ana C. Coelho, Anabela A. Valente, Filipe A. Almeida Paz, Stef Smeets, Lynne B. McCusker, Martyn Pillinger, Isabel S. Gonçalves; Inorg. Chem. 2014, 53, 2652–2665
- [3] Marta Abrantes, Tatiana R. Amarante, Margarida M. Antunes, Sandra Gago, Filipe A. Almeida Paz, Irene Margiolaki, Alırio E. Rodrigues, Martyn Pillinger, Anabela A. Valente, Isabel S. Goncalves; Inorg. Chem. 2010, 49, 6865–6873
- [4] Pamela J. Zapf, Robert C. Haushalter, Jon Zubieta; Chem. Mater. 1997, 9, 2019-20

PRZEMIANY FAZOWE W ORGANICZNO-NIEORGANICZNYM SIARCZANIE HYBRYDOWYM (C5H7N2)[Fe^{III}(H2O)4(SO4)2]

<u>Tamara J. Bednarchuk</u>^a, Vasyl Kinzhybalo^a, Wolfgang Hornfeck^b, Zhengyang Zhou^b, Michal Dušek^b i Adam Pietraszko^a

^aInstytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław ^bInstitute of Physics of the Czech Academy of Sciences, v.v.i., Na Slovance 2, Praha, Czech Republic

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

Naszym celem było otrzymanie nowych związków zawierających anion siarczanowy, określenie ich struktury krystalicznej, analiza właściwości fizykochemicznych oraz opis zachodzących w nich przemian fazowych.

Tytułowy związek został zbadany w szerokim zakresie temperatur przy pomocy rentgenografii strukturalnej oraz skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Wyznaczono, iż kryształ o wzorze sumarycznym ($C_5H_7N_2$)[Fe^{III}(H_2O)4(SO4)2] krystalizuje w typiu grup przestrzennych C2/c układu jednoskośnego (faza I, [1]). Atomy tlenu z najbliższego otoczenia atomu Fe są nieuporządkowane w dwóch równoważnych pozycjach. W szerokim zakresie temperaturowym (175-265 K) zaobserwowano dwie pośrednie modulowane niewspółmiernie fazy II i III, struktury których zostały opisane przy wykorzystaniu (3+d)-wymiarowych grup przestrzennych oraz programu JANA2006 [2-3]. Poniżej 170 K kryształ przechodzi do całkowicie uporządkowanej zbliżniaczonej fazy niskotemperaturowej IV (układ trójskośny, typ grup przestrzennych $P\overline{1}$).



Rys. 1. Struktura fazy wysokotemperaturowej (a) i (b) zakres istnienia faz niewspółmiernie modulowanych (b) (C₅H₇N₂)[Fe^{III}(H₂O)₄(SO₄)₂].

- [1] T. J. Bednarchuk, V. Kinzhybalo, O. Bednarchuk, A. Pietraszko, J. Mol. Struct, 1120 (2016) 138-149.
- [2] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Z. Kristallogr. 229 (2014) 345-352.
- [3] V. Petříček, V. Eigner, M. Dušek, A. Čejchan, Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 231 (2016) 301-312.

NOWE HYBRYDOWE PEROXOMOLIBDENIANY

Adrianna Sławińska¹, Paweł Serda², Wiesław Łasocha^{1,2}

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

Peroksometalany stanowią szczególną grupę polioksometalanów (POMs). Charakteryzują się występowaniem grup -O-O-, gdzie atom tlenu przyjmuje -1 stopień utlenienia. Związki te są zazwyczaj reaktywne, czasami wybuchowe. Ich stabilność związana jest z ilością wiązań peroxo - im więcej wiązań -O-O-, tym związek jest mniej stabilny. Można wyróżnić mono-, di-, tri-, tetra- peroksometalany, gdzie centralny atom metalu w anionie otoczony jest przez 1-, 2-, 3-, 4- grupy perokso (Rys.1). Związki te znalazły dotychczas zastosowanie w katalizie, medycynie i wielu gałęziach przemysłu (procesy wybielania, oczyszczania, odsiarczania itp.)[1].



Rys. 1. Budowa peroksoanionów: mono-(a), di-(b), tetra-(c) perokso.

Nowa grupa peroksometalanów została zsyntetyzowana i scharakteryzowana w naszej grupie badawczej[2]. Obecnie trwają prace nad poszerzeniem nowej rodziny związków przy użyciu N-tlenku kwasu izonikotynowego. Efektem tych prac jest nowy związek o nazwie roboczej PMA-izo-N-oxide. Strukturę nowootrzymanego związku opracowano na podstawie pomiaru XRD dla monokryształu.



Rys. 2. PMA-izo-N-oxide, Centrosymetryczny dimeryczny blok budulcowy (a), upakowanie molekuł(b).

W najbliższym czasie przewidziane są kolejne syntezy nowych związków z solami Li, Na, K oraz Rb. Dla otrzymanych związków przewidziane są testy katalityczne w procesach utleniania cyklooktanu zgodnie ze schematem (Rys.3), limonenu i innych.



Rys. 3. Schemat utleniania cyklooktanu [2].

- [1] A.Szymańska, rozprawa doktorska "Polioksometalany i peroksokompleksy jako materiały do zastosowań w katalizie, medycynie i przemyśle", 2014, Kraków
- [2] A.Slawinska, P. Serda, K. Pamin, J. Połtowicz, W. Łasocha, (2017), Synthesis, crystal structure and selected properties of a group of new peroxomolybdates, Polyhedron, 121, 10, 191-198.

STRUKTURA KRYSTALICZNA TRÓJRDZENIOWEGO ZWIĄZKU KOORDYNACYJNEGO RENU Na5[Re3O(NO)6(OH)6]·7H2O

Miłosz Siczek

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

Jednym z głównych powodów zainteresowania klasterami metali przejściowych są ich wyjątkowe właściwości elektronowe, optyczne oraz katalityczne mogące znaleźć zastosowanie zarówno w nauce, jak i przemyśle [1,2].

Opracowano metodę syntezy nowego trójrdzeniowego nitrozylowego klasterowego związku renu na niskim stopniu utlenienia. W wyniku reakcji redukcji renianu(VII) chlorowodorkiem hydroksyloaminy w środowisku zasadowym otrzymano związek o wzorze Na₅[Re₃O(NO)₆(OH)₆]·7H₂O. Anion [Re₃O(NO)₆(OH)₆]⁵⁻ zbudowany jest z trzech oktaedrycznie otoczonych atomów renu mostkowanych trzema ligandami nitrozylowymi oraz jednym atomem tlenu μ_3 -O. Związek ten jest pierwszym przykładem klasterowego kompleksu renu zawierającym ligandy nitrozylowe.



- [1] Hogarth G., Kabirb S.E., Nordlanderc E. Dalton Trans., 2010, 39, 6153
- [2] Smith, A.K., Basset, J.M. J. Mol. Cat., 1977, 2, 229

SYNTHESIS AND STRUCTURAL FEATURES OF Cu(I) BROMIDE/CYANIDE COMPLEXES WITH 1-ALLYLISOQUINOLINIUM

Oleksii Pavlyuk, Marian Mys'kiv

Ivan Franko National University of Lviv, Kyryla i Mefodiya 6, 79005 Lviv, Ukraine e-mail: <u>pavalex@gmail.com</u>

The main field of use of a relatively new type of crystalline structures – metalorganic frameworks (MOFs), is metal-complex catalysis of various types of organic reactions [1,2]. At the same time, a large variety of other, not less interesting, properties allows expecting the use of frame structures in another way.

Copper-halogenide frameworks attracted the attention of many researchers in point of view of quite a large number of spatially distinct modes of structure building [3]. To expand the list of possible ways of constructing of organometallic frameworks including of cyanide linkers into the compounds can be used. Such a substitution would not have experimental difficulties, since it is known that the coordination behavior of CN^- is similar to the halide ions.

Continuing our research on coordination behavior of similar heterocyclic systems regarding to the Cu(I), crystalline compound $[C_9H_7N(C_3H_5)]Cu_2Br_2(CN)$ (I) and $[C_9H_7N(C_3H_5)][C_9H_7N(CH_3)]Cu_2Bu_3(CN)$ (II) were obtained under direct reaction in methanol medium of 2-allylisoquinolinium bromide, CuCN and copper wire during 4 days. The diffraction data was collected on KUMA diffractometer equipped with an CCD detector, using graphite monochromated Mo–Ka radiation.

In the structure of **I** the first copper atom possess a distorted trigonal coordination environment formed by nitrogen atom of cyanide anione (Cu–N 1.888 Å) and two bromine atoms (Cu–Br 2.392-2.449 Å). The second one atom lays in a distorted tetrahedral coordination environment formed by carbon atom of CN⁻ anion (Cu–C 1.919 Å) and three bromine atoms (Cu–Br 2.541-2.580 Å). Due to CN⁻ anions ambident function the metal coordination polyhedra are connected into linear {Cu₂Br₂(CN)} topological units surrounded by C₉H₇N(C₃H₅) cations.

In the structure of **II** copper atoms possess a distorted tetrahedral coordination environment formed by nitrogen or carbon atom of CN^- anion (Cu–N 1.843, Cu–C 1.784 Å) and three bromine atoms (Cu–Br 2.403-2.906 Å). Interesting features of the metal closest environment are Cu...Cu contacts (Cu...Cu 2.561 Å) which are shorter then sum of Van der Waals radii of copper atom (2.8 Å) and are equal to Cu–Cu distances in structure of metallic copper (2.56 Å).

References

[1] L. Ma. C. Abney, W. Lin, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1248.

- [2] A. Czaja, N. Trukhan, U. Müller, Chem. Soc. Rev. 38 (2009) 1284.
- [3] S. Jagne, I. Dance, Cryst. Eng. Commun. 46 (2004) 257.

STRUKTURY KRYSTALICZNE KOMPLEKSÓW Mn(II), Co(II) I Cu(II) z 1,4-di(5-etylo-1,2,3-triazol-1-ylo)butanem (ebbtr)

Marek Weselski¹, Pamela Mess¹, Joachim Kusz², Maria Książek², Robert Bronisz¹

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

1-R-1,2,3-triazole (R = alkil) tworzą z Fe(II) związki koordynacyjne wykazujące zjawisko spin crossover [1]. W kompleksach tych sześć pierścieni 1,2,3-triazolu tworzy pierwszą sferę koordynacyjną łącząc się z jonem metalu poprzez atom azotu N3. Badania właściwości koordynacyjnych wykazały, że 1-R-1,2,3-triazole mogą również tworzyć kompleksy o niejednorodnym otoczeniu atomu centralnego, w których obok pierścieni azolowych skoordynowane są z jonem Fe(II) także cząsteczki nitryli. Zdolność do tworzenia kompleksów zawierających skoordynowane cząsteczki nitryli jest bardzo cenna, ponieważ znacznie zwiększa szansę na odkrycie nowych układów spin crossover. Jednakże zastosowanie 1-R-1,2,3-triazoli nie pozwala przewidzieć, czy nowy związek będzie zawierał rdzenie typu [Fe(1,2,3-triazol)₆] czy też [Fe(1,2,3triazol)₄(nitryl)₂]. Dlatego też postanowiliśmy, wprowadzone przez nas do chemii koordynacyjnej 1,ω-di(1,2,3-triazol-1-ylo)alkany, zmodyfikować wprowadzając drugi podstawnik do pierścienia 1,2,3-triazolu. Celem tej modyfikacji było zwiększenie zawady przestrzennej w najbliższym otoczeniu żelaza(II), preferującego zastąpienie części pierścieni azolowych małymi cząsteczkami nitryli. Założenia powyższe zostały w dwuwymiarowym pełni zrealizowane polimerze koordynacyjnym W [Fe(ebbtr)₂(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·4CH₃CN, w którym czasteczki ebbtr zawierajace 1,5dipodstawione pierścienie 1,2,3-triazolu pełnią rolę ligandów mostkujących [2]. Kompleks ten jest pierwszym znanym układem spin crossover wykazującym niezwykłe podwójne przejście spinowe polegające na występowaniu dwóch przemiana spinowych HS \rightarrow LS oraz LS \rightarrow HS rozdzielonych szerokim zakresem temperatur (ca. 50 K), w którym stabilna jest wyłącznie forma niskospinowa. Szczegółowe badania wykazały, że źródłem tego zjawiska jest krystalograficzna przemiana fazowa wiążąca się z wystapieniem poważnych zmian strukturalnych polegających na relokacji nieskoordynowanych cząsteczek acetonitrylu oraz przesunięciu sasiednich polimerycznych warstw względem siebie. W celu określenia źródeł tego zachowania wdrożyliśmy kompleksowe badania obejmujące modyfikację drugiego podstawnika w cząsteczce liganda, wymianę cząsteczek nitrylu oraz zaburzanie układu poprzez wdotowanie jonu metalu o innym promieniu jonowym niż Fe(II). Badania nad syntezą kompleksów Mn(II), Co(II) oraz Cu(II) zaowocowały otrzymaniem polimerów koordynacyjnych. Co ważne kompleksy Mn(II) oraz Co(II) okazały się izostrukturalne z kompleksem Fe(II), co otwiera możliwość otrzymania układów typu [Fe₁₋ _xM_x(ebbtr)₂(CH₃CN)₂](ClO₄)₂·4CH₃CN i zbadanie wpływu dotowania izostrukturalnego na podwójne przejście spinowe. Na plakacie zostaną zaprezentowane struktury krystaliczne kompleksów $[M(ebbtr)_2(CH_3CN)_2](ClO_4)_2 \cdot 4CH_3CN$ (M = Mn(II), Co(II), Cu(II)).

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

Literatura

 M. A. Halcrow, "Spin-Crossover Materials: Properties and Applications" Wiley, 2013.
 M. Weselski, M. Książek, D. Rokosz, A. Dreczko, J. Kusz, R. Bronisz, *Chem. Commun.*, 2018, 54, 3895.

STRUCTURAL ANALYSIS OF ZINC COMPLEXES SUPPORTED BY PHENYLPHENOLATE LIGANDS

Rafal Petrus and Dorota Sobera

Faculty of Chemistry Wroclaw University Science and Technology, 27 Wybrzeze Wyspianskiego, 50-370 Wrocław

Zinc aryloxides play a significant role in many areas of science and industry, and have found many of practical applications particularly as catalysts in a variety of organic transformations and polymerization of heterocyclic monomers [1], or molecular electroluminescent materials for light-emitting diodes [2]. We report herein synthesis and structural characterization of three new zinc compounds [Zn(OxenO)₂(TMEDA)] (1), [Zn(MxenO)₂(TMEDA)] (2) and [Zn(PxenO)₂(TMEDA)] (3) supported by monodendate *orto-*, *meta-* or *para-*phenylphenolate ligands and bidendate chelating agent of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA).

The molecular structures of **1-3** consist of a mononuclear zinc complexes in which tetrahedral coordinated zinc centers are surrounded by N_2O_2 donor sets from one TMEDA and two aryloxide ligands. In order to visualize the differences in the ZnN_2O_2 tetrahedrons in **1-3** an overlay of their structures was shown in Figure 1.The deformations of the coordination geometry around the zinc centers were also analyzed in terms of the continuous-shape measures. The departures from an ideal tetrahedron for the coordination environment around Zn atoms in **1-3** are insignificant, as confirmed by the metric shape parameters S(T4) = 1.098 - 1.185 for **1**, 1.213 for **2** and 1.069 for **3**.



Fig. 1. An overlay of the structure of 1-3 [1 - green, 2 - blue, 3 -red].

References

- [1] B. Chamberlain, M. Cheng, D. Moore, T. Ovitt, E. Lobkovsky, G. Coates, J. Am. Chem. Soc., **123**(2001)3229.
- [2] H. Kajii, T. Taneda, Y. Ohmori, M. Onoda, A. Yoneda, J. Sel. Top. Quantum Electron., 7 (2001) 845.

Mn(II), Co(II) AND Ni(II) COMPLEXES WITH THEOPHYLLINE. SYNTHESIS, SPECTROSCOPIC, THERMAL, STRUCTURAL ANALYSIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY

<u>Michał Gacki^a</u>, Karolina Kafarska^a, Anna Pietrzak^a, Izabela Korona-Głowniak^b, Wojciech M. Wolf^a

^aInstitute of General and Ecological Chemistry, Faculty of Chemistry, Lodz University of Technology, 116 Zeromskiego Street, 90-924 Lodz, Poland, ^bDepartment of Pharmaceutical Microbiology, Medical University of Lublin, Chodzki 1, 20-093 Lublin, Poland

Transition metal complexes constitute an interesting class of compounds which find applications in virtually any branch of chemistry and technology [1]. They can be tuned to a particular function by appropriate modifications of either the central metal atom or the ligand sphere. These complexes may be embedded into chemical or biological matrices and used in diverse environments [2].

Transition metal complexes with drugs acting as ligands has gained steadily increasing importance in inorganic and medicinal chemistry and attracted much attention in drug development strategies over the past decade. In particular, drugs being complexed by metal ions often show enhanced activity and profoundly reduced toxicity as compared to free ligands [3,4]

This communication presents a series of manganese(II), cobalt(II) and nickel(II) complexes with theophylline. All compounds were synthesized and characterized by elemental analysis, FTIR- spectroscopy and thermal decomposition techniques. Their crystal structures were determined by single crystal X-ray diffraction analysis. Complexes are isomorphous and crystallise in the monocyclic space group $P2_1/c$. Their thermal behavior was studied by the TGA under non-isothermal condition in air. Upon heating all compounds decompose progressively to metal oxides, which are the final products of pyrolysis. Furthermore, antimicrobial and antioxidant activity of the complexes was examined.



Fig. 1. The supramolecular puckered ribbon motifs of cobalt(II) complex running along the [011] direction.

References

- [1] S. Mai, F. Plasser, J. Dorn, M. Fumanal, C. Daniel, L. González, Coord. Chem. Rev. 361 (2018) 74
- [2] C. Daniel, C. Gourlaouen, Coord. Chem. Rev. 344 (2017) 131–149.
- [3] R. Cini, Comments Inorg. Chem. 22 (2000) 151–186.
- [4] X. Tang, X. Liang, Chem. Biol. Drug Des. 81 (2013) 311–322.

TETRAEDRYCZNA KONFIGURACJA SFERY KOORDYNACYJNEJ W KRYSZTALE [(Gly)₄Zn](ClO₄)₂

Urszula Maciołek, Ewaryst Mendyk, Zofia Komosa, Krzysztof Skrzypiec, Aldona Nowicka, <u>Anna E. Kozioł</u>

Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, 20-031 Lublin

Kompleksy aminokwasów z jonami metali mają specyficzny skład chemiczny i budowę. W kompleksach glicyny (Gly) z jonami cynku glicyna występuje zawsze jako jon obojnaczy (cząsteczka obojętna). Ładunek kationu w krysztale jest równoważony ładunkami anionów. Dotychczasowe prace opisują otrzymanie czterech kompleksów zawierających aniony chlorkowe [1–3], dwóch – jodkowe [4] i czterech – siarczanowe [5–8]. Są to zarówno kompleksy bezwodne jak i zawierające cząsteczki wody. Skład chemiczny fazy krystalicznej zależy od anionu, stosunku stechiometrycznego sól:glicyna użytego w syntezie oraz warunków krystalizacji. Sfera koordynacyjna jonów cynku jest bardzo labilna. Liczba koordynacyjna cynku w kompleksach z anionami chlorkowymi i jodkowymi jest równa 4 lub 6. W obecności jonów siarczanowych cynk przyjmuje zazwyczaj liczbę koordynacyjną 6 lub 5. Określone sfery koordynacyjne jonów cynku w tych kompleksach to: ZnO_2Cl_2 [1–3], ZnO_2I_2 [4], $ZnOI_3 + ZnO_6$ [4], ZnO_6 [5–7], ZnO_5 [8]. Glicyna koordynuje do jonów cynku poprzez grupę karboksylanową (COO⁻), a grupa amoniowa (NH₃⁺) jest donorem wiązań wodorowych tworzonych z anionami, grupami karboksylanowymi i/lub cząsteczkami wody.

Przeprowadzono syntezę nowego kompleksu cynku, biorąc jako sól wyjściową $Zn(ClO_4)_2$ ·6H₂O. Syntezę prowadzono przy różnych stosunkach stechiometrycznych Zn:Gly 1:1, 1:2, 1:3 oraz 1:4. W otrzymanym krysztale kation kompleksowy [(Gly)₄Zn]²⁺ ma niespotykaną do tej pory sferę koordynacyjną. W krysztale o symetrii C2/c oba jony cynku leżą na dwukrotnych osiach symetrii. Każdy kation koordynuje 4 atomy tlenu cząsteczki glicyny, tworząc czworościan (Rys. 1). Do struktury kryształu nie włączają się cząsteczki wody, natomiast aniony ClO_4^- są akceptorami wiązań wodorowych N-H…O (Rys. 2).



Rys. 1. Struktura jonów kompleksu [(Gly)₄Zn](ClO₄)₂

Dla kryształów wykonano widma FT-IR i FT-Ramana, a także mikrografie SEM i zdjęcia optyczne (Rys. 3).



- [1] M. Fleck, P. Held, K. Schwendtner, L. Bohaty, Z. Kristallogr. 223 (2008) 212-221
- [2] S.M.N. Priya, B. Varghese, J.M. Linet, S.J. Das, Acta Cryst., E63 (2007), m2318
- [3] S. Tepavitcharova, D. Havlicek, I. Nemec, P. Vojtisek, D. Rabadjieva, J. Plocek, J. Mol. Struct. 918 (2009), 55-63
- [4] S. Tepavitcharova, D. Havlicek, I. Matulkova, D. Rabadjieva, R. Gergulova, J. Plocek, I. Nemec, I. Cisarova, J. Mol. Struct. 1120 (2016), 42-49
- [5] S. Tepavitcharova, D. Rabadjieva, D. Havlicek, I. Nemec, P. Vojtisek, J. Plocek, Z. Koleva, J. Mol. Struct. 1018 (2012), 113-121
- [6] M. Fleck, L. Bohaty, Acta Cryst. C60 (2004), m291-m295
- [7] S. Oguey, Y. Jacquier, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, CCDC 936394 (CSD Private Communication) (2013)
- [8] S. Oguey, Y. Jacquier, O. Sereda, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, CCDC 936400 (CSD Private Communication) (2013)

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE HYBRYDY ORGANICZNO-NIEORGANICZNEJ NA BAZIE KATIONU PIPERAZYNIOWEGO

Marcin Moskwa^a, Grażyna Bator^a, Wojciech Medycki^b i Jan Baran^c

 ^aWydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski, ul. Joliot-Curie 14, 50-383 Wrocław
 ^bInstytut Fizyki Molekularnej, Polska Akademia Nauk, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań
 ^cInstytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Połączenia hybrydowe, organiczno-nieorganiczne, są, od wielu lat, obiektem zainteresowań czołowych laboratoriów syntezujących nowoczesne materiały funkcjonalne (ferroiki, multiferroiki). Związki te zyskują coraz większe znaczenie w nowoczesnych technologiach, znajdując zastosowanie jako materiały elektrooptyczne, układy do pamięci komputerów i przetwarzania informacji, polimery funkcjonalne, różnego typu sensory oraz przetworniki [1].

Haloantymoniany(III) o ogólnym wzorze R_xM_yX_z (gdzie: R – kation organiczny; M – Sb(III); X – Br, Cl, I) zawierające w strukturze różnego typu aminy (alifatyczne, aromatyczne lub acykliczne), tworzą grupę kryształów tzw. molekularno-jonowych. Materiały te charakteryzują się niezwykłą różnorodnością form anionowych, od dyskretnych jednostek, poprzez jednowymiarowe polimery, aż do struktur warstwowych, a nawet trójwymiarowych [2]. W większości kryształów, podsieć anionowa, zapewniająca stabilność termiczną oraz elastyczność, jest sztywna, natomiast w lukach tej podsieci umiejscowione są kationy organiczne, wykazujące często dynamiczny nieporzadek (podsieć kationowa decyduje o elektrycznych właściwościach). Szczególnym zainteresowaniem ciesza się połaczenia, zawierające w strukturze kationy polarne, asymetryczne, o znacznych momentach dipolowych. Obniżanie temperatury kryształu prowadzi do uporządkowania jednostek dipolowych i w wielu przypadkach ma ono charakter dalekozasięgowy/ferroelektryczny lub antyferroelektryczny.

W trakcie sesji posterowej zostanie przedstawiona struktura krystaliczna oraz zwięzła charakterystyka właściwości fizykochemicznych (tj. termicznych, spektroskopii dielektrycznej oraz podczerwonej) nowego połączenia o stechiometrii R₂MX₅ na bazie kationu piperazyniowego. Związek ten wykazuje polimorfizm w fazie stałej. W niskich temperaturach przechodzi strukturalną przemianę fazową. Zaproponowana zostanie korelacja pomiędzy budową mikroskopową badanej pochodnej a mechanizmem przemiany fazowej.

- [1] M. Dawber, K. M. Rabe, J.F.Scott, Rev. Mod. Phys., 77 (2005) 1083.
- [2] L. Sobczyk, R. Jakubas, J. Zaleski, Pol. J. Chem., 71 (1997) 265.

METAL ION DIRECTED TEMPLATE SYNTHESIS WITH Ni(II) COMPLEX OF 2-ACETYL-1,3-INDANDIONE AND ETHYLENEDIAMINE

<u>Anife Ahmedova</u>¹, Kalina Ilieva¹, Yanislav Danchovski¹, Sonya Zareva¹, Anna Dołęga²

 ¹University of Sofia, Faculty of Chemistry and Pharmacy, 1, J. Bourchier av. Sofia 1164, Bulgaria
 ²Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdansk, Poland

*e-mail: Ahmedova@chem.uni-sofia.bg; fax: +359-2-962-5438

The cyclic β -triketone, 2-acetyl-1,3-indandione (2-AID), shows unexpected regioselectivity in condensation reactions with different amines, as has already been documented [1-3], but remained relatively unexplored. On the other hand, the 2-acyl-1,3-indandiones are excellent complexation agents forming stable complexes with wide range of metal ions. Herein, we describe our attempts to exploit these two characteristics of the title compound to obtain macrocyclic structures through metal ion directed template synthesis. The aliphatic ethylenediamine (en) was used with the aim to obtain cyclam-like macrocycles conjugated with the 1,3-indandione ring, and two different metal ions were tested as templating agents, namely Cu(II) and Ni(II). Different synthetic procedures have been examined that involve condensation with en under reflux using either the corresponding metal complexes of 2-AID, which were prepared before use, or by directly reacting all three components. The obtained results indicate that complete cyclization is sterically hampered. Good quality single crystals have been obtained from semi-cyclized product of Ni(II)-complex of 2-AID and en. The crystal structure has been determined by X-ray diffraction analyses and the refined geometry of the isolated complex is shown in the figure below.



Additional synthetic and theoretical studies are in progress in order to elucidate the structural effects of the reagents used (the triketone and the diamine) and the reaction conditions needed to accomplish the complete cyclization.

References

- [1] A. Ahmedova, N. Burdzhiev, S. Ciattini, E. Stanoeva, M. Mitewa, C. R. Chim. 13 (2010) 1269.
- [2] A. Ahmedova, B. Aleksiev, E. Stanoeva, N. Stoyanov, M. Mitewa, J. Univ. Chem. Technol. Metall. 40 (2005) 265.
- [3] V. Enchev, G. Ivanova, G. Pavlovic, M. Rogojerov, A. Ahmedova, M. Mitewa, J. Mol. Struct. 654 (2003) 11.

BADANIE KINETYKI ZIMNEJ KRYSTALIZACJI CIEKŁOKRYSTALICZNEGO ZWIĄZKU 3F7HPHF METODAMI XRD I DSC

<u>A. Deptuch^{1,*}</u>, T. Jaworska-Gołąb¹, M. Marzec¹, M. Żurowska², M. Tykarska²

¹Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków ²Instytut Chemii, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa *aleksandra.deptuch@doctoral.uj.edu.pl

Ciekłokrystaliczne fazy smektyczne kalamitycznego chiralnego związku 3F7hPhF (Rys. 1) wykazują interesujące własności fizyczne, takie jak ferroelektryczność i antyferroelektryczność. Podczas ochładzania substancji obserwuje się przejście szkliste z fazy smektyka C_A* (SmC_A*), a przy dalszym ochładzaniu nie obserwuje się przejścia do fazy krystalicznej, natomiast podczas ogrzewania, powyżej temperatury odszklenia, obserwuje się proces zimnej krystalizacji [1].



Rys. 1. Wzór strukturalny 3F7HPhF i temperatury przemian fazowych (w °C) z pomiaru DSC ekstrapolowane do 0°C/min. Temperatura przejścia szklistego wzrasta z szybkością ochładzania od -81°C przy 3°C/min do -52°C przy 20°C/min [1].

Zimna krystalizacja w warunkach izotermicznych badana była metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) w funkcji czasu w zakresie temperatur od -40 do -25°C. Natomiast zimna krystalizacja zachodząca podczas ogrzewania próbki była badana metodą DSC przy różnych szybkościach ogrzewania (1÷30°C/min). Podczas każdego pomiaru próbkę ogrzewano do fazy cieczy izotropowej, następnie ochładzano do -80°C i ogrzewano powyżej temperatury odszklenia (-45°C [1]). Pomiary DSC zostały przeprowadzone na kalorymetrze DSC 8000 (PerkinElmer). Stopień krystalizacji wyznaczono jako całkę z minimum na krzywej DSC od początku krystalizacji do wybranej temperatury/czasu, znormalizowaną do całkowitego pola anomalii.

Pomiary XRD dla polikrystalicznej próbki 3F7HPhF zostały wykonane na dyfraktometrze Empyrean 2 (PANalytical) z przystawką temperaturową Cryostream 700 Plus (Oxford Cryosystems) w geometrii poziomej rotującej kapilary (CuK α , zwierciadło paraboliczne na wiązce pierwotnej; kapilara ze szkła borokrzemowgo o średnicy 0,3 mm). Do zbadania kinetyki krystalizacji wybrano zakres 20 od 4,9 do 6,4°, gdzie obserwuje się refleks zarówno od fazy SmC_A*, jak i fazy krystalicznej (Rys. 2a). Pojedynczy pomiar trwał ok. 2 minuty. Stopień krystalizacji X wyznaczono jako scałkowane natężenie refleksu od kryształu przy 20 = 5,7° znormalizowane do największego obserwowanego natężenia.

Stopnień krystalizacji w warunkach izotermicznych jest opisany modelem Avramiego, rozwiniętym przez Avramova i współautorów: $X = I - exp(-((t-t_0)/\tau)^n)$,

gdzie *t* to czas, *t*₀ to czas rozpoczęcia krystalizacji, τ to czas charakterystyczny, zaś *n* to wykładnik Avramiego [2,3]. Po uwzględnieniu *t*₀ i przekształceniu równania otrzymuje się zależność liniową (wstawka na Rys. 1a). Wartości *n* otrzymane dla 3F7HPhF wynoszą ok. 2,5-3, co wskazuje na trójwymiarowy wzrost krystalitów [3]. Wartość czasu charakterystycznego τ wynosi od 36 min w -40°C do 4 min w -25°C. Oszacowana z wykorzystaniem zależności τ od temperatury i równania Arrheniusa energia aktywacji wynosi E_{izo} = (79,0 ± 6,4) kJ/mol.

Krystalizacja przy różnych szybkościach grzania v jest opisywana przez model Ozawy: $X = 1 - exp(-Z/v^{n_o})$, gdzie Z to stała szybkości, zaś n_o to wykładnik Ozawy [4]. Otrzymana dla 3F7HPhF wartość $n_o \approx 4,5$ -5 jest większa niż w przypadku warunków izotermicznych, zaś eksponencjalny wzrost Z z temperaturą wskazuje na dyfuzyjny charakter krystalizacji [5]. Energia aktywacji E_a procesu krystalizacji przy stopniowym ogrzewaniu została wyznaczona na podstawie temperatur początku T_o i ekstremum T_p anomalii na krzywych DSC (Rys. 2b) z użyciem modelu Augissa i Bennetta [6]. Wartość $E_a = (34, 1 \pm 1, 5)$ kJ/mol jest mniejsza od E_{izo} . Liniowa zależność *lnv* od ln(czas) otrzymana dla różnych wartości stopnia krystalizacji wskazuje na jednakowy mechanizm krystalizacji dla wszystkich zastosowanych szybkości ogrzewania [5,7].



Rys. 2. Dyfraktogramy 3F7HPhF w fazie zeszklonego smektyka C_A^* i w fazie krystalicznej oraz wykres Avramiego dla wyników XRD w -38°C z prostą dopasowaną metodą regresji liniowej (a) oraz krzywe DSC dla różnych szybkości ogrzewania (T_o i T_p oznaczają odpowiednio temperaturę początku i ekstremum anomalii) oraz wyznaczenie energii aktywacji metodą Augissa i Bennetta (b).

- A. Deptuch, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, D. Pociecha, J. Fitas, M. Żurowska, M. Tykarska, J. Hooper, Phase Trans. 91 (2018) 186-198.
- [2] (a) M. Avrami, J. Chem. Phys. 7 (1939) 1103-1112; (b) M. Avrami, J. Chem. Phys. 8 (1940) 212-224.
- [3] I. Avramov, K. Avramova, C. Rüssel, J. Cryst. Growth. 285 (2005) 394-399.
- [4] T. Ozawa, Polymer. 12 (1971) 150-158.
- [5] T. Rozwadzowski, M. Massalska-Arodz, Ł. Kolek, K. Grzybowska, A. Bak, K. Chłedowska, Crys. Growth Des. 15 (2015) 2891-2900.
- [6] J.A. Augis, J.E. Bennett, J. Therm. Anal. 13 (1978) 283-292.
- [7] T. Liu, Z. Mo, S. Wang, H. Zhang, Pol. Eng. Sci. 37 (1997) 568-575.

STRUKTURY KRYSTALICZNE POLIYNÓW FUNKCJONALIZOWANYCH BARWNIKAMI DIAZOWYMI

Dominika Kruszewska, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

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

Poliyny są grupą związków intensywnie badaną w ostatnich latach ze względów na swoje potencjalne zastosowanie w nano- i optoelektronice [1] oraz w elektronice molekularnej jako przełączniki i druty molekularne [2-4]. Ich połączenie z barwnikami diazowymi stanowi interesujący obiekt badań ze względu na możliwość wykazywania nieliniowych właściwości optycznych, zdolność do przewodzenia spowodowaną obecnością skoniugowanego układu wiązań wielokrotnych oraz właściwości koordynacyjne barwników diazowych.

Przedmiotem badań było otrzymanie serii poliynów z barwnikiem diazowym jako grupą zabezpieczającą łańcuch węglowy poprzez trzyetapową syntezę (**Rys. 1**). Pierwszym etapem było sprzęganie soli diazoniowej 4-jodoaniliny z 4-*tert*-butylofenolem, następnie sprzęganie Sonogashiry z trimetylosililoacetylenem oraz trimetylosililodiacetylenem. W ostatnim etapie przeprowadzono dimeryzację prekursorów za pomocą reakcji Eglintona z deprotekcją *in situ*.



Rys. 1 Reakcje otrzymywania poliynów.

Otrzymanie oczekiwanych produktów potwierdzono charakterystyką fizykochemiczną związków w tym rentgenografią strukturalną. Monokryształy otrzymano dzięki zastosowaniu metody dyfuzji z roztworu tetrahydrofuranu przy użyciu acetonitrylu jako rozpuszczalnika strącającego w dwuwarstwie w temperaturze pokojowej. Wyznaczono strukturę molekularną związków oraz długości wiązań. Związek (1) krystalizuje w układzie jednoskośnym w grupie przestrzennej P2₁/n, a symetryczny poliyn (2) w układzie jednoskośnym w grupie P2₁/c.

- [1] Cataldo, F. Polyynes: Synthesis, Properties, and Applications. Boca Raton : CRC Press Taylor & Francis Group, 2006.
- [2] P. Moreno-García, M. Gulcur, D. Z. Manrique, T. Pope, W. Hong, V. Kaliginedi, C. Huang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, C. Lambert, T. Wandlowski. J. Am. Chem. Soc., **135** (2013) 12228.
- [3] A. D. Slepkov, F. A. Hegmann, S. Eisler, E. Elliott, R. R. Tykwinski. J. Chem. Phys., 120 (2004) 6807.
- [4] J. Cornil, D. Beljonne, J. P. Calbert, J. L. Bredas. Adv. Mater., 13 (2001) 1053.

ANALIZA WIĄZAŃ WODOROWYCH POD KĄTEM WŁASNOŚCI PRZEWODZĄCYCH MALONIANU DIIMIDAZOLIOWEGO

M. Widelicka¹, <u>K. Pogorzelec-Glaser¹</u>, P. Ławniczak¹, A. Pietraszko² i A. Łapiński¹

¹Instytut Fizyki Molekularnej PAN, ul. Smoluchowskiego 17, 60-179 Poznań ²Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, ul. Okólna 2, 50-422 Wrocław

Celem naszych badań jest wytworzenie nowych związków na bazie amfoterycznych cząsteczek heterocyklicznych oraz kwasów dikarboksylowych przewodzących protonowo. Takie układy mogą znaleźć zastosowanie w ogniwach paliwowych [1]. W badanych związkach transport protonu jest realizowany według modelu Grothussa, w którym w pierwszym etapie następuje zerwanie wiązania wodorowego, obrót cząsteczki heterocyklicznej, a następnie przeskok protonu w nowo utworzonym wiązaniu wodorowym. Transport protonu odbywa się wzdłuż ścieżek przewodzenia, które wyznaczone są poprzez sieć wiązań wodorowych. Mechanizm przewodnictwa związany jest z własnościami sieci wiązań wodorowych. W celu zaprojektowania dobrze przewodzącej struktury, należy zrozumieć naturę wiązań wodorowych oraz ich wpływ na przewodnictwo elektryczne.

Obiektem naszych badań jest przewodnik protonowy zsyntezowany na bazie cząsteczek imidazolu oraz kwasu malonowego. Wykrystalizował on w układzie trójskośnym o grupie przestrzennej $P\overline{1}$, i następujących parametrach komórki elementarnej a=6,999(1) Å, b=8,378(2) Å, c=9,249 Å, $\alpha=116,22(3)^\circ$, $\beta=101,88(3)^\circ$, $\gamma=91,18(3)^\circ$, V=472,25(17) Å³ [2]. W strukturze można wyróżnić wiązania wodorowe typu N-H…O leżące w warstwie przewodzącej oraz O-H…O pomiędzy cząsteczkami kwasu, które znajdują się pomiędzy warstwami przewodzenia.



Rys. 1. Wiązania wodorowe w malonianie diimidazoliowym.

W pracy prezentujemy opis wiązań wodorowych otrzymany na podstawie kryteriów geometrycznych oraz spektroskopowych, uzupełniony obliczeniami kwantowej teorii atomów w molekułach (ang. QTAIM – Quantum Theory Atoms in

Molecules) oraz analizy powierzchni Hirshfelda. Takie podejście pozwala na kompleksową analizę wiązań wodorowych: za pomocą danych uzyskanych ze struktury krystalicznej, obliczeń gęstości elektronowej oraz analizy oddziaływań cząsteczki ze swoim otoczeniem. Własności termiczne scharakteryzowane zostały za pomocą metod różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) oraz termograwimetrii (TGA). Własności przewodzące malonianu diimidazoliowego zostały zbadane za pomocą spektroskopii impedancyjnej [3].

- [1] K.D. Kreuer, *Electrochim. Acta*, 48 (1998) 1281.
- [2] K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, Acta Cryst., A62 (2006) s298
- [3] P. Ławniczak, K. Pogorzelec-Glaser, A. Pietraszko, B. Hilczer, Solid State Ionics, 306 (2017) 25.

METALAKORONOWE KOMPLEKSY CYNKU. NIUANSE W STRATEGIACH SYNTEZY I MOTYWACH STRUKTURALNYCH

Aleksandra Marszałek-Harych, Dawid Jędrzkiewicz, Jolanta Ejfler

Wydział Chemii, Uniwersytet Wrocławski F. Joliot Curie 14, 50-383 Wrocław aleksandra.marszalek@chem.uni.wroc.pl

Wiodącym trendem we współczesnej katalizie jest poszukiwanie katalizatorów w postaci kompleksów metali o ustalonym motywie strukturalnym gwarantującym otrzymanie produktów o zaprogramowanych właściwościach. Przykładem takich kompleksów są proste homoleptyczne aminofenolanowe kompleksy cynku, które tworzą efektywne układy katalityczne do reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia (ROP) cyklicznych estrów. Pomimo, iż struktura tych związków jest prosta, to otrzymanie takich bis-chelatów niejednokrotnie wymaga wysublimowanych strategii syntezy. Analiza metod otrzymywania homoleptycznych kompleksów oraz procesów transformacji produktów ubocznych umożliwiła identyfikację nieoczekiwanych w tych reakcjach cyklicznych kompleksów cynku. Natomiast weryfikacja eksperymentalna danych teoretycznych doprowadziła do opracowania unikalnej nowej strategii syntezy związków metalakoronowych w reakcjach anaerobowej hydrolizy.

Wszystkie zsyntezowane kompleksy zostały w pełni scharakteryzowane w ciele stałym i w roztworze przy użyciu rentgenografii, metod spektroskopowych i obliczeń DFT.

Badania finansowane z NCN (Grant 2017/25/B/ST5/00597).

Literatura

 Dawid Jędrzkiewicz, Aleksandra Marszałek-Harych, Jolanta Ejfler*, "A serendipitous synthesis found in the nuances of homoleptic zinc complex synthesis", Inorganic Chemistry, zaakceptowano do publikacji

BADANIA STRUKTURALNE 1,1-DIAMINOETENÓW ORAZ ICH POCHODNYCH KATIONOWYCH

Bartłomiej Pigulski, Nurbey Gulia, Sławomir Szafert

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

Hydroaminowanie alkinów jest procesem prowadzącym do powstanie enamin – związków posiadających szerokie zastosowania w syntezie organicznej.[1] Molekuły tego typu mogą być stosowane na przykład jako substraty w reakcjach enancjoselektywnych.[2] Niestety, duża część znanych przykładów reakcji hydroaminowania wymaga zastosowania drogich metali przejściowych[3] lub silnych zasad.[4]

Zauważyliśmy niedawno, że halogenopoliyny w reakcji z aminami drugorzędowymi dają odpowiednie ynaminy.[5] Okazało się, że gdy zamiast halogenopoliynu stosowany jest halogenoalkin 1, to przy nadmiarze aminy zachodzi hydroaminowanie powstałej ynaminy 2 i powstaje 1,1-diaminoalken 3 (Schemat 1). Podobną reaktywność względem amin drugorzędowych wykazuje szereg innych halogenoalkinów. Uzyskane diamonoeteny reagują z kwasami ulegając nietypowej protononacji na atomie węgla. Diaminę 3 poddano reakcji z HBF₄ uzyskując jonowy związek 4. W celu wykrystalizowania jonowej diaminy wymieniono anion BF_4^- na BARF⁻ otrzymując związek 5.



Schemat 1. Reakcja syntezy 1,1-diaminoetenu 3 oraz jonowego związku 5.

Zaprezentowane zostaną badania rentgenostrukturalne 1,1-diaminoetenu **3** oraz analogicznego jonowego związku **5** (Rysunek 1).



Rys. 1. Struktura molekularna związku 3 oraz kationowej części związku 5.

Projekt współfinansowany z funduszy NCN (UMO-2015/19/B/ST5/02917). Bartłomiej Pigulski dziękuje Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej za wsparcie (stypendium START).

- [1] J. P. Adams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, (2000), 125.
- [2] J.-H. Xie, S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, Chem. Soc. Rev. 41 (2012), 4126.
- [3] R. Severin, S. Doye, Chem. Soc. Rev. 36 (2007), 1407.
- [4] M. Patel, R. K. Saunthwal, A. K. Verma, Acc. Chem. Res. 50 (2017), 240.
- [5] B. Pigulski, P. Męcik, J. Cichos, S. Szafert, J. Org. Chem. 82 (2017), 1487.

ANALIZA KRYSTALOGRAFICZNA POCHODNYCH POLIYNÓW Z AMINOWA GRUPĄ KOŃCOWĄ

Patrycja Męcik, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

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

Poliyny, czyli związki zawierające liniowy łańcuch węglowy o hybrydyzacji sp wykazują potencjał aplikacyjny, np. jako substraty w syntezie polimerów przewodzących, jako druty i przełączniki molekularne.[1]

Przedmiotem badań było otrzymanie poliynów z aminową grupą końcową, które w dalszym etapie wykorzystano w reakcji cyklizacji z TCNE (tetracyjanoetylen). Otrzymane przez nas ostatnio ynaminy mogą być wykorzystywane w syntezie podstawionych tiofenów typu push-pull. Jest to pierwsza znana bezpośrednia synteza tiofenów z udziałem ynamin, a reakcja jest regioselektywna.[2]

Synteza adduktów z TCNE jest niezwykle interesująca, biorąc pod uwagę ich wyjątkową zdolność akceptowania elektronów i ich intensywną nieliniową absorpcję w niektórych przypadkach. Addukty tego rodzaju posiadają zastosowania w różnych dziedzinach takich jak na przykład urządzenia fotowoltaiczne [3]. W ostatnim czasie w literaturze opisano regioselektywne reakcje z udziałem tych związków. Regioselektywność w przypadku opisanych reakcji jest determinowana efektem elektronowym, a nie efektem sterycznym, dlatego reakcje z tymi związkami są warte uwagi dla poliynów z aminową grupą końcową.



Rys. 1.Reakcja otrzymywania adduktów poliynylo amin z TCNE.

Przedstawiona powyżej reakcja zachodzi regioselektywnie, co zostało potwierdzone charakterystyką fizykochemiczną produktów w tym rentgenografią strukturalną.

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

Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Nauki (UMO-2017/25/N/ST5/01062).

- [1] S. Eisler, A. Slepkov, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. Hegmann, R. Tykwinski J. Am. Chem. Soc. 127, (2005), 2666
- [2] B. Pigulski, P. Męcik, J. Cichos, S. Szafert, J. Org. Chem. 82, (2017), 1487
- [3] M. Betou, R. J. Durand, D. A. Sallustrau, C. Gousset, E. Le Coz, Y. R. Leroux, D. L. Toupet, E. Trzop, T. Roisnel, Y. Trolez, *Chem. Asian J.* **12**, (2017), 1338-1346

MECHANOAKTYWOWANE REAKCJE 1-HALOACETYLENÓW I 1-HALOPOLIYNÓW Z AZULENAMI

Agata Jarszak, Bartłomiej Pigulski, Sławomir Szafert

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

Mechanochemia stwarza nowe możliwości otrzymania szeregu związków w wielu obszarach chemii [1]. Przykładem mogą być reakcje mechanochemicznego sprzęgania $C(sp^2)$ –C(sp) prowadzące do acetylenowych i poliynowych pochodnych piroli [2], indoli, furanów i tiofenów [3, 4].

W pracy przedstawiono syntezę acetylenowych i poliynowych pochodnych azulenów. Reakcje przeprowadzono poprzez ucieranie 1-haloacetylenów i 1-halopoliynów w obecności zasadowego Al₂O₃ jako podłoża (Rys. 1).



Rys. 1. Synteza acetylenowych i poliynowych pochodnych azulenu.

W wyniku zastosowanej procedury otrzymano pochodne poliynowe azulenu. Monokryształ jednej z pochodnych otrzymano w temperaturze pokojowej poprzez powolne odparowywanie roztworu DCM. Badania rentgenograficzne pozwoliły na wyznaczenie struktury badanego związku (Rys. 2) i dokonanie analizy długości wiązań. Pochodna zaprezentowana w pracy krystalizuje w grupie przestrzennej P1, w układzie trójskośnym.



Rys. 2. Struktura krystaliczna pochodnej poliynowej gwajazulenu.

- [1] James S. L., Adams C. J.: Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 413.
- [2] Pigulski B., Arendt A., Tomilin D. N., Sobenina L. N, Trofimov B. A., Szafert S.: J. Org. Chem., 2016, 81, 9188.
- [3] Trofimov B. A., Sobenina L. N., Stepanova Z. V., Petrova O. V., Ushakov I. A., Mikhaleva A. I.: *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3946.
- [4] Sobenina N. L., Petrova O. V., Tomilin D. N, Gotsko M. D, Ushakov I. A, Klyba L.V., Mikhaleva A. I., Trofimov B.A.: *Tetrahedron*, **2014**, 70, 9506.
STRUKTURY KRYSTALICZNE NOWYCH ORGANICZNO-NIEORGANICZNYCH KOKRYSZTAŁÓW JONOWYCH: FLUOROURACYL–HIPODIFOSFORAN NIKOTYNAMIDU ORAZ MERKAPTOPURYNA–CHLOREK MERKAPTOPURYNY

Sylwia Radwan, Ewelina Furman i Katarzyna Ślepokura

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

Kokrystalizacja cieszy się obecnie dużym zainteresowaniem w środowisku naukowym, jako jeden ze sposobów modyfikacji właściwości substancji. Ze względu na dużą różnorodność tych materiałów, dokładna definicja kokryształów jest nadal niejednoznaczna, a ich klasyfikacja – stale uaktualniana [1]. Przykładem nowej klasy kokryształów są kokryształy jonowe, zawierające w swojej strukturze krystalicznej cząsteczki obojętne elektrycznie, którym towarzyszą sole [2].

5-Fluorouracyl i 6-merkaptopuryna (Rys. 1) są lekami stosowanymi w terapiach przeciwnowotworowych. Otrzymano, a także wyznaczono struktury krystaliczne nowych kokryształów jonowych tych związków: fluorouracyl–hipodifosforan nikotynamidu, FUra-(NamH)₂PP (2:1) oraz merkaptopuryna–chlorek merkaptopuryny, Merk– (MerkH)Cl–H₂O (1:1:1). W części asymetrycznej kokryształu jonowego FUra-(NamH)₂PP (2:1), krystalizującego w typie grup przestrzennych $P\overline{1}$, znajduje się jedna cząsteczka 5-fluorouracylu, cząsteczka nikotynamidu uprotonowana w pozycji N1 pierścienia aromatycznego oraz pół anionu hipodisfosforanowego (H₂P₂O₆^{2–}). Organiczne składniki kokryształu, FUra i NamH⁺, kontaktują się ze sobą bezpośrednio jedynie poprzez słabe wiązania wodorowe C–H…O i C–H…F. Nieorganiczne aniony hipodifosforanowe łączą natomiast oba wspomniane komponenty za pośrednictwem wiązań wodorowych N–H…O i w ten sposób pełnią rolę łącznika pomiędzy organicznymi warstwami tworzącymi się w kryształe (Rys. 2).

W kokrysztale Merk–(MerkH)Cl–H₂O (1:1:1) (krystalizującym w typie grup przestrzennych $P2_1/c$) kationy i cząsteczki merkaptopuryny kontaktują się ze sobą bezpośrednio poprzez wiązania wodorowe typu N–H…N oraz za pośrednictwem cząsteczek wody, a także anionów chlorkowych (Rys. 3).



Rys. 1. Wzory strukturalne 5-fluorouracylu (po lewej) i 6-merkaptopuryny (po prawej).



Rys. 2. Fragment warstw organicznych, złożonych z cząsteczek fluorouracylu (kolor niebieski) oraz kationów NamH⁺ (kolor żółty) obecnych w kokrysztale FUra-(NamH)₂PP (2:1). Utworzone warstwy są "spięte" nieorganicznym fragmentem struktury – anionami hipodifosforanowymi (przedstawionymi za pomocą modelu czaszowego).



Rys. 3. Tetramer utworzony przez cząsteczki Merk oraz kationy MerkH⁺, obecne w kokrysztale Merk–(MerkH)Cl–H₂O (1:1:1). Kolorem jasnoszarym zaznaczono atomy węgla w cząsteczce merkaptopuryny (Merk), a ciemnoszarym – atomy węgla w kationie MerkH⁺.

- S. Aitipamula, R. Banerjee, A. K. Bansal, K. Biradha, M. L. Cheney, A. R.Choudhury, G. R. Desiraju, A. G. Dikundwar, R. Dubey, N. Duggirala, P. P. Ghogale, S. Ghosh, P. K. Goswami, N. R. Goud, R. R. K. R. Jetti, P. Karpinski, P. Kaushik, D. Kumar, V. Kumar, B. Moulton, A. Mukherjee, G. Mukherjee, A. S. Myerson, V. Puri, A. Ramanan, T. Rajamannar, C. M. Reddy, N. Rodriguez– Hornedo, R. D. Rogers, T. N. Guru Row, P. Sanphui, N. Shan, G. Shete, A. Singh, C. C. Sun, J. A. Swift, R. Thaimattam, T. S. Thakur, R. K. Thaper, S. P. Thomas, S. Tothadi, V. R. Vangala, N. Variankaval, P. Vishweshwar, D. R. Weyna, M. J. Zaworotko, *Cryst. Growth Des.*, **12** (2012) 2147 – 2152.
- [2] D. Braga, F. Grepioni. O. Shemchuk, CrystEngComm, 20 (2008) 2212 2220.

STRUKTURY KRYSTALICZNE SOLI HIPODIFOSFORANOWYCH INOZYNY I HIPOKSANTYNY

Daria Budzikur i Katarzyna Ślepokura

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

Badania strukturalne estrów hipodifosforanowych nukleozydów (analogów difosforanów nukleozydów, jak ADP) są trudne, zarówno na etapie otrzymywania odpowiedniej jakości kryształów, jak i analizy wiązań wodorowych angażujących grupę hipodifosforanową. Jednocześnie wykazano [1], że oddziaływania zasada nukleinowa-hipodifosforan odgrywają ważną rolę w samoorganizacji nukleotydów w sieci krystalicznej. Z tego powodu analizę ww. oddziaływań prowadzimy na układach modelowych, tj. solach hipodifosforanowych nukleozydów i zasad nukleinowych.

Mimo, że kwas hipodifosforowy, $H_4P_2O_6$ (PP), został odkryty ponad 140 lat temu [2], a w literaturze znajduje się wiele informacji na temat struktury krystalicznej jego soli nieorganicznych, pierwszy artykuł opisujący syntezę i strukturę organicznych soli hipodifosforanowych [sole adeniny o wzorach (AdeH)₂(H₂P₂O₆)·2H₂O i (AdeH)₂(H₂P₂O₆)] pojawił się dopiero w tym roku [1].

Otrzymano i wyznaczono strukturę krystaliczną trzech soli hipodifosforanowych nukleozydu [inozyny, (InoH)($H_3P_2O_6$)·2 H_2O] oraz jego zasady nukleinowej [hipoksantyny; dwie odmiany polimorficzne, (HypH)($H_3P_2O_6$)] (Rys. 1).



Rys. 1. Wzory strukturalne (od lewej) hipoksantyny (Hyp), inozyny (Ino) oraz kwasu hipodifosforowego (PP).

Odmiany polimorficzne soli hipoksantyny (rombową; $Pca2_1$ i jednoskośną; $P2_1/c$; Rys. 2) otrzymano w wyniku reakcji inozyny z kwasem hipodifosforowym (w stosunku molowym 1:3) i późniejszego odparowania roztworu wodnego w temperaturze pokojowej. Sól inozyny (układ trójskośny, P1; Rys. 3) otrzymano w podobny sposób, zapobiegając hydrolizie nukleozydu przez obniżenie temperatury krystalizacji.

Zostanie przedstawiona struktura kryształów i analiza oddziaływań międzycząsteczkowych Ino–PP, Hyp–PP, Ino–H₂O–PP oraz PP–H₂O–PP.





Rys. 2. Część asymetryczna kryształów soli hipodifosforanu hipoksantyny, (HypH)(H₃P₂O₆): odmiany rombowej (z lewej) i jednoskośnej (z prawej).



Rys. 3. Część asymetryczna kryształu soli hipodifosforanu inozyny, (InoH)(H₃P₂O₆)·2H₂O.

- [1] M. Otręba, D. Budzikur, Ł. Górecki, K. Ślepokura, Acta Cryst. C, 74 (2018) 571.
- [2] T. Salzer, Liebigs Ann. Chem., 187 (1877) 322.

KOMPLEKSY MIEDZI(II) Z ZASADAMI SCHIFFA POCHODNYMI 2-(2-AMINOETYLO)PIRYDYNY

<u>Anna Kozakiewicz</u>¹, Tadeusz Muziol¹, Magdalena Barwiołek¹, Magdalena Wujak² i Andrzej Wojtczak¹

¹Wydział Chemii UMK, Gagarina 7, 87-100 Toruń. ²Wydział Biologii i Ochrony Środowiska UMK, Lwowska 1, 87-100 Toruń.

Kompleksy Cu(II) z zasadami Schiffa mają działanie przeciwcukrzycowe, przeciwzapalne, przeciwbakteryjne oraz antynowotworowe [1-2]. Związki te wykazują też właściwości fluorescencyjne, które umożliwiają ich wykorzystanie jako sensory oraz prekursory warstw metalicznych lub mieszanych nieorganiczno-organicznych [3-4].



Rys. 1. Struktura kompleksów Cu(II).

Otrzymano serię kompleksów Cu(II) z zasadą Schiffa pochodną 2-(2aminoetylo)pirydyny (PEMN). Za pomocą spin coating otrzymano cienkie warstwy kompleksów Cu(II) na podłożu Si(111). Uzyskane warstwy wykazują fluorescencję w zakresie 498-588 nm. Analiza termiczna wykazała, że końcowymi produktami rozkładu w zakresie temperatur 590-700 K była mieszanina miedzi oraz tlenku miedzi. Określono strukturę kompleksów **1-3**. W **1** zdeformowaną płasko-kwadratową sferę koordynacyjną miedzi ($\tau_4 = 0.13$) tworzy jedna zasada Schiffa i jednodonorowo wiązany jon CH₃COO⁻. Stwierdzono również obecność słabego oddziaływania pomiędzy Cu1...O32 jonu octanowego, z odległością 2.674(2) Å i kątem O32-Cu1-O33 53.83(3)°. W **2** sfera koordynacyjna miedzi jest zdeformowaną piramidą tetragonalną ($\tau_5 = 0.11$), tworzoną przez zasadę Schiffa i dwudonorowo wiązany jon NO₃⁻. Długość wiązania pomiędzy Cu(II) a drugim atomem tlenu O32 jonu azotanowego wiązanego w pozycji aksjalnej wynosi 2.479(2) Å, kąt O31-Cu1-O32 55.64(5)°. W **3** zdeformowaną płaskokwadratową sferę koordynacyjną Cu(II) ($\tau_4 = 0.34$), tworzą zasada Schiffa oraz jon Cl⁻. Taka interpretacja geometrii sfery koordynacyjnej jest zgodna z wynikami EPR.

- C. Nastasa, D.C. Vodnar, I. Ionut, A. Stana, D. Benedec, R. Tamaian, O. Oniga, B. Tiperciuc, *PublMed*, T. 19 (2018) 2.
- [2] C. M. da Silva, D. L da Silva, L. V. Mofolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. B. Martins, A. de Fatima, J. Adv. Res., T. 2 (2010) 2891.
- [3] S. Yamada, Coord. Chem. Rev., 1 (1966) 415.
- [4] J. Zhang, L. Xu, W.-Y. Wong, Coord Chem. Rev., 355 (2018) 180.

BADANIA STRUKTURALNE KOMPLEKSU RUTENU TYPU MIXED-VALENCE

Karolina Kałduńska, Anna Kozakiewicz, Olga Impert i Anna Katafias

Wydział Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń

Przewidywanie i planowanie składu kompleksów związków koordynacyjnych Ru(II)/(III) z ligandami polipirydylowymi oraz mono- i dikarboksylowymi pochodnymi pirydyny było dotychczas zadaniem wykonalnym [1-3]. Jednak okazuje się, że synteza kompleksu rutenu o dokładnie zaplanowanym składzie wewnętrznej sfery koordynacyjnej, tworzonej przez mieszane ligandy oraz o określonym stopniu utlenienia nie jest tak trywialna. Mimo ogromu pracy i czasu poświęconego na syntezę, nie udało się otrzymać zaplanowanego kompleksu [Ru^{III}(bipy)(pic)₂]⁺, gdzie pic = anion kwasu pikolinowego i bipy = 2,2'-bipirydyl. Kolejne eksperymenty prowadziły do otrzymania mieszanin o nieustalonym składzie, niemożliwe było także odseparowanie poszczególnych składników. Podczas jednej z prób, nieoczekiwanie otrzymano ciało stałe - kryształ. Przeprowadzone badania strukturalne monokryształu, spektroskopia EPR oraz IR jednoznacznie wskazały, że otrzymano kompleks typu *mixed-valence*, [Ru^{II}(pic)(bipy)₂]⁺[Ru^{III}Cl₂(pic)₂]⁻ (Rys.1). Również analiza ESI-MS potwierdziła taki sam skład kompleksu.



Rys.1. Struktura krystaliczna pary jonowej [Ru^{II}(bipy)₂(pic)]⁺[Ru^{III}Cl₂(pic)₂]⁻.

Sfera koordynacyjna zarówno anionu [Ru^{III}Cl₂(pic)₂]⁻, jak i kationu [Ru^{II}(pic)(bipy)₂]⁺ ma kształt zdeformowanego oktaedru. W kationie sferę koordynacyjną tworzą atomy azotu dwóch ligandów bipy oraz atom azotu i tlenu ligandów pikolinianowych. Natomiast w anionie zdeformowaną sferę oktaedryczną tworzą dwa jony chlorkowe i dwa aniony kwasu pikolinowego. Ligandy w obu jonach ułożone są względem siebie prawie prostopadle.

- O. Impert, A. Katafias, G. Wrzeszcz, T. Muzioł, K. Hrynkiewicz, N. Olejnik, M. Chrzanowska, R. van Eldik, J. Coord. Chem., 69 (2016) 2107.
- [2] O. Impert, A. Katafias, M. Chrzanowska, T. Muzioł, G. Wrzeszcz, R. van Eldik, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2017) 3275.
- [3] M. Chrzanowska, A. Katafias, O. Impert, A. Kozakiewicz, A. Surdykowski, P. Brzozowska, A. Franke, A. Zahl, R. Puchta, R. van Eldik, *Dalton Trans.*, **46** (2017) 10264.

PRZEMIANA SPINOWA W KOMPLEKSACH [Fe(hbtz)₂(RCN)₂](BF₄)₂ (R=-CH₃, -C₂H₅, C₃H₇, C₃H₅, C₄H₉)

Maria Książek¹, Joachim Kusz¹, Robert Bronisz², Marek Weselski²

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

Na przebieg przemiany spinowej w związkach kompleksowych Fe(II) istotny wpływ wywierają przemiany strukturalne obejmujące zarówno pierwszą, jak i dalsze sfery koordynacyjne.[1] Badania dwuwymiarowych polimerów koordvnacvjnvch $[Fe(hbtz)_2(RCN)_2]X_2$ (R = -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -C₃H₅, -C₄H₉; X = BF₄, ClO₄) wykazały, że o właściwościach spin crossover decyduje rodzaj skoordynowanej cząsteczki nitrylu oraz rodzaj anionu. W kompleksie [Fe(hbtz)₂(CH₃CN)₂](ClO₄)₂ [2] przemiana spinowa jest stosunkowo ostra, lecz nie towarzyszy jej histereza termiczna. Podczas przemiany spinowej nie obserwuje się też zmian strukturalnych obejmujących cząsteczki liganda. W formie wysoko-, jak i niskospinowej, anion nadchloranowy pozostaje nieuporzadkowany. Wymiana anionu ClO₄⁻ na BF₄⁻ wykazała, że izostrukturalny układ może wykazywać całkowicie odmienne właściwości. Pomiary temperaturowej zależności podatności magnetycznej pokazały, że przemianie spinowej w [Fe(hbtz)₂(CH₃CN)₂](BF₄)₂ towarzyszy występowanie szerokiej pętli histerezy. Jednak w następujących po sobie cyklach grzania i chłodzenia histereza ulega stopniowemu zanikowi, a przebieg przemiany spinowej przypomina ten obserwowany w analogu nadchloranowym. Badania dyfrakcji promieniowania X przeprowadzone dla wielu monokryształów umożliwiły zrealizowanie sekwencji przemian spinowych na dwa sposoby. W pierwszym przypadku ochłodzenie próbki do temperatury 100 K prowadzi do struktury niskospinowej, a zmiany strukturalne temu towarzyszące są analogiczne do tych odnotowanych dla nadchloranu. Analiza temperaturowej zależności odległości Fe-N oraz parametrów sieciowych wykazały, że przebieg przemiany spinowej odpowiada sytuacji obserwowanej podczas badań magnetycznych próbki, w której zanikła pętla histerezy. Dalsze szczegółowe badania wykonane dla wielu monokryształów [Fe(hbtz)₂(CH₃CN)₂](BF₄)₂ pozwoliły ustalić, że poniżej temperatury 110 K możliwe jest wystąpienie krystalograficznej przemiany fazowej, a analiza długości wiązań Fe-N wskazuje na obecność w takim przypadku szerokiej pętli histerezy. Wynik ten jest zgodny z przebiegiem przemiany spinowej uzyskanym z badań podatności magnetycznej dla pierwszego cyklu chłodzenia/grzania. Analiza zmian strukturalnych wykazała, że krystalograficznej przemianie fazowej towarzyszą poważne zmiany strukturalne sieci anionowej, lecz nie są one związane z procesami porządek-nieporządek, ale ze zmianą pozycji anionów w sieci krystalicznej. Na posterze zostaną przedstawione temperaturowe badania strukturalne dwuwymiarowych polimerów koordynacyjnych [Fe(hbtz)₂(RCN)₂](BF₄)₂ (gdzie $R = -CH_3$, $-C_2H_5$, $-C_3H_7$, - $C_{3}H_{5}$, - $C_{4}H_{9}$).

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

- [1] M. A. Halcrow, "Spin-Crossover Materials: Properties and Applications" Wiley, 2013.
- [2] A. Białońska, R. Bronisz, Inorg. Chem. 2010, 49, 4534.

SYNTHESIS, STRUCTURES AND MAGNETISM OF COPPER(II) COMPLEX WITH N,O-DONOR LIGAND

Monika Czarnecka¹, Marek Weselski¹, Dimitris A. Kalofolias², Lucjan Jerzykiewicz¹

 ¹Faculty of Chemistry, University of Wroclaw, F. Joliot-Curie 14, 50-383, Wroclaw, Poland, <u>monika.czarnecka@chem.uni.wroc.pl</u>
 ²Department of Chemistry, The University of Crete, Voutes 71003, Herakleion, Greece

An important and current trend in coordination chemistry concerns issues related to magnetochemistry. These issues are important both from the cognitive and the application point of view. It is an exceptionally dynamically developing field, the overriding goal of which is to obtain new molecular magnets, with better functional parameters of compounds. In addition to the typical features of the classic magnets, exhibit properties unattainable for traditional magnetic materials. They are low density, plasticity, biocompatibility, optical transparency, photomagnetism, electrical properties.[1][2] This is a field of chemistry whose aim is to search for new ones magnetic materials allowing effective recording, collection and storage of information.

The attractiveness of copper (II) ion in the design of coordination compounds is mainly due to the presence of one unpaired electron, which creates the possibility of magnetic interactions of metal ions and is associated with a large plasticity of the coordination sphere, which allows to receive different geometry. The size and type of magnetic interactions depends on the type of connector and from the geometry of the Cu(II)-connector-Cu(II) unit. Considering that copper is an important biomethal (blue protein copper, metalloenzymes) and in biological systems often occurs in the form of connections. [3]

The goal of our research is to obtain new coordination compounds of d-electron metals. Also more importantly to determine the relationship between structure and magnetic properties with bidentate N- and O-donor ligands as a starting point to obtain a new class of compounds. Of particular interest our ligands with 1 subsitited-1H-tetrazole functional group that have various coordination modes and a phenol group as hydrogen donors.



Fig. 1. Crystal structure and hydrogen arrangement of [Cu(tzphdiol)(C2O4)2]

References

- Z. Shi, Z. Zhang, J. Peng, X. Yu, X. Wang, *CrystEngComm* 2013, *15*, 7199.
 A. S. Abd-El-Aziz, E. A. Strohm, *Polym. (United Kingdom)* 2012, *53*, 4879–4921.
 S. R.Batten, S. M. Neville, D. R.Turner: "Coordination Polymers, Design, Analysis and Application", The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK 2009

STRUKTURA KRYSTALICZNA POLIMERU KOORDYNACYJNEGO MRÓWCZANU MIEDZI(II) Z TLENKIEM 1,3,5-TRIAZA-7-FOSFAADAMANTANU (PTA=O)

Gabriela Kamińska, Ewelina I. Śliwa, Piotr Smoleński

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

Syntezy i badania właściwości fizyko-chemicznych polimerów koordynacyjnych w ostatnich latach stały się wyzwaniem dla wielu naukowców, ze względu na ich swoistą i bogatą strukturę oraz architekturę sieci krystalicznych [1]. Między innymi zastosowanie zyskały materiały mikroporowate jako potencjalne nośniki leków. W literaturze [2] opisano możliwości polimeru koordynacyjnego MIL-100 i MIL-101 zawierającego kationy żelaza w kierunku magazynowania i uwalniania ibuprofenu w organizmie. Obydwa materiały posiadają dużą zdolnością pochłaniania leku (np. 1,376 g ibuprofenu/g MIL 101).

Atrakcyjność jonu miedzi(II) w tworzeniu polimerów koordynacyjnych wynika z możliwych liczb koordynacji 4, 5, 6, powodujących różne otoczenie jonu centralnego. Co więcej, występowanie jednego niesparowanego elektronu umożliwia różne oddziaływania magnetyczne [3].

Tlenek 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanu jest ligandem wielodonorowym, który może koordynować do atomu centralnego przez trzy donorowe atomy azotu i jeden atom tlenu. Dobra rozpuszczalność PTA=O w wodzie sprawia, iż jego związki koordynacyjne z metalami przejściowymi również wykazują tą cechę, co ważne jest w przypadku zastosowania tych związków, np. w przemyśle farmaceutycznym [4].

Na plakacie zaprezentowano strukturę krystaliczną jednowymiarowego polimeru koordynacyjnego mrówczanu miedzi(II) z tlenkiem 1,3,5-triaza-7-fosfaadamantanu $[Cu_2(\mu$ -HCOO)_4(μ_2 -O,N-PTA=O)]_n, krystalizującego w układzie trójskośnym. Ligand koordynuje mostkująco poprzez atom azotu oraz atom tlenu do dimerycznych jednostek mrówczanu miedzi(II), których budowa opisana jest w literaturze jako "koło łopatkowe" [5].

- [1] J. L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Micropor. Mesopor. Mat. 73 (2004) 3-14.
- [2] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Ferey, Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006) 5974.
- [3] A. Bielański, *Podstawy chemii nieorganicznej*, część 3; Wydawnictwo PWN, Warszawa 1994, str. 945-957.
- [4] E. I. Śliwa, D. S. Nesterov, J. Kłak, P. Jakimowicz, A. M. Kirillov, P. Smoleński, Cryst. Growth Des., 18 (2018) 2814–2823.
- [5] C. B. Aakeröy, N. Schultheiss, J. Desper, Dalton Trans. 13 (2006) 1627–1635.

STRUKTURY KRYSTALICZNE ZWIĄZKÓW KOORDYNACYJNYCH MIEDZI(I) ORAZ MIEDZI(II) Z NEOKUPROINĄ

Ewelina Karasińska, Ewelina I. Śliwa, Piotr Smoleński

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

Jony metali przejściowych należących do bloku d układu okresowego mają skłonność do tworzenia ogromnej gamy związków koordynacyjnych, cieszących się dużym zainteresowaniem z powodu np. szczególnych właściwości katalitycznych. W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny rozwój chemii tych połączeń, znajdujących zastosowanie w wielu dziedzinach, np. w medycynie [1–2].

Choroby nowotworowe są drugą co do częstości przyczyną zgonów na świecie [3]. Badania naukowe w ostatnich latach wskazują, iż związki koordynacyjne miedzi(I), wykazują bardzo silne działanie cytotoksyczne wobec komórek nowotworowych [4]. Dzięki swoistym właściwościom w tym kierunku, związki te mogą już w niedalekiej przyszłości znaleźć zastosowanie jako leki antynowotworowe.

Z drugiej strony największy wpływ na aktywność przeciwutleniającą, antybakteryjną oraz przeciwgrzybiczą kompleksów miedzi(II) mają skoordynowane ligandy heterocykliczne takie jak fenantrolina [5–7]. Neokuproina z kolei jest pochodną fenantroliny o większej zawadzie sferycznej.

Jon miedzi(I) w kompleksach z polipirydylami takimi jak neokuproina tworzy tetraedryczne związki kompleksowe, czterokoordynacyjne lub trygonalne kompleksy trójkoordynacyjne. Miedź(II) z kolei tworzy płaskie kompleksy kwadratowe z jednym lub dwoma słabo związanymi ligandami. Ligandy tworzące struktury tetraedryczne powodują, że związki z Cu(I) są trwalsze w porównaniu z kompleksami Cu(II). To powoduje, iż Cu(II) jest silniejszym utleniaczem w wyniku podwyższania potencjału redoks [1].

Na plakacie zaprezentowano struktury krystaliczne związków koordynacyjnych miedzi(I) oraz miedzi(II) z neokuproiną: $[Cu(NO_3)_2(dmphen)]$, $[Cu(NO_3)_2(O-PTA=O)(dmphen)][PF_6]$ oraz $[Cu(dmphen)_2][PF_6]$ (dmphen = neokuproina).

- [1] S. Lippard, J. Berg, Podstawy chemii bionieorganicznej, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa (1998).
- [2] M. Cieślak-Golonka, J. Starosta, M. Wasilewski, *Wstęp do chemii koordynacyjnej*, Wyd. Nauk. PWN, wydanie II zmienione, Warszawa (2013).
- [3] American Cancer Society, Global Cancer Facts & Figures 2007
- [4] C. Marzano, M. Pellei, F.Tisato, C. Santini, *Copper Complexes as Anticancer Agents*. Anti-Cancer Agents Med. Chem., 9 (2009) 185–211.
- [5] Z.A. Siddiqi, M. Khalid, S. Kumar, M. Shahid S. Noor, Eur. J. Med. Chem., 45 (2010) 264.
- [6] Z.A. Siddiqi, P.K. Sharma, M. Shahid, M. Khalid, Anjuli, A. Siddique, S. Kumar, Eur. J. Med. Chem., 57 (2012) 102.
- [7] Z.A. Siddiqi, P. K. Sharma, M. Shahid, M. Khalid, S. Kumar, J. Mol. Struct., 994 (2011) 295.

WPŁYW WYSOKIEGO CIŚNIENIA NA FOTOCHEMICZNE ZACHOWANIE CZĄSTECZEK BI(ANTRACENO-9,10-DIMETYLENU) W KRYSZTALE

Julia Bakowicz i Ilona Turowska-Tyrk

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

Kryształy bi(antraceno-9,10-dimetylenu) w wyniku działania promieniowania widzialnego ulegają odwracalnej reakcji fotodimeryzacji [4+4]:



W literaturze naukowej przedstawiono opis zmian strukturalnych powodowanych przez reakcję fotochemiczną przebiegającą w krysztale ww. związku w warunkach atmosferycznych [1]. W ostatnim czasie przeprowadzono analogiczne badania w warunkach wysokiego ciśnienia 0.3 GPa i 1.0 GPa.

Wyznaczono wysokociśnieniowe struktury krystaliczne dla kilku różnych etapów fototransformacji wiodącej od monokryształu substratu do monokryształu produktu. Znajomość takich struktur pozwala poznać zachowanie się fotoreaktywnych cząsteczek w kryształach i zrozumieć przebieg zachodzących reakcji fotochemicznych oraz poznać wpływ ciśnienia na drogę i kinetykę reakcji.

Przeprowadzone badania ujawniły, że po pierwsze: wysokie ciśnienie nie utrudnia przebiegu reakcji fotodimeryzacji w krysztale badanego związku, po drugie: nie wpływa na odległości wewnątrzcząsteczkowe, kształt oraz orientację cząsteczek, ale powoduje spadek odległości międzycząsteczkowych oraz zmniejszenie objętości wolnych przestrzeni w krysztale i objętości komórki elementarnej. Ponadto stwierdzono, że wartości wszystkich wymienionych powyżej parametrów zmieniają się wraz z postępem fototransformacji w kierunku wartości obserwowanych w krysztale fotoindukowanych produktu. Przejawem zmian strukturalnych czystego sa obserwowane zmiany parametrów komórki elementarnej (Rys. 1). Warto podkreślić, iż w warunkach atmosferycznych do ok. 40% stopnia przereagowania obserwujemy wzrost objętości komórki elementarnej. Wysokie ciśnienie stopniowo redukuje ten poczatkowy wzrost.

B-66



Rys. 1. Zmiana parametrów i objętości komórki elementarnej kryształu wraz z procentową zawartością produktu w krysztale dla różnych wartości ciśnienia.

Literatura

[1] E. Trzop & I. Turowska-Tyrk, Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., 2008, 64, 375-382.

ZASTOSOWANIE METOD XRPD I DSC/TG W BADANIU PREPARATÓW MEDYCZNYCH NA PRZYKŁADZIE LEKU CLOBETASOL

Zoia Barsova¹, Małgorzata Dołowy³, Izabela Jendrzejewska¹, Ewa Pietrasik¹ i Paweł Zajdel²

¹ Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice
 ² Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów
 ³ Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Poniatowskiego 15, 40-055 Katowice

Dyfrakcja polikrystaliczna (XRPD – X-ray Powder Diffraction) ma zastosowanie w wielu dziedzinach nauki i techniki: mineralogii, inżynierii materiałowej, archeologii, kryminalistyce i medycynie sądowej. Metoda ta jest również stosowana w farmacji. Wykorzystując metodę XRPD można badać m.in. zmiany stopnia krystaliczności, badać przejścia fazowe czy ocenić oryginalność leku [1].

W przemyśle farmaceutycznym metoda DSC/TG (DSC - Differential Scanning Calorimetry, TG – Termograwimetria) stosowana jest do m.in. charakteryzowania substancji stosowanych jako składniki leków, określania ich czystości, kompatybilności i stabilności termicznej. Szczególnie istotne z punktu widzenia analizy jakości jest kontrolowanie własności wytwarzanych w czasie procesu produkcyjnego substancji leczniczych [2].

Do badań z zastosowaniem XRPD i DSC użyto leku Clobetasol (Sigma Aldrich).

Clobetasol (21 – Chloro – 9 – á – fluoro – 11 – â – hydroxy – 16 – â – methyl -17 - á – propanoyloxypregna -1,4 - diene - 3,20 - dione) krystalizuje w układzie jednoskośnym (SG P21, a = 10.441Å, b = 14.605Å, c = 7.680Å, β = 95.55°, PDF Card 00-056-1791).

Badania XRPD wykonano za pomocą dyfraktometru PW1050 z generatorem PW1729, natomiast pomiary DSC/TG wykonano przy użyciu Labsys Evo system, w atmosferze przepływającego powietrza z szybkością grzania 10° C/min.

Wyniki badań XRPD i DSC/TG przedstawiono na poniższych rysunkach i tabeli 1.



Rys.1. Wyniki badań XRPD i DSC/TG dla clobetasolu

B-67

Lp.	20 (°) ICDD	2Θ (°) eksperymentalne	d _{hkl} (Å) ICDD	d _{hkl} (Å) wyliczone
1.	11.5998	12.0607	7.6224	7.3318
2.	13.0497	13.0474	6.7786	7.7800
3.	13.6797	13.4703	6.4678	6.5679

Tabela 1. Obliczone dane strukturalne dla clobetasolu w porównaniu z danymi w bazie ICDD PDF-2

Wykonane badania wykazały dobrą zgodność danych dyfrakcyjnych otrzymanych eksperymentalnie w porównaniu do danych zawartych w bazie ICDD. Wyznaczona temperatura topnienia dla clobetasolu wynosi 236.44°C, obecność piku endotermicznego i sprzężonego z nim ubytku masy obserwowanego na krzywej TG świadczą o zachodzących zmianach takich jak dehydratacja, topnienie i przemiany krystaliczne.

Literatura

[1] G.A. Stevenson, *The Rigaku Journal*, **22**(1) 2005 2.

[2] L. C. Thomas, TA INSTRUMENTS, 2005, 1.

STRUKTURALNE, MAGNETYCZNE I TERMICZNE WŁAŚCIWOŚCI ZWIĄZKÓW SZEREGU CuCr_{2-x}Mn_xSe₄

Zoia Barsova¹, Tomasz Goryczka³, Izabela Jendrzejewska¹, Ewa Pietrasik¹ i Paweł Zajdel²

¹Instytut Chemii, Uniwersytet Śląski, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice ²Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów ³Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, ul. 75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów

Związek CuCr₂Se₄ jest spinelem normalnym, który krystalizuje w układzie regularnym. Wartość stałej sieciowej a zawarta jest w granicach 10,321-10,337Å. Różne wartości stałej sieciowej a związane są z różnym stopniem zdefektowania podsieci anionowej.

Związek CuCr₂Se₄ jest ferromagnetykiem ($T_C = 414,5 - 460$ K, $\theta = 452 - 465$ K [1-3]) i wykazuje właściwości półprzewodnikowe typu *p* [4]. Moment magnetyczny w stanie nasycenia μ_S teoretycznie powinien wynosić 6 μ_B /mol jednak wartości doświadczalne mieszczą się w zakresie od 4,5 - 4,94 μ_B .

Struktura spinelu o ogólnym wzorze AB_2X_4 (grupa przestrzenna Fd3m) zbudowana jest z jonów tlenowca (X = O, S, Se, Te) oraz jonów metalu A, zajmujących 1/8 pozycji tetraedrycznych i jonów metalu B, które zajmują ½ pozycji oktaedrycznych. Dzięki temu otrzymujemy dwie różne podsieci w sieci krystalicznej.

Obecność nieobsadzonych luk w podsieciach stwarza możliwość podstawienia jednego pierwiastka drugim w dużym zakresie stężeń. Dzięki temu właściwości fizykochemiczne CuCr₂Se₄ można modyfikować za pomocą domieszek wprowadzanych do jego sieci. Jako domieszkę wybrano jony manganu (Mn³⁺) ze względu wartości parametrów magnetycznych ($\mu_{eff} = 5.9 \mu_B$, $\mu_{sat} = 5 \mu_B$).

Związki polikrystaliczne CuCr_{2-x}Mn_xSe₄ (x= 0.05 – 0.2) otrzymano metodę ceramiczną spiekając stechiometryczne naważki selenków: CuSe, Mn₂Se₃ i Cr₂Se₃ w ampułach kwarcowych. Badania XRD wykonano za pomocą dyfraktometru PW1050, składy chemiczne określono metodą ICP-AES, a właściwości magnetyczne wyznaczono przy użyciu magnetometru nadprzewodzącego SQUID oraz silnych pól magnetycznych. Analiza termiczna została wykonana przy użyciu Labsys Evo system, w atmosferze przepływającego powietrza z szybkością grzania 10° C/min.

Parametry strukturalne wyznaczono metodą Rietvelda. Parametry sieciowe badanych związków rosną wraz ze wzrostem ilości jonów Mn³⁺ i spełniają prawo Vegarda.

Wzór chemiczny	R _p (%)	R _{wp} (%)	R _{exp} (%)	χ^2	Parametr sieciowy <i>a</i> (Å)	Parametr anionowy <i>u</i>
$CuCr_{1.95}Mn_{0.05}Se_4$	4.06	5.53	3.03	3.32	10.332(1)	0.257(8)
$CuCr_{1.90}Mn_{0.10}Se_4$	4.43	5.21	3.12	2.78	10.334(7)	0.258(7)
$CuCr_{1.85}Mn_{0.15}Se_4$	3.40	4.83	2.55	3.58	10.337(6)	0.257(9)
$CuCr_{1.80}Mn_{0.20}Se_4$	4.85	5.19	3.45	2.26	10.338(5)	0.258(9)

- [1] D. Rodic, B. Autic, R. Tellgren, H. Rundolf, J. Balnusa, J. Magn. Magn. Mater. 187 (1998) 88.
- [2] T. Kanomata, H.Ido, T. Koneko, J.Phys.Soc.Japan, 29 (1970) 332.
- [3] I. Okońska-Kozłowska, J. Kopyczok, H.D. Lutz, Th.Stingl, Acta Cryst. C49 (1993) 1448.

BADANIA ARTEFAKTÓW ARCHEOLOGICZNYCH METODĄ DYFRAKTOMETRII PROSZKOWEJ I SKANINGOWEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Michał Duda¹, Marcin Oszajca¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

¹Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków ²Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

Istotne zagadnienie współczesnej archeologii stanowi kwestia ustalania autentyczności i proweniencji artefaktów archeologicznych. O ile pochodzenie i autentyczność bardzo znanych i unikatowych znalezisk są na ogół dobrze udokumentowane, proweniencja wielu pomniejszych obiektów, znajdujących się często w kolekcjach prywatnych, jest niepewna lub zupełnie nieznana, a ich autentyczność niepotwierdzona. Sytuacja taka ma miejsce w szczególności w przypadkach, gdy artefakty będące przedmiotem wątpliwości zostały wydobyte poza zabezpieczonymi obszarami licencjonowanych prac wykopaliskowych [1], lub zostały sprzedane bez informacji o czasie i miejscu ich odnalezienia.

Wstępne badania polegające na powierzchownym oglądzie artefaktów przez specjalistę wspomagającego się jedynie zestawem soczewek powiększających często okazują się nierozstrzygające. Konieczne staje się wtedy zastosowanie bardziej zaawansowanych, fizykochemicznych technik analitycznych [2].

W ramach prezentowanego projektu przeprowadzono badania ośmiu grotów wykonanych z brązu. Pięć spośród nich zostało sklasyfikowanych przez historyka jako wyroby scytyjskie, wykonane w przedziale czasu VII – IV w. p.n.e., pochodzące prawdopodobnie z rejonów Morza Czarnego. Natomiast autentyczność pozostałych trzech obiektów stanowiła przedmiot wątpliwości. Celem przedsięwziętych badań było ustalenie autentyczności trzech grotów o wątpliwej oryginalności, oraz potwierdzenie autentyczności grotów uznawanych za oryginalne, jednocześnie nie doprowadzając do zniszczenia obiektów badań.

Jednym z głównych kryteriów autentyczności obiektów metalowych (w tym przypadku wykonanych z brązu) jest odpowiedni dla antycznych grotów skład chemiczny [1]. Znajomość składu pierwiastkowego oraz produktów korozji metalu pozwala ustalić rodzaj rud, które mogły zostać wykorzystane w procesie odlewniczym, a także, biorąc pod uwagę dane geologiczne, obszar pochodzenia tych rud [3,4]. Zarówno wytypowane w wyniku przeprowadzonych badań rudy metali jak i miejsce ich występowania muszą pozostawać w zgodzie z informacjami historycznymi na temat tego typu znalezisk archeologicznych, o ile artefakty te są autentyczne.

Analizę składu chemicznego badanych grotów przeprowadzono metodą dyfraktometrii proszkowej (XRPD; także analiza produktów korozji [5]) oraz z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowej wyposażonego w spektrometr rozpraszania energii (SEM-EDS) [5]. Pomiary SEM umożliwiły również sprawdzenie dystrybucji poszczególnych pierwiastków na powierzchni grotów oraz wykrycie pierwiastków śladowych (takich jak arsen i antymon), występujących w antycznym brązie przeważnie w małych ilościach, a niemożliwych do wykrycia metodą dyfraktometrii proszkowej. Charakterystyczna dla antycznego brązu jest

nierównomierna dystrybucja niektórych pierwiastków (głównie ołowiu i miedzi) i jej występowanie może stanowić kolejny dowód na autentyczność znalezisk [6]. Także topografia powierzchni stanowiła osobne kryterium w procesie autentyfikacji przeprowadzonym w ramach niniejszego studium (Rys. 1).



Rys. 1. Wybrane wyniki przeprowadzonych badań jednego z grotów o nieznanej autentyczności: a) fragment powierzchni grotu (SEM); b) dystrybucja pierwiastków na fragmencie powierzchni grotu (SEM-EDS); c) dystrybucja miedzi oraz d) dystrybucja ołowiu na analizowanej powierzchni; e) dyfraktogram z zaznaczonymi maksimami od dopasowanych faz; f) diagram prezentujący skład powierzchni grotu (obecne są głównie produkty korozji)

- [1] B. Constantinescu, D. Cristea-Stan, G. Talmatchi, D. Ceccato, AIP Conf. Proc. 1722, 140005 (2016).
- [2] M. Mödlinger, B. Sabatini, J. Arch. Sci.: Reports 16 (2017) 248-257.
- [3] E. Chernykh, *Ancient metallurgy in USSR*, Cambridge, 1992:
- [4] N.H. Gale, Z.Stos-Gale, *Bronze Age Copper Sources in the Mediterranean*, Science 216(4541), 11-19, (1982).
- [5] P. Schmid, K. Uran, F. Macherey, M. Ebert, H.-J. Ullrich, D. Sommer, F. Friedel, Anal. Bioanal. Chem. (2009) 393:1863–1870.
- [6] D. Cristea-Stan, B. Constantinescu, D. Ceccato, Rom. J. Phys., Vol. 60, Nos. 3-4, p. 452-465, Bucharest, 2015.

PODSTAWOWE OPERACJE SYMETRII W MUZYCE DWUDZIESTOWIECZNEJ NA PRZYKŁADZIE TWÓRCZOŚCI ARNOLDA SCHÖNBERGA I WITOLDA LUTOSŁAWSKIEGO

Klaudia Nowakowska¹, Michał Duda¹, Wiesław Łasocha^{1,2}

¹Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, ul. Gronostajowa 2, 30-387 Kraków ²Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN, ul. Niezapominajek 8, 30-239 Kraków

W ramach niniejszego studium przeprowadzono analizę symetrii fragmentu rękopisu pierwszego z "Dwóch utworów na fortepian" z op. 33 Arnolda Schönberga, oraz początkowej części "Muzyki Żałobnej" Witolda Lutosławskiego.

Pomimo braku formalnego wykształcenia, Schönberg odegrał istotną rolę w historii dwudziestowiecznej muzyki będąc twórcą dodekafonii [1]. Technika ta przejęta została przez innych kompozytorów należących do Drugiej Szkoły Wiedeńskiej. Dodekafoniści postanowili zerwać z systemem Dur-moll preferującym niektóre dźwięki skali na rzecz nowych reguł nadających wszystkim dźwiękom taką samą wagę.

Zgodnie z regułami sformułowanymi przez dodekafonistów, podstawowa myśl muzyczna utworu powinna składać się z wszystkich dźwięków skali dwunastotonowej. Rozwój kompozycji polega na opracowywaniu przygotowanego szeregu dwunastu dźwięków i opiera się na czterech podstawowych operacjach, które można określić mianem operacji symetrii. Te operacje to: inwersja, rak, oraz połączenie tych dwóch (Rys. 1). Zasady określone przez dodekafonistów miały także wpływ na najwybitniejszych kompozytorów polskich XX wieku, w tym Witolda Lutosławskiego [2].

Podczas gdy rak serii dodekafonicznej może być łatwo rozpoznany, gdyż na pięciolinii uzyskuje się zwykle obraz zwierciadlany danego szeregu dźwiękowego w sensie geometrycznym, stwierdzenie występowania inwersji lub jej konstrukcja zazwyczaj wymaga analizy interwałów melodycznych między kolejnymi dźwiękami. Teoria muzyki jasno określa zasady nomenklatury interwałów, ale ponieważ są one dość złożone, w ramach prezentowanej pracy przyjęto autorski sposób określania dystansu między dźwiękami na podstawie liczby półtonów zawartych między sąsiadującymi dźwiękami z uwzględnieniem kierunku interwałów. Analizę symetrii w badanych fragmentach utworów Schönberga i Lutosławskiego przeprowadzono w oparciu o przygotowane schematy ilustrujące zależności interwałowe w tych fragmentach muzycznych, pozwalające lepiej unaocznić symetrię utworu, często trudno widoczną w samym zapisie partyturowym.

Analiza symetrii fragmentu kompozycji Schönberga pozwoliła na wgląd w warsztat kompozytorski twórcy dodekafonii. Z kolei dwudziestoczterodźwiękowa seria "Muzyki Żałobnej" Lutosławskiego jest przykładem tego, jak zestaw reguł opierających się na symetrii pozwala zorganizować materiał dźwiękowy kompozycji. W przypadku utworu Lutosławskiego jest to między innymi naprzemienne stosowanie interwałów o określonych wartościach i interwałów na zmianę wznoszących i opadających, oraz stosowanie techniki imitacyjnej polegającej na translacji segmentów-motywów dźwiękowych z których zbudowana jest seria. Przeprowadzona analiza symetrii w muzyce stanowi rozszerzenie badań symetrii ornamentów i deseni prezentowanych w ramach 58 i 59 Konwersatorium Krystalograficznego [3,4].



Rys. 1. Podstawowe przekształcenia serii dźwiękowej w dodekafonii: a) przykładowy szereg wyjściowy g^1, d^2, h^1, e^1, a^1 , który mógłby być początkiem serii dodekafonicznej; b) szereg po inwersji; c) rak szeregu wyjściowego; d) rak inwersji szeregu wyjściowego

- [1] Chylińska, T., Haraschin, S., Jabłoński, M., *Przewodnik po Muzyce Koncertowej*, część II, Polskie Wydawnictwo Muzyczne S.A., Kraków (2004).
- [2] Gwizdalanka, G., Meyer, K., *Lutosławski Droga do dojrzałości*, Polskie Wydawnictwo Muzyczne S.A., Kraków (2005).
- [3] M. Duda, A. Rafalska-Łasocha, W. Łasocha, 58 Konwersatorium Krystalograficzne Książka Konferencyjna, R-11, Wrocław (2016).
- [4] M. Duda, A. Rafalska-Łasocha, W. Łasocha, 59 Konwersatorium Krystalograficzne Książka Konferencyjna, B-81, Wrocław (2017).

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF Tl₂Mn₂(MoO₄)₃

Imen Jendoubi,^a Anna Gągor,^b Aneta Ciupa,^b Maciej Ptak^b and Mohamed Faouzi Zid^a

^aUniversity of Tunis-El Manar, Faculty of Science of Tunis, Tunis, Tunisia ^bInstitute of Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wroclaw, Poland

The Tl₂Mn₂(MoO₄)₃ compound has been prepared by the solid-state reaction method and characterized by X-ray powder diffraction method. This compound crystallizes in the cubic system with $P2_13$ space group with the disordered Tl⁺ ions. The structure becomes ordered at about 389 K. The vibrational study by means of Raman and FT-IR spectroscopies have confirmed the existence of MoO₄²⁻ functional group. The temperature-dependent Raman experiments have confirmed the occurrence of phase transition associated to the ordering of Tl⁺ ions. Optical properties have been studied at room temperature using UV–visible spectroscopy in the spectral range of 200–800 nm. The Kubelka–Munk function has been used to determine the optical gap energy of the synthesized Tl₂Mn₂(MoO₄)₃ compound.

BADANIE WYSOKO-ENTROPOWEGO STOPU NITITaCoCu

Karsten Glowka, Maciej Zubko, Paweł Świec, Krystian Prusik, Danuta Stróż

Instytut Nauki o Materiałach, ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów

Stopy wysoko-entropowe (ang. High Entropy Alloys - HEAs) ciesza się ostatnio rosnącym zainteresowaniem. Definicje HEA opierają się o dwa aspekty: skład chemiczny oraz entropię konfiguracyjną. W oparciu o skład chemiczny stopy wysokoentropowe to materiały złożone z co najmniej pięciu pierwiastków gdzie stężenie atomowe powinno mieścić się w zakresie 5 - 35%. Druga definicja opiera się o równanie entropii konfiguracyjnej:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^{N} X_i ln\left(X_i\right)$$

gdzie: R – stała gazowa, X_i – ułamek molowy, N – liczba składników

Stopy HEAs definiowane są jako materiały o entropii konfiguracyjnej w stanie losowym $\Delta S_{conf} \ge 1.5 \cdot R$ bez względu na to czy materiał jest jedno- czy wielofazowy [1].

Zastosowanie stopów wysoko-entropowych jest bardzo szerokie, ponieważ ich zróżnicowany skład chemiczny pozwala kontrolować szereg właściwości. Szczególnie interesujące są właściwości mechaniczne, a także odporność na zużycie stopów HEAs, (ponieważ przy stosunkowo niewielkiej gestości mogą one osiągać wysokie wartości, np. Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-B) [2]. Stopy te używane są m. in. jako materiały ogniotrwałe (np. W-Nb-Mo-Ta-V) [3].

Wybrane stopy HEA mogą także wykazywać efekty pamięci kształtu. Przemiany charakterystyczne odpowiedzialne za te efekty przebiegają w wysokich temperaturach, dlatego materiały te określane są mianem HTSMAs (ang. High-Temperature Shape Memory Alloys - HTSMAs). Przykładem takich materiałów moga być stopy Ti-Zr-Hf-Co-Ni-Cu, dla których możliwa jest modyfikacja temperatur charakterystycznych w zależności od składu chemicznego [4].

Na bazie przedstawionych powyżej materiałów wytworzono, przy pomocy topienia łukowego, stop wysoko-entropowy: Ni₃₅Ti₃₅Ta₁₀Co₁₀Cu₁₀. Analiza fazowa przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) wykazała obecność trzech faz, co zostało potwierdzone przez mikroskopię skaningową (SEM) na podstawie obrazów w kontraście elektronów wtórnych i metody dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD). Skład chemiczny każdej z faz wyznaczono za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS).

- [1] M. C. Gao, C. S. Carney, N. Doğan, P. D. Jablonski, J. A. Hawk, and D. E. Alman, "Design of Refractory High-Entropy Alloys," Jom, vol. 67, no. 11, pp. 2653–2669, 2015.
- [2] B. S. Murty, J. W. Yeh, and S. Ranganathan, "High Entropy Alloys,", Elsevier, 2014.
 [3] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, "Refractory high-entropy alloys," Intermetallics, vol. 18, no. 9, pp. 1758–1765, 2010.
- [4] G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Y. N. Koval, and P. A. Verhovlyuk, "Directions for High-Temperature Shape Memory Alloys' Improvement: Straight Way to High-Entropy Materials?," Shape Mem. Superelasticity, vol. 1, no. 4, pp. 400–407, 2015.

ANALIZA AMORFICZNYCH OBSZARÓW W STOPIE NITI PODDANEMU INTENSYWNEJ OBRÓBCE PLASTYCZNEJ W STANIE MARTENZYTYCZNYM

P. Świec, M. Zubko, D. Stróż, Z. Lekston

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski w Katowicach, ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

Nanostrukturalne stopy NiTi zyskały w ostatnim czasie dużą popularność ze względu na ich wysokie właściwości mechaniczne, a także zwiększone efekty supersprężystości i pamięci kształtu [1]. Te unikalne właściwości są wynikiem odwracalnej, termosprężystej przemiany martenzytycznej zachodzącej w tych materiałach. W nanostrukturalnych stopach NiTi owa przemiana może zachodzić jedno- bądź dwuetapowo [2]. Związane jest to z dużymi naprężeniami co także powoduje zajście przemiany z udziałem romboedrycznej fazy przejściowej [3, 4].

W tej pracy zostana zaprezentowane badania stopu NiTi poddanemu walcowaniu na zimno w stanie martenzytycznym do deformacji o stopniu 35%. Następnie materiał został poddany wyżarzaniu w temperaturze 450 °C / 15 minut. Po takich zabiegach otrzymany stop posiadał niejednorodną strukturę zawierające amorficzne rejony układające się w kształt kanałów. Otaczające je obszary zawierały ziarna wydłużone w jednym kierunku, które zostały zidentyfikowane jako mieszanina faz B2 oraz R. Ze względu na zbyt małą rozdzielczość standardowej techniki wyznaczania mapy orientacji krystalograficznej (metoda dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych -EBSD), wykorzystano nowa metoda mapowania orientacji krystalograficznej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym z wykorzystaniem precesji wiązki elektronowej. Metoda ta polega na skanowaniu wiązką elektronów (o średnicy np. 5 nm) obszaru badań punkt po punkcie i rejestrowaniu obrazów dyfrakcyjnych. Wykorzystanie precesji wiązki elektronowej poprawia jakość rejestrowanych obrazów dzięki redukcji efektów dynamicznych, przez co ułatwia późniejsze porównywanie do wysymulowanych obrazów dyfrakcyjnych [5]. Analiza orientacji ziaren znajdujących się w pobliżu amorficznych obszarów pozwoliła na postawienie hipotezy związanej z ich powstawaniem [6].

Bibliografia

- [1] A.. Sergueeva, C. Song, R.. Valiev, A.. Mukherjee, Mater. Sci. Eng. A. 339 (2003) 159–165.
- [2] P. Świec, M. Zubko, Z. Lekston, D. Stróż, Acta Phys. Pol. A. 130 (2016) 1081–1084.
- [3] D. Stroz, D. Chrobak, Mater. Trans. 52 (2011) 358–363.
- [4] H. Morawiec, J. Ilczuk, D. Stróz, T. Goryczka, D. Chrobak, J. Phys. IV Fr. 7 (1997) C5-155-C5-159.
- [5] A.S. Eggeman, P.A. Midgley, Elsevier Inc., 2012.
- [6] P. Świec, M. Zubko, D. Stróż, Z. Lekston, Int. J. Mater. Res. 109 (2018) 1 6

NOWY MODEL UJEMNEJ ŚCIŚLIWOŚCI OBJĘTOŚCIOWEJ

Paweł E. Tomaszewski

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Polska Akademia Nauk, P. Nr 1410, 50-950 Wrocław 2

Badanie ciśnieniowych właściwości nanokryształów może zaskoczyć występowaniem *ujemnej ściśliwości objętościowej*, czyli wzrostem objętości pod działaniem ciśnienia (patrz rys. poniżej - dane dla CeO₂ z pracy [1]). Jest kilka podobnych przykładów [1-4], z którymi trudno sobie poradzić. Próby wyjaśnienia tego nieoczekiwanego zjawiska,



sprzecznego ze zdrowym rozsądkiem, bazują na przyjęciu modelu "rdzeń-płaszcz" dla ziaren nanokrystalicznych.

Uważam, że popełniono tu podstawowy błąd, zakładając, że cała próbka proszkowa zachowuje się tak samo, jak jakiś "uśredniony" krystalit. Przede wszystkim zapomina się o tym, że w próbce mamy pewien <u>rozkład</u> wielkości krystalitów. Jeśli w danym związku występuje strukturalna przemiana fazowa w określonym

ciśnieniu, to należy przyjąć, że ciśnienie przemiany jest różne dla ziaren o różnej wielkości. Dodatkowo, większe ziarna mogą dzielić się na domeny, czyli stają się mniejszymi krystalitami.

Dyfrakcja w takiej próbce zachodzi więc w różnych krystalitach inaczej. Popatrzmy na poniższy rysunek wybranego refleksu braggowskiego (czarne kwadraty).



Część próbki o dużych ziarnach przechodzi przez przemianę fazową (i ewentualnie dzieli się na małe domeny) i intensywność refleksu braggowskiego zmienia Część się. intensywności odpowiadająca nowej fazie (zielone diamenciki) przechodzi do typowych dla nowej fazy o refleksów mniejszej objętości komórki elementarnej (poczatkowo trudno zaobserwować słabe refleksy od nowej fazy wysokociśnieniowej). intensywność odpowiadająca Pozostaje "starej" fazie (czerwone kwadraty na

rysunku) ale maksimum przesuwa się w stronę mniejszych kątów 20. Oczywiście, oznacza to zwiększenie komórki elementarnej, choć tylko pozorne, zaznaczone na pierwszym rysunku czerwoną linią. Model "rdzeń-płaszcz" jest tu niepotrzebny :-). Szkoda tylko, że tego wyniku nie można opublikować!

- [1] Wang Qiming, He Duanwei i in. Scientific Reports 4: 444, 1 (2014) [CeO₂].
- [2] Shota Tateno, N. Kishii i in. J. Phys.: Conf. Series 950, 042030 (2017) [CeAl2].
- [3] Zepeng Li, Lin Wang i in. Phys. Status Solidi B 248, 1149 (2011) [CdSe/ZnS].
- [4] K.A. Irshad, D. Sanjay Kumar i in. J. Nucl. Mater. 498, 221 (2018) [ThO₂-PrO₂].

BADANIA STRUKTURALNE PRZEJŚĆ SPINOWYCH WYWOŁANYCH TEMPERATURĄ LUB NAŚWIETLANIEM ŚWIATŁEM LASERA W KOMPLEKSACH [Fe(ebtz)₂(RCN)₂](BF₄)₂

<u>Joachim Kusz</u>¹, Marcin Kaźmierczak², Maria Książek¹, Miłosz Siczek², Robert Bronisz², Aleksandra Tołoczko², Marek Weselski²

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

W kompleksach żelaza(II) przejście spinowe HS⇔LS jest związane ze skróceniem odległości Fe-ligand o około 0.2 Å oraz ze zmianą właściwości magnetycznych, optycznych oraz strukturalnych.¹ Zachodząca zmiana strukturalna staje się początkiem zaburzenia wpływającego na sąsiednie cząsteczki a jednocześnie rozprzestrzeniającego się poprzez oddziaływania międzycząsteczkowe na całą sieć krystaliczną. Może to doprowadzić do pojawienia się efektów kooperatywnych, w wyniku których przejście spinowe może wystąpić w wąskim zakresie temperatur.

1,2-di(tetrazol-2-yl)etan (ebtz) tworzy z nadchloranem żelazem(II) jednowymiarowy (1D) polimer koordynacyjny [Fe(ebtz)₂(C₂H₅CN)₂](ClO₄)₂ wykazujący gwałtowne przejście spinowe oraz towarzyszącą mu pętlę histerezy $(T_{1/2}\downarrow \approx 112K, T_{1/2}\uparrow \approx 141K)$ ² Cechą charakterystyczną tego kompleksu jest niezwykła orientacja aksjalnie skoordynowanych cząsteczek propionitrylu albowiem kąt Fe-N-C(nitryl) przyjmuje w 250K wartość 149.1(3)°. Co ciekawe, przejście HS⇔LS jest zwiazane z reorientacja czasteczki nitrylu i w stanie LS kat Fe-N-C(nitryl) wzrasta do wartości 162.9(2)°. Aby wyjaśnić mechanizm powyższego przejścia spinowego, przeprowadzono systematyczne badania rodziny kompleksów [Fe(ebtz)₂(RCN)₂](BF₄)₂ (R = -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₅, -C₃H₇, -CH₂Cl) różniacych się skoordynowanymi cząsteczkami nitryli. Wykazano, że otrzymane kompleksy krystalizują jako 1D polimery koordynacyjne, w których dwie cząsteczki ebtz łączą sąsiadujące jony Fe(II), a pozycje aksjalne w oktaedrze koordynacyjnym są zajmowane przez nitryle. W kompleksach zawierających skoordynowane czasteczki butyro-, allilo- lub chloroacetonitrylu przejście spinowe HS⇔LS jest związane ze skróceniem odległości Fe-N o około 0.2Å, jednak wartości kątów Fe-N-C(nitryl) są bardzo podobne w obydwóch stanach spinowych. W układzie zawierającym skoordynowany acetonitryl różnica staje sie bardziej widoczna. W stanie HS kat Fe-N-C(acetonitryl) przyjmuje wartość 167.4(2)° (230K), który wzrasta do wartości 171.6(2)° (120K) w stanie LS. Pochodna propionitrylowa [Fe(ebtz)₂(RCN)₂](BF₄)₂ podczas chłodzenia pozostaje w stanie HS aż do temperatury 80 K. Dlatego w celu określenia struktury krystalicznej i ustalenia wartości kąta Fe-N-C(nitryl) wymuszono przełączanie HS→LS w 15K metodą naświetlania światłem lasera (808nm). Wykazano, że podobnie jak w [Fe(ebtz)₂(C₂H₅CN)₂](ClO₄)₂ przejście do stanu LS w analogu tetrafluoroboranowym jest związane z reorientacją czasteczki propionitrylu. Szczegółowe wyniki badań rentgenowskich monokryształów kompleksów [Fe(ebtz)₂(RCN)₂](BF₄)₂ (R = -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₅, -C₃H₇, -CH₂Cl) w stanach HS oraz LS, otrzymane przez zmiane temperatury lub jako efekt naświetlania światłem lasera, zostaną przedstawione na posterze.

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

[1] M. A. Halcrow, Spin-Crossover Materials: Properties and Applications, Wiley (2013).

[2] A. Białońska, R. Bronisz, Inorg. Chem. (2012). 51, 12630 - 12637.

STRUKTURA STOPÓW Ni-Co-Mn-In OTRZYMYANYCH METODĄ MECHANICZNEGO STOPOWANIA

Edyta Matyja, Krystian Prusik, Maciej Zubko i Grzegorz Dercz

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

W obecnym czasie stopy z magnetyczną pamięcią kształtu budzą duże zainteresowanie badaczy, z uwagi na możliwość skutecznej zmiany energii magnetycznej w mechaniczną lub/i odwrotnie. Znaczące odkształcenia (rzędu 10%) indukowane polem magnetycznym, a także wysoka częstotliwość pracy czynią te materiały obiecującymi do zastosowań na aktuatory magnetyczno-mechaniczne [1-2] W stopach Ni-Mn-X (Ga, In, Sn, Sb) obserwowany jest również znaczny efekt magnetokaloryczny, co sprawia, że materiały te mogą być również przeznaczone do zastosowań w chłodziarkach magnetycznych [3].

Do uzyskania odpowiednich właściwości mechanicznych oraz magnetycznych istotny jest dobór odpowiedniej techniki otrzymywania tych materiałów. Wadą stopów Ni-Co-Mn-In otrzymywanych konwencjonalnymi metodami (np. poprzez odlewanie) jest ich kruchość, związana m.in. z gruboziarnistą mikrostrukturą tych materiałów. Powszechnie uznaje się, że metalurgia proszków pozwala na dobrą kontrolę wielkości ziarna oraz jednorodności składu chemicznego. Jedną z odmian metalurgii proszków jest metoda mechanicznego stopowania (mechanicznej syntezy), która umożliwia otrzymanie proszku o założonym składzie chemicznym, w wyniku syntezy proszków wyjściowych. Polega na powtarzających się w stanie stałym procesach rozdrabniania i spajania proszków wyjściowych [4].

Celem badań było określenie wpływu czasu mielenia oraz obróbki cieplnej na strukturę stopu Ni_{45,5}Co_{4,5}Mn_{36,6}In_{13,4}. Strukturę faz określono metodą rentgenowskiej analizy fazowej (XRD) oraz dyfrakcji elektronów wstecznie rozproszonych (EBSD) w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM). Badania wykazały, że znacząca zmiana w strukturze stopu następuje po 30 godzinach mielenia. Natomiast zastosowanie obróbki cieplnej prowadzi do występowania dwufazowej mikrostruktury, składającej się z osnowy fazy macierzystej L2₁ oraz wydzieleń fazy γ . Rozkład fazy γ na granicach oraz wewnątrz ziaren osnowy spowodował utworzenie się tzw. "subziaren" osnowy o średniej wielkości ok. 60-70 µm. Dla porównania, w stopie otrzymanym poprzez topienie łukowe obserwowano mikrostrukturę gruboziarnistą o średniej wielkości ziarna ok. 1 mm.

- [1] K. Ulakko et. al., Mater. J. Mater. Engin. Perform. 5 (1996), 405-409.
- [2] R. Kainuma, Y. Imano, W. Ito, Y. Sutou, Nature 439 (2006), 957-960.
- [3] Z. D. Han, D. H. Wang, C. L. Zhang, S. L. Tang, B. X. Gu, and Y. W. Du, Appl. Phys. Lett. 89 (2006), 182507
- [4] C. Suryanarayana, Prog. Mater Sci. 46, Iss. 1-2, (2001), 1-184

WPŁYW PODSTAWIENIA CHROMEM NA STRUKTURĘ KRYSTALICZNĄ I WŁASNOŚCI FIZYCZNE WOLNO CHŁODZONYCH STOPÓW NiMn_{1-x}Cr_xGe

<u>T. Jaworska-Gołab</u>^{1,*}, A. Deptuch¹, Yu. Tyvanchuk², M. Marzec¹, S. Baran¹, R. Duraj³, W. Bażela³, B. Penc¹, A. Hoser⁴, A. Sivachenko⁵, V. Valkov⁵, V. Dyakonov⁶, H. Szymczak⁶, A. Szytuła¹

 ¹Instytut Fizyki im. M. Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, Polska
 ²Analytical Chemistry Department, Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, Ukraine
 ³Instytut Fizyki, Politechnika Krakowska, Kraków, Polska
 ⁴Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH, Berlin, Niemcy
 ⁵Galkin Donetsk Physico-Technical Institute, Donetsk, Ukraine
 ⁶Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk, Warszawa, Polska
 *teresa.jaworska-golab@uj.edu.pl

Własności strukturalne wolno chłodzonych objętościowych próbek polikrystalicznych stopów NiMn1-xCrxGe (x= 0.04, 0.11, 0.18, 0.25) badane były metodą dyfrakcji rentgenowskiej w rotującej poziomej kapilarze (dyfraktometr Empyrean 2, PANalytical, lampa z anodą Cu, zwierciadło paraboliczne; przystawka temperaturowa Cryostream 700 Plus, Oxford Cryosystems) w temperaturach od ciekłego azotu do 480 K. Wykonane zostały również pomiary metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (300-480 K; kalorymetr Perkin Elmer Pyris 1 DSC), pomiary metodą dyfrakcji neutronów (1.6-400 K), pomiary podatności magnetycznej i namagnesowania (2-400 K, do 90kOe; platforma PPMS, Quantum Design) oraz pomiary podatności magnetycznej pod ciśnieniem do 13.5 kbar (80-400 K). W niskich temperaturach stopy NiMn1-xCrxGe krystalizują w strukturze rombowej typu TiNiSi (grupa przestrzenna P *nma*), a w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej następuje przejście strukturalne do fazy o strukturze heksagonalnej typu Ni2In (grupa przestrzenna P *63/mmc*). Własności fizyczne silnie zależą od preparatyki. [1,2]

- [1] A. Szytuła, S. Baran, T. Jaworska-Gołąb, M. Marzec, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, B. Penc, A. Hoser, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, H. Szymczak, *Influence of Cr doping on magnetocaloric effect and physical properties of slowly cooled NiMn1-xCrxGe*, Journal of Alloys and Compounds 726 (2017) 978-988, DOI:10.1016/j.jallcom.2017.08.044.
- [2] R. Duraj, A. Szytuła, T. Jaworska-Gołąb, A. Deptuch, Yu. Tyvanchuk, A. Sivachenko, V. Val'kov, V. Dyakonov, *Pressure effect on magnetic phase transitions in slowly cooled NiMn1-xCrxGe*, Journal of Alloys and Compounds 741 (2018) 449-453; DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.064.

DEFEKTY STRUKTURY DENDRYTYCZNEJ MONOKRYSTALINCZNYCH ODLEWÓW ZAMKA ŁOPATKI SILNIKÓW LOTNICZYCH

<u>B. Terlecki¹</u>, W. Bogdanowicz¹

¹Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Nauki o Materiałach, ul.75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów

Monokrystaliczne nadstopy niklu charakteryzuje doskonała odporność na agresywne środowisko korozyjne oraz pełzanie. Dodatkowo ich główną cechą jest stabilność strukturalna materiału w temperaturach zbliżonych do temperatury rozpoczęcia topnienia. Przez wzgląd na omawiane właściwości stopy te znalazły zastosowanie przy produkcji odlewów łopatek turbin silników lotniczych. Głównym czynnikiem wpływającym na wyżej wymienione właściwości jest unikalna struktura materiału uzyskiwana w procesie technologicznym monokrystalizacji kierunkowej metodą Brigmana.

Komercyjnie stosowane w lotnictwie cywilnym nadstopy CMSX-6 posłużyły do wytworzenia monokrystalicznego odlewu łopatki w omawianym procesie technologicznym. Materiały te posiadają uporządkowaną strukturę dendrytyczną, w której ramiona dendrytów są równoległe do kierunku [001]. Jednak złożony kształt monokrystalicznego odlewu łopatki powoduje różnego rodzaju zaburzenia układu dendrytów oraz ich orientacji krystalograficznej. W wyniku tego w odlewie mogą tworzyć się zdezorientowane bloki struktury, granice niskiego kąta, nawet występowania nowego ziarna. Obecność takich zaburzeń powoduję niejednorodność właściwości w obrębie odlewu, co skutkuje skróceniem czasu pracy łopatki lub nawet całkowitym uszkodzeniem.

Element połączenia pióra łopatki z kołem zębatym pierścienia sprężarki, tzw. zamek, należy do najbardziej narażonych na korozje fragmentów konstrukcji łopatki. Z tego względu doskonałość strukturalna dendrytów w obrębie zamka ma bezpośredni wpływ na wytrzymałość komponentu. Analiza przekrojów zamka łopatki ma na celu obserwacje występowania, charakterystykę jego struktury dendrytycznej.

Badania doskonałości strukturalnej metodami topografii rentgenowskiej, oraz metodą Laue pozwalają określić rozkład zaburzeń strukturalnych oraz orientacji fragmentów zamka. Metody elektronowej mikroskopii skaningowej pozwoliły na dokładną charakterystykę struktury dendrytycznej odlewu.

- [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] Roger C. Reed, Cambridge University Press "The superalloys Fundamentals and applications", 2006.
- [3] 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.
- [4] A. Onyszko, K. Kubiak; Archives of metallurgy and materials" "Metoda wytwarzania monokrystalicznych łopatek turbin z nadstopów niklu", Volume 54 2009.
- [5] Józef Żmija "Otrzymywanie monokryształów", Państwowe wydawnictwo Naukowe 1998.

DEFEKTY STRUKTURY W OBSZARZE KRYTYCZNYM ZAMEK-PIÓRO MONOKRYSTALICZNYCH ŁOPATEK TURBIN

Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz

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

Elementy konstrukcyjne turbin gazowych, w szczególności łopatki sekcji wysokociśnieniowej, pracują w agresywnym środowisku chemicznym i narażone są na duże obciażenia termiczne oraz mechaniczne o skomplikowanym charakterze, co warunkuje stawiane im wymagania wytrzymałościowe. Obecnie łopatki produkowane są najczęściej w postaci monokrystalicznych odlewów wykonanych z nadstopów niklu, z wykorzystaniem techniki kierunkowej krystalizacji metoda Bridgmana. Wymagane właściwości wytrzymałościowe uzyskuje się pod warunkiem zachowania m.in. zadanej orientacji krystalograficznej oraz niskiego stopnia zdefektowania struktury, co bezpośrednio powiązane jest z parametrami technologicznymi procesu kierunkowej krystalizacji oraz kształtem zewnętrznym łopatki i geometrią kanałów chłodzących. Ze względu na specyficzną strukturę nadstopów oraz 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 w stanie as-cast, szczególnie w obszarach krytycznych skokowej zmiany geometrii łopatek, na przykład w obszarze połączenia zamka i pióra, co zostało obrane za cel niniejszych badań.

Oceny stopnia zdefektowania rdzeniowanych łopatek wytworzonych z nadstopu CMSX-4 dokonano na podstawie badań przeprowadzonych metodami rentgenowskiej topografii dyfrakcyjnej, Lauego i Ω-skan poprzez mapowanie kąta odchylenia kierunku [001] od osi łopatki, a także na podstawie obserwacji struktury dendrytycznej metodą SEM (BSE). Metoda dyfrakcyjnej topografii rentgenowskiej posłużyła do analizy obecności granic niskokątowych i bloków krystalicznych, powstających podczas wzrostu kryształu. Badano rozmieszczenie defektów oraz wpływ geometrii łopatki na ich tworzenie.

Zidentyfikowane defekty najczęściej występują w okolicy kanałów chłodzących i skokowej zmiany geometrii łopatek, szczególnie w większej odległości od przedłużenia selektora oraz w obszarach cienkościennych, gdzie wpływ formy odlewniczej na proces wzrostu jest większy. Kanały chłodzące blokują wzrost ramion dendrytów w kierunkach poprzecznych, co prowadzi do zaburzeń struktury dendrytycznej i powstawania granic niskokątowych. Otrzymane wyniki [1,2] sugerują kierunek zmian, które wpłyną na ograniczenie powstawania defektów wzrostowych w procesie otrzymywania łopatek turbin, co może pośrednio przełożyć się na podwyższenie temperatury pracy czy wydłużenie czasu ich eksploatacji.

Literatura

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

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

OKREŚLENIE STRUKTURY KRYSTALICZNEJ POLIMORFICZNEJ FORMY XONOTLITU METODĄ PRECESJI WIĄZKI ELEKTRONOWEJ

Zubko Maciej, Karolina Dudek

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski, 75 Pułku Piechoty Ia, Chorzów Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Oddział Materiałów Ogniotrwałych, Toszecka 99, Gliwice e-mail: maciej.zubko@us.edu.pl

Brak możliwości otrzymania dobrej jakości monokryształów o rozmiarach przynajmniej kilkudziesięciu mikrometrów zwykle uniemożliwia zastosowanie metody dyfrakcji rentgenowskiej w celu określenia struktury krystalicznej nieznanych materiałów. Dyfrakcja elektronów w takich przypadkach ma szereg zalet m.in. może być wykorzystywana do badania obiektów o nanometrycznych rozmiarach, elektronogramy maja charakter monokrystaliczny. Ponadto. a rejestrowane 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. Metoda precesji wiązki elektronowej (Precession Electron Diffraction - PED) jest nową techniką badawczą pozwalającą na określenie struktury krystalicznej nanoobiektów [1]. Elektronogramy uzyskane przv wykorzystaniu metody PED zawierają więcej refleksów braggowskich niż obrazy zebrane bez precesji wiązki techniką SAED (Selected Area Electron Diffraction). Dane uzyskiwane metoda PED sa bardziej kompletne, a z uwagi na znaczna redukcje efektów dynamicznych, natężenia refleksów braggowskich mogą być opisywane zgodnie z kinematyczna teoria dyfrakcji [2].

Xonotlit (Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂) jest ultralekkim, przyjaznym dla środowiska materiałem termoizolacyjnym o potencjalnym zastosowaniu w energetyce, petrochemii, metalurgii i przemyśle materiałów budowlanych [1, 2]. Osady xonotlitu w płaszczu Ziemi są niewielkie i znajdują się tylko w kilku rejonach, dlatego synteza tego materiału jest ważna ze względu na jego potencjalne zastosowanie. Głównym celem pracy było wytworzenie krystalicznego xonotlitu z tanich i szeroko dostępnych surowców takich jak wapno gaszone i kruszywo kwarcowe, oraz określenie struktury krystalicznej otrzymanego materiału. Polikrystaliczny xonotlit o strukturze włóknistej został wytworzony metodą autoklawizacji w 10-godzinnej syntezie pod ciśnieniem 3 MPa w atmosferze argonu. Do analizy struktury wykorzystano metodę dyfrakcji rentgenowskiej na próbce proszkowej (XRPD) oraz transmisyjną mikroskopię elektronowej (TEM) z metodą precesji wiązki. Przeprowadzone badania pozwoliły *abinitio* określić strukturę krystaliczną otrzymanego materiału. Wyprodukowany xonotlit krystalizuje w polimorficznej formie typu Ma2b2c w grupie przestrzennej C2/c. Ponadto na elektronogramach zaobserwowano rozproszenie dyfuzyjne w postaci smug.

- [1] R. Vincent, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy*, **53** (1994) 271.
- [2] P. Oleynikov, S. Hovmoller, X. D. Zou, Ultramicroscopy, 107 (2007) 523.
- [3] Z. Qiju, W. Wang, British Ceramic Transaction, 99 (2000) 187-190.

METODY IDENTYFIKACJI DEFEKTÓW W MONOKRYSTALICZNYCH NADSTOPACH NIKLU

Robert Paszkowski, Jacek Krawczyk, Włodzimierz Bogdanowicz

Uniwersytet Śląski w Katowicach, Instytut Nauki o Materiałach (Zakład Krystalografii) ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów * e-mail: <u>robert.paszkowski@us.edu.pl</u>

Nadstopy niklu charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi w wysokiej temperaturze, a także wysoką odpornością na zużycie w agresywnym środowisku [1]. Dzięki tym właściwościom materiały te znalazły zastosowanie w przemyśle lotniczym oraz energetycznym, m.in. w produkcji łopatek silników i turbin gazowych.

Materiałem użytym do badań były próbki cienkościenne wycięte z zamków łopatek lotniczych, wykonanych z monokrystalicznego stopu niklu CMSX-6. Materiał w postaci odlewów otrzymano techniką kierunkowej krystalizacji w Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego Politechniki Rzeszowskiej.

Badania metodą topografii rentgenowskiej prowadzone z wykorzystaniem mikroogniskowego źródła rentgenowskiego pozwoliły na zarejestrowanie rozkładu defektów dwuwymiarowych, szczególnie granic niskokątowych, a także orientację struktury dendrytycznej powstającej w procesie krystalizacji, co dodatkowo zbadano przy użyciu dedykowanego dyfraktometru firmy Freiberg Instruments EFG-Berlin [2]. Obserwacje struktury dendrytycznej prowadzono również przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego z zastosowaniem elektronów wstecznie rozproszonych, dokonując obserwacji morfologii obszarów dendrytycznych i międzydendrytycznych. Dodatkowo, wykorzystując metodę anihilacji pozytonów, przeanalizowano rozkład defektów w obszarach określonych przy pomocy topografii rentgenowskiej, co pozwoliło na stwierdzenie obecności wakansów i skupisk wakansów.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że równoczesne wykorzystanie mikroskopii elektronowej, metod rentgenowskich oraz anihilacji pozytonów umożliwia wielkoskalową ocenę i poznanie rodzaju oraz rozkładu defektów w obszarze zamka bezpośrednio sąsiadującego z selektorem, z którego to defekty są dziedziczone do pozostałych fragmentów łopatki. Dalsze badania mogą przyczynić się do zoptymalizowania procesu otrzymywania łopatek z nadstopów niklu, niwelując defekty powstałe podczas wzrostu dendrytów.

- [1] R.C. Reed, The Superalloys: Fundamentals and Applications, Cambridge Univ. Press, UK (2006)
- [2] A. Onyszko, J. Sieniawski, W. Bogdanowicz, H. Berger, Sol. St. Phen., 203-204 (2013) 177.

X-RAY DIFFRACTION OF A HARD COAL ASH SAMPLE AT INCREASING SINTERING TEMPERATURE

Laura González Valdés, Dorota Nowak-Woźny

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

Coal's mineral matter, namely minerals and other inorganic constituents, has become main subject of study in terms of current utilization [1] being source of serious operational challenges such ash deposition due to fusion and crystallization at high temperatures [2], unwanted abrasion, stickiness and corrosion or contamination associated with the handling and use of coal [3]. Different techniques and methodologies are applied to gain knowledge and understand the mineral matter transformation under thermal treatment, having a direct impact on plant performance [4]. 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 [5-6].

In this study, a hard coal ash sample was chosen for heat treatment and studied by X-ray diffraction (XRD). The sample was prepared by slow combustion in a muffle furnace at 500°C. Coal ash powder was pressed in cuvettes of dimensions 15x15mm and then 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.



Fig. 1. XRD spectra 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 hematite (Fe_2O_3) was the principal phase, with significant amounts of anorthite $((Ca,Na)(Si,A1)_4O_8)$, mullite $(A1_2Si_2O_{13})$ and quartz (SiO_2) .



Fig. 2. XRD spectra of sintered sample 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. Anyhow, the identifications of minor minerals in a multi component system like coal ash is difficult due to the detection limits and peak overlapping [7].

References

- [1] L. Jianbo et al. Fuel Processing Technology, 149 (2016) 176.
- [2] C.R. Ward. International Journal of Coal Geology, 50 (2002) 135.
- [3] C.R. Ward. International Journal of Coal Geology, **165** (2016) 1.
- [4] J. C. Van Dyk et al. Fuel, **88** (2009) 1057.
- [5] A. Smoliński, M. Stempin, N. Howaniec. Spectrochimica Acta Part B 116 (2016) 63.
- [6] S. Bethanis, C.R. Cheeseman, C.J. Sollars. Ceramics International, 28 (2002) 88.
- [7] V. Mishra et al. Fuel, **186** (2016) 443.

STRUCTURAL POLYMORPHISM IN Mn₃O₄ AT HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE

Jolanta Darul¹, Christian Lathe² and Paweł Piszora¹

¹Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland ²Helmholtz-Zentrum Potsdam, Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Telegrafenberg 14473 Potsdam, Germany

Structural transformations are a very fertile research area where physicochemical ceramics and earth sciences overlap to investigate basic aspects of the materials and possible applications. At high pressures, spinel compounds can transform to CaMn₂O₄-, CaFe₂O₄-, or CaTi₂O₄-type structures, often regarded as post-spinel phases [1]. In this work the new results of *in situ* synchrotron X-ray diffraction studies of hausmannite up to 7.2 GPa and 1273 K using a MAX 80 cubic anvil high-pressure apparatus are reported. The Mn₃O₄ tetragonal spinel is found to transform to a 9.6 % denser polymorph of the CaMn₂O₄-type structure at 7.2 GPa and 673 K, under milder conditions than those of any transformations to postspinel phase described so far. Upon heating at high pressure, the Mn₃O₄ phase undergoes decomposition and finally disappears in favor of MnO at temperatures above 1073 K. Nonlinear compression behavior is observed for both crystallographic axes, with the *c*-axis being more compressible than the *a*-axis. Axial ratios in CaMn₂O₄-type Mn₃O₄ with temperature are also estimated. Surprisingly, the lattice distortion of the marokite-like phase, is not preserved upon releasing pressure and temperature to ambient conditions.

The reconstructive hausmannite-to-postspinel transformation is connected with a full octahedral movement. Manganese cations go from one octahedral site to the next by edge-crossing, which requires energy input. This is the likely reason why together with high pressure the high temperature is also needed to facilitate a transformation of the highly stable hausmannite to marokite-like structure [2]. One interesting property of the post spinel compounds is the potentially high mobility of cations through the lattice, what makes post spinel phases promising candidates for cathode research.

Acknowledgments: The main part of this research was carried out at the beamline F2.1 of the light source DORIS III, at DESY, a member of the Helmholtz Association (HGF).

References

[1] A. Yamanaka, A. Uchida, Y. Nakamoto, Am. Mineral., 93 (2008) 1874.

[2] J. Darul, C. Lathe, P. Piszora, J. Phys. Chem. C, 117 (2013) 23487.

MEAN ATOMIC WEIGHT, GRAIN DENSITY AND THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF GRZEMPACH H5 CHONDRITE

Marian Antoni Szurgot

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

Investigations of physical properties of meteorites are important to characterize extraterrestrial rocks, planets, moons, and asteroids. The Grzempach meteorite fell at Grzempy (today Grzępy) village, near Czarnków on September 3, 1910 [1]. Selected mineralogical and petrological studies of Grzempach have been conducted since its fall [1,2]. It was established that the Grzempach belongs to ordinary chondrites, and is one of H5 chondrites.

Grzempach's matter should be investigated in more details, and physical properties of Grzempach meteorite, and geochemistry of the whole rock and all minerals should be studied first of all. In particular, bulk composition, composition of minerals, total iron content, and abundance of various isotopes should be determined. An analysis of literature data shows that among physical properties, only bulk density [1], and magnetic susceptibility [3] were measured.

Mean atomic weight *Amean*, mean atomic number *Zmean*, *Fe/Si* atomic ratio, and density of various meteorites, asteroids, and terrestrial planets have been studied by the author. The aim of this paper was to determine and analyze mean atomic weight and grain density of the Grzempach meteorite, and its thermal properties such as specific heat, thermal conductivity and thermal diffusivity.

Literature data on magnetic susceptibility [3], and on bulk density [1] have been used to calculate mean atomic number *Amean*, grain density *dgrain*, specific heat *Cp*, thermal diffusivity D, and thermal conductivity K of Grzempach chondrite.

To determine mean atomic weight *Amean* relationship between mean atomic weight *Amean* and magnetic susceptibility χ of the ordinary chondrites, recently established by the author [4] has been used. It is expressed by the equation:

$$Amean = 1.49 \cdot \log \chi + 16.6$$
,

(1)

for which $R^2 = 0.95$, and RMSE = 0.24 [4]. This equation enables one to predict *Amean* values of ordinary chondrites by χ . Substituting the value $log \chi = 5.51$ measured by Rochette and coworkers [3] into eq. (1) gives *Amean* = 24.81± 0.24 for the Grzempach meteorite. Such a value of *Amean* is characteristic of H chondrites.

Recently relationship between mean atomic weight *Amean* and density d of meteorites, planets, moon, and asteroids has been established [5]. It is done by the equation:

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

where $d(g/cm^3)$ is a planetary uncompressed density, and/or grain density of meteorites. This means that *d* in eq. (2) represents *dgrain* for meteorites [5]. Using eq. (2) we can predict *dgrain*, if *Amean* is known. Substituting *Amean* = 24.81 into eq. (2) gives *dgrain* = 3.67 ± 0.07 g/cm³ for the Grzempach meteorite.
Knowledge of bulk density enables one to predict thermal properties of meteorites and thermal properties of meteorite parent bodies [6]. Piaskowski's measurements have shown that bulk density of the main mass of Grzempach meteorite is dbulk = 3.42 g/cm³ [1]. This leads to Grzempach porosity P = 1- dbulk/dgrain = 6.8%.

Specific heat capacity Cp was determined using relationship between Cp and bulk density *dbulk* of a meteorite discovered in 2011 by the author [7]: Cp = a + b/dbulk, (3)

where constant a = 306 J/(kg·K), and constant b = 1310 J/(m³·K) [7].

Specific heat capacity of Grzempach meteorite predicted by Cp(dbulk) dependence is Cp = 689 J/(kg·K) at RT, and thermal capacity (volumetric heat capacity) of Grzempach: $Cvolumetric = Cp \cdot dbulk = 2.36 \cdot 10^6$ J/(m³·K) $\approx 2.4 \cdot 10^6$ J/(m³·K) at RT, and is close to the value characteristic of stony meteorites (2.5 \cdot 10^6 J/(m³·K) [7].

Thermal diffusivity D, and thermal conductivity K were determined using relation-ships: between $D(10^{-6} \text{ m}^2/\text{s})$ and $dbulk(kg/m^3)[8]$, and between $K(W/(\text{m}\cdot\text{K}))$ and $dbulk(kg/m^3)[9]$, expressed by the equations:

$$D = E \cdot dbulk + L$$

(4)

 $K = A \cdot dbulk + B,$ (5) where constants: $A = 8.81 \cdot 10^{-3}$ W·m²/kg, B = -26.7 W/(m·K), $E = 2.49 \cdot 10^{-9}$ m⁵/(kg·s), and $F = -7.11 \cdot 10^{-6}$ m²/s, at room temperature [8,9].

According to eq. (4) thermal diffusivity D of Grzempach is $1.41 \cdot 10^{-6}$ m²/s at 300K.

Thermal conductivity value of Grzempach calculated for RT by K(dbulk) relationship (eq. (5)) is equal to: 3.43 W/(m·K), and is equal to: 3.32 W/(m·K), when calculate it by eq. (6), i.e. by well-known relationship between K and Cp, dbulk, and D: $K = Cp \cdot dbulk \cdot D = Cvolumetric \cdot D.$ (6)

Table 1. Mean atomic weight *Amean*, grain density *dgrain*, porosity *P*, specific heat *Cp*, thermal capacity *Cvolumetric*, thermal diffusifity *D*, and thermal conductivity *K* predicted for Grzempach chondrite at room temperature. Literature data on *dbulk* [1] and $log \chi$ [3] are included into the table.

Amean(x)	<i>dgrain(Amean)</i> [g/cm ³]	Cp(dbulk) [J/(kg·K)]	Cvolumetric [J/(m ³ ·K)]	D(dbulk) [m ² /s]	<i>K(dbulk)</i> [W/(m·K)]	<i>dbulk</i> [g/cm ³]	logx	P [%]
24.81	3.67	689	$2.4 \cdot 10^{6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	3.3-3.4	3.42	5.51	6.8

Table 1 collects *Amean value*, and *dgrain*, *P*, *Cp*, *Cvolumetric*, *D*, and *K* values calculated for the Grzempach for room temperature. The data show that: i) Grzempach grain density, porosity, specific heat, thermal capacity, thermal diffusivity, and thermal conductivity are within the range of ordinary chondrites, ii) Grzempach meteorite mean atomic weight is comparable with the average *Amean* value established by the author for H5 chondrite falls, which is equal to 25.05 ± 0.20 .

References

- [1] J. Pokrzywnicki, Studia Geol. Polon. XV (1964) 17.
- [2] http://wiki.meteoritica.pl/index.php5/Grzempach
- [3] P. Rochette, L. Sagnotti, M. Bourot-Denise, G. Consolmagno, L. Folco, J.Gattacceca, L.M. Osete, L. Pesonen, *Meteoritics & Planetary Science* **38**(2003) 251.
- [4] M. Szurgot, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 7 (2016)133.
- [5] M. Szurgot, 46th Lunar & Planetary Science Conference 2015, Abstract #1536.pdf.
- [6] M. Szurgot, R. A. Wach, T. A. Przylibski, *Meteorites* 2 (2012) 53.
- [7] M. Szurgot, 42nd Lunar & Planetary Science Conference 2011, #1150.pdf.
- [8] M. Szurgot, T. W. Wojtatowicz, Meteorit. Planet. Sci. 46 (S1 Suppl.) (2011) A230.
- [9] M. Szurgot, Meteorit. Planet. Sci. 46 (S1 Suppl. (1)) (2011) A230.

WYKORZYSTANIE SPEKTROSKOPII MÖSSBAUEROWSKIEJ DO OKREŚLENIA ZAWARTOŚCI TROILITU W METEORYCIE VICÊNCIA

Marian Antoni Szurgot

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

Meteoryt Vicência należy do najnowszych, od niedawna badanych skał pozaziemskich. Spadek chondrytu Vicência nastąpił w roku 2013 w stanie Pernambuco w Brazylii, w wiosce Borracha w pobliżu Vicêncii [1]. Vicência został sklasyfikowany jako chondryt zwyczajny LL3.2 S1 W0 przez Keila i współpracowników w 2015 r. [1]. Celem wcześniejszych badań autora tego meteorytu było określenie i zanalizowanie średniego ciężaru atomowego i średniej liczby porządkowej tego chondrytu [2], a celem tych badań było określenie zawartości minerału troilitu w tej skale.

Dla określenia zawartości troilitu (FeS) w chondrycie Vicência oraz określenia w nim stosunku zawartości oliwinu do piroksenu wykorzystano dane spektroskopii mössbauerowskiej otrzymane przez Keila i współpracowników [1]. Ponieważ spektroskopia mössbauerowska jest niezwykle czuła na oddziaływanie jądra z najbliższym otoczeniem jest ona techniką umożliwiającą jednoznaczną identyfikację związków żelaza i określenie procentowej zawartości tych związków w próbce [3].

Analiza widma mössbauerowskiego chondrytu Vicência uzyskanego w temperaturze pokojowej pozwoliła Keilowi i jego współpracownikom [1] na zidentyfikowanie następujących faz mineralnych zawierających żelazo: oliwinu, piroksenu, troilitu, kamacytu, tetrataenitu oraz antytaenitu.

Wielkość powierzchni (A(%)) pod poszczególnymi podwidmami mössbauerowskimi jest proporcjonalna do liczby jąder żelaza ⁵⁷Fe znajdujących się w poszczególnych fazach mineralnych, i przy stałym składzie procentowym różnych izotopów żelaza znajdującym się w próbce meteorytu, może być interpretowana jako wielkość proporcjonalna do zawartości wszystkich jąder żelaza w danej fazie mineralnej [4]. Należy jednak pamiętać, że parametr mössbauerowski A wyraża "procent dopasowania", a nie wartość modalną minerału w próbce wyrażoną w procentach wagowych.

Pomiary Keila i współpracowników [1] wskazują na następującą zawartość jąder żelaza w minerałach meteorytu Vicência: 41% w oliwinie, 31% w piroksenie, 18% w troilicie, oraz 10% w kamacycie. Te dane dotyczą całej skały chondrytu. Dla części metalicznej otrzymano następującą zawartość jąder żelaza ⁵⁷Fe: 5% w oliwinie, 81% w kamacycie, 10% w tetrataenicie oraz 4% w antytaenicie [1].

Aby określić zawartość troilitu (FeS) w meteorycie Vicência wykorzystano następującą zależność wprowadzoną przez Menziesa i współpracowników [5]:

$$FeS(\% wag.) = A(\% m\"ossb.) \cdot Fetot(\% wag.)/Fe(FeS)(\% wag.),$$
(1)

gdzie Fetot(% wag.) to całkowita zawartość żelaza w meteorycie, Fe(FeS)(% wag.) to zawartość Fe w troilicie, A to wielkość powierzchni pod podwidmem troilitu A(% mössbauerowskie). Wartość Fe(FeS) = 63,5 % = 0,635.

Podstawienie do równania (1) wartości: A = 18% [1], Fe(FeS) = 63,5% oraz *Fetot* = 18,5% wag. [1] daje średnią zawartość troilitu FeS(% wag.) = 5,24% wag. w meteorycie Vicência. Podstawienie wartości: Fetot = 17,0% wag. (wg. danych ICP-OES [1]) oraz Fetot = 20,0% wag.(wg. danych INAA [1]) prowadzi do wartości: FeS(% wag.) = 4,82% wag., (wg. ICP-OES [1]) oraz FeS(% wag.) = 5,67% wagowych. Oznacza to średnią zawartość troilitu $FeS = 5,24 \pm 0,60\%$ wag. w meteorycie Vicência według danych mössbauerowskich.

Dane te wskazują, że współczesna technika badawcza, którą jest spektroskopia mössbauerowska prowadzi do zawartości *FeS* bliskich do tych, które uzyskuje się stosując klasyczną analizę chemiczną, a która dla średniej spadków chondrytów typu LL3 wskazuje: $FeS = 6,54 \pm 1,14\%$ wag., według danych Jarosewicha [6].

Wyniki dla zawartości troilitu w chondrycie Vicência powinny być wiarygodne ponieważ wykorzystana do obliczeń zależność (1) została zweryfikowana dla szeregu niezrównoważonych chondrytów zwyczajnych (UOCs) [5]. Najlepszą zgodność otrzymano dla chondrytu Chainpur LL3.4, dla którego dane mössbauerowskie ujawniły zawartość troilitu: 6,2 % wag. [5], a klasyczna analiza chemiczna 6,4% wagowych [6].

W tej samej pracy [5] zanalizowano skład modalny chondrytów zwyczajnych niezrównoważonych za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), a także zawartość troilitu. Wyniki mössbauerowskie ujawniły w tych chondrytach zawartość FeS w zakresie 3-7% wagowych [5]. Stwierdzono występowanie różnic rzędu 2,5% wagowych w zawartości troilitu uzyskanych dla tych samych meteorytów stosując obie techniki: mössbauerowską i XRD.

Do analizy chondrytu Vicência wykorzystano, zgodnie z propozycją grupy warszawskiej [4], jeden z parametrów kwalifikacyjnych typu chondrytu, będący stosunkiem powierzchni pod podwidmem oliwinu (OL) do powierzchni pod podwidmem piroksenu (Px). Dla Vicêncii wynosi on: OL/Px = 1,32, a określony przez Gałązkę-Friedman i współpr. [7] dla chondrytów typu LL wynosi: 2,42, dla chondrytów typu L wynosi: 2,26, a dla chondrytów typu H: 1,52. Nieoczekiwanie, wyniki te wskazują bardziej na typ H dla Vicêncii, niż na typ LL, ustalony dla tego chondrytu w oparciu o dane petrologiczno-mineralogiczne Keila i współpr. [1] oraz potwierdzony przez Szurgota przez średni ciężar atomowy tego chondrytu [2]. Spektroskopia mössbauerowska ⁵⁷Fe jest ważnym i użytecznym narzędziem do badań meteorytów.

Literatura

- [1] K. Keil, M. E. Zucolotto, A. N. Krot, P. M. Doyle, M. Telus, T. V. Krot, R. C. Greenwood, I. A. Franchi, J. T. Wasson, K. C. Welten, M. V. Caffe, D. W. G. Sears, M. Riebe, R. Wieler, E. dos Santos, R. B. Scorzelli, J. Gattacceca, F. Lagroix, M. Laubenstein, J. C. Mendes, P. Schmitt-Kopplin, M. Harir, A. L. R. Moutinho, *Meteoritics & Planetary Science* **50** (2015) 1089-1111.
- [2] M. Szurgot, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 9 (2018) 126-144.
- [3] M. Jakubowska, P. Rzepecka, P. Duda, M. Woźniak, J. Gałązka-Friedman, *Acta Societatis Metheoriticae Polonorum* **8** (2017) 63-72.
- [4] K. Szlachta, M. Woźniak, J. Gałązka-Friedman, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 5 (2014) 115-120.
- [5] O. N. Menzies, P. A. Bland, F. J. Berry, G. Cressey, *Meteoritics & Planetary Science* 40(7) (2005) 1023–1042.
- [6] E. Jarosewich E., *Meteoritics* **35** (1990) 323-337.
- [7] J. Gałązka-Friedman, M. Woźniak, P. Duda, P. Rzepecka, M. Jakubowska, Ł. Karwowski, Hyperfine Interactions, 238 (2017)67, DOI 10.1007/s10751-017-1439-1.

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII MÖSSBAUEROWSKIEJ DO WERYFIKACJI STOSUNKU WAGOWEGO OLIWIN/PIROKSEN W CHONDRYCIE SOŁTMANY

Marian Antoni Szurgot

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

Meteoryt Sołtmany spadł na terenie Polski w roku 2011 we wsi Sołtmany w pobliżu Giżycka. Sołtmany został przez Profesora Łukasza Karwowskiego i jego współpracowników sklasyfikowany jako chondryt zwyczajny L6 o średnim stopniu zszokowania S2 i najniższym stopniu zwietrzenia W0 [1,2]. W krótkim czasie po spadku meteoryt ten poddano wszechstronnym badaniom przez międzynarodowy zespół specjalistów z użyciem najnowszych technik eksperymentalnych, a ich wyniki opublikowano w roku 2012 w specjalnym woluminie czasopisma Meteorites [3]. Podsumowanie wcześniejszych i nowszych wyników badań chondrytu Sołtmany prezentuje praca Profesora Tadeusza Przylibskiego opublikowana w Acta Societatis Metheoriticae Polonorum w roku 2016 [2]. Zakres badań autora i współpracowników w poznaniu materii meteorytu Sołtmany dotyczył właściwości termofizycznych, średniego ciężaru atomowego oraz składu modalnego chondrytu [4-8]. Jednym z dwu głównych celów tych badań było wyprowadzenie zależności analitycznych łaczących dane spektroskopii mössbauerowskiej z wagową zawartością dwu głównych minerałów chondrytów zwyczajnych: oliwinu (OL) oraz piroksenu (Px), zwłaszcza wyprowadzenie zależności pozwalającej na określenie stosunku wagowego OL/Px. Drugim celem była weryfikacja stosunku wagowego OL/Px dla chondrytu Sołtmany.

Wielkość powierzchni (S(%)) pod poszczególnymi podwidmami mössbauerowskimi jest proporcjonalna do liczby jąder żelaza ⁵⁷Fe znajdujących się w poszczególnych fazach mineralnych, i przy stałym składzie procentowym różnych izotopów żelaza znajdującym się w próbce meteorytu, może być interpretowana jako wielkość proporcjonalna do zawartości wszystkich jąder żelaza w danej fazie mineralnej [9].

Jednak parametr mössbauerowski *S* wyraża "procent dopasowania", a nie wartość modalną minerału w próbce wyrażoną w procentach wagowych. Aby określić zawartość oliwinu wOL(% wag.) oraz piroksenu wPx(% wag.) w wybranym chondrycie zwyczajnym zaadoptowałem zależność wprowadzoną dla troilitu i magnetytu przez Menziesa i współpracowników [10]. Otrzymane przez autora zależności mają postać:

$$wOL(\% wag.) = S_{OL}(\% m\"ossb.) \cdot Fetot(\% wag.)/Fe(OL)(\% wag.),$$
(1)

$$wPx(\% wag.) = S_{Px}(\% m \ddot{o}ssb.) \cdot Fetot(\% wag.)/Fe(Px)(\% wag.),$$
 (2)

gdzie Fetot(% wag.) to całkowita zawartość żelaza w meteorycie, Fe(OL) to zawartość Fe w oliwinie, Fe(Px) to zawartość Fe w piroksenie, S_{OL} oraz S_{Px} to wielkość powierzchni pod podwidmem oliwinu i podwidmem piroksenu.

Dla chondrytu typu L6 Sołtmany wartość Fe(OL)=17,83% wag., Fe(OPx) = 11,33% wag. dla piroksenu niskowapniowego i Fe(CPx)=3,73% wag. dla piroksenu wysokowapniowego [1], Fetot = 22,0% wag. [2]. Dane spektroskopii

B-86

mössbauerowskiej pokazują: $S_{OL} = 60\%$, $S_{Px} = 26\%$ [9]. Dane te prowadzą do wartości: wOL = 74,03% wag. dla oliwinu meteorytu Sołtmany, oraz do wPx = 50,49% wag. dla piroksenu niskowapniowego dla tego chondrytu. Są to zbyt wysokie wartości w stosunku do tych otrzymanych przez Szurgota [7], a wynikających ze składu pierwiastkowego meteorytu Sołtmany: wOL = 48,1% wag, wPx = 26,3% wag. dla piroksenu tego chondrytu. Według danych mössbauerowskich stosunek OL/Px = wOL/wPx = 1,446, a według składu chemicznego jest wyższy i wynosi wOL/wPx = 1,829.

Dane te wskazują na konieczność wprowadzenia czynnika korygującego do wzorów (1) oraz (2) dla urealnienia zawartości oliwinu w chondrycie Sołtmany: kOL = 0,650, oraz czynnika korygującego dla piroksenu: kPx = 0,521. Dzieląc stronami równania (1) i (2) i wprowadzając czynniki korygujące otrzymujemy:

$$wOL/wPx = (kOL/kPx) \cdot (S_{OL}/S_{Px}) \cdot (Fe(Px)(\%wag.)/Fe(OL(\%wag.))).$$
(3)

Podstawienie wartości: kOL/kPx = 1,248, $S_{OL}/S_{Px} = 2,308$, Fe(Px)/Fe(OL) = 0,635 daje dla Sołtman stosunek wagowy zawartości oliwinu do dominującego piroksenu, tj. piroksenu niskowapniowego $wOL/wPx = 1,829 \approx 1,83$.

Wyrażenie zawartości Fe w oliwinie Fe(OL) i zawartości Fe w piroksenie Fe(Px) w procentach atomowych, zamiast wagowych prowadzi do stosunku wagowego:

$$wOL/wPx = (kOL/kPx) \cdot (S_{OL}/S_{Px}) \cdot (Fe(Px)(\% at.)/Fe(OL(\% at.)) \cdot (A(Px)/(A(OL), (4))) \cdot (A(Px)/(A(P$$

gdzie A(Px) i (A(OL) to średni ciężar atomowy oliwinu i piroksenu w tym meteorycie.

Dla meteorytu Sołtmany: A(Px) = 21,48 i Fe(Px) = 4,4% at. dla piroksenu nisko wapniowego (En77Fs22Wo1 [1]) (A(Px) = 21,99 i Fe(Px) = 1,6% at. dla piroksenu wysoko wapniowego (En47Fs8Wo45 [1])), natomiast A(OL) = 22,41 i Fe(OL) = 7,14% at. dla oliwinu (Fo74,3Fa25,2Te0,5 [1]). Wprowadzenie tych danych do równania (4) daje dla meteorytu Sołtmany wartość wOL/wPx = 1,74, przy założeniu występowania wyłącznie piroksenu niskowapniowego. Oznacza to, że równanie (4) daje nieco niższą wartość stosunku wagowego OL/Px niż równanie (3), ale także wartość zbliżoną do wynikającej ze składu pierwiastkowego (1,83 [7]). Wyniki te wskazują, że dane spektroskopii mössbauerowskiej mogą być pożyteczne do określenia stosunku OL/Px, ale konieczne jest wprowadzenie czynnika korygującego kOL/kPx.

Literatura

- [1] Ł. Karwowski, Meteorites 2 (2012) 15-30.
- [2] T. A. Przylibski, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 7 (2016) 93-122.
- [3] T. A. Przylibski (Ed.), *Meteorites* **2** (2012) 3-90.
- [4] M. Szurgot, R. A. Wach, T. A. Przylibski, Meteorites 2 (2012) 53-65.
- [5] M. Szurgot, R. A. Wach, T. A. Przylibski, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 5 (2014) 185-186.
- [6] M. Szurgot, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 6 (2015) 107-128.
- [7] M. Szurgot, Meteoritics & Planetary Science 49 Suppl S1 (2014) #5031.pdf.
- [8] M. Szurgot, A. Adamus, R. A. Wach, *Meteoritics & Planetary Science* 48 Suppl S1 (2013) #5033.pdf, #5004.pdf.
- [9] K. Szlachta, M. Woźniak, J. Gałązka-Friedman, Acta Societatis Metheoriticae Polonorum 5 (2014) 115-120.
- [10] O. N. Menzies, P. A. Bland, F. J. Berry, G. Cressey, *Meteoritics & Planetary Science* 40 (7) (2005) 1023–1042.

COMPRESSIBILITY OF LITHIUM-NICKEL-MANGANESE SPINEL

Jolanta Darul¹, Dörthe Haase² and <u>Pawel Piszora¹</u>

¹Department of Materials Chemistry, Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89b, 61-614 Poznań, Poland ²MAX IV Laboratory, Lund University, 22100 Lund, Sweden

Quaternary oxides of the form $\text{Li}_x \text{Ni}_y \text{Mn}_{3-x-y} O_4$ have been extensively studied for their interesting physical properties, in particular, as cathode materials for rechargeable lithium secondary batteries [1]. When pressure is applied to some lithium-manganese spinels, a phase transition to the so-called "post-spinel" phase is induced [2]. During the last decade, high-pressure (HP) studies of $\text{Li}_x \text{Mn}_{3-x} O_4$ under the nonhydrostatic stress condition have generated a large amount of attention, with stress being an efficient tool in transforming crystal structure of this materials [3,4].

A new quaternary lithium nickel manganese oxide material, $Li_{0.5}Ni_{0.5}Mn_2O_4$, has been successfully synthesized by modified Pechini reaction. After the thermal treatment in air at 1048 K the specimen was quenched rapidly in solid CO₂ [5]. The in situ highpressure powder diffraction experiment was performed in a diamond–anvil cell at the I711 beamline in MAX-Lab (Lund, Sweden). A preindented tungsten gasket of 100 μ m thickness with a 150 μ m hole was used for the encapsulation of the studied sample between the diamond anvils. The experiment was performed at hydrostatic conditions with pressures up to 5.9 GPa. The raw 2D diffraction data sets were transformed to the conventional powder diffraction patterns using the Fit2D program. The Birch– Murnaghan equation of state was determined from the volume–pressure data with the EOSFit7-GUI program.

Rietveld refinement provided the experimental unit-cell parameters and they show a smooth variation with pressure. The $Li_{0.5}Ni_{0.5}Mn_2O_4$ phase is identified as more compressible than NiMn₂O₄ and less compressible than LiMn₂O₄. The slope changes in the normalized volume versus P diagram confirmed our earlier proposals that the bulk modulus of the lithium spinel depends mainly on the amount of lithium at tetrahedral sites due to evidently high local compressibility of lithium.

The bulk modulus calculated from the second order Birch–Murnaghan equation of state with the data following from our study was $B_0 = 136(3)$ GPa, while the initial volume was $V_0 = 578.4(3)$ Å³. The obtained bulk modulus fits into the general trend of compressibility increasing with growing lithium content at tetrahedral sites.

Acknowledgments: We thank the beamline staff at I711 for their kind assistance and Max-lab for providing beamtime.

References

[1] Y. Wu, (Ed.). Lithium-Ion Batteries: Fundamentals and Applications (Vol. 4) (CRC Press, 2015).

- [2] K. Yamaura, Q. Huang, L. Zhang, K. Takada, Y. Baba, T. Nagai, M. Yoshio K. Kosuke, E. Takayama-Muromachi, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 9448.
- [3] J. Darul, C. Lathe, P. Piszora, RSC Adv. 4 (2014) 65205.
- [4] J. Darul, W. Nowicki, C. Lathe, P. Piszora, Rad. Phys. Chem., 80 (2011) 1014.
- [5] J. Darul, P. Piszora, J. Alloy. Compd. 722 (2017) 452.

Indeks autorów prac List of authors

Czcionka pochyłą oznaczono współautorów nieobecnych na Konwersatorium. Co-authors who are not present at PCS are marked in italics.

Katarzyna	Adamek	Poznań	A-62, A-63
Anife	Ahmedova	Bułgaria	B-50
Monika	Aletańska-Kozak	Lublin	A-38
Jan	Alfuth	Gdańsk	A-39
Michał	Andrzejewski	Szwajcaria	A-69
Marta	Arczewska	Lublin	<i>B</i> -7
Barbara	Bankiewicz	Białystok	R-7, A-40
Jan	Baran	Wrocław	B-49
Stanisław	Baran	Kraków	R-11, B-77
Jakub	Barciszewski	Poznań	A-6
Zoia	Barsova	Chorzów	B-67, B-68
Stanisław	Bartkiewicz	Wrocław	R-3
Elżbieta	Bartoszak-	Poznań	A-53
	Adamska		
Magdalena	Barwiołek	Toruń	B-60
Grażyna	Bator	Wrocław	B-49
Wiesława	Bażela	Kraków	<i>B-77</i>
Julia	Bąkowicz	Wrocław	R-26, B-66
Tamara J.	Bednarchuk	Wrocław	B-41
Barbara	Bednarczyk-	Poznań	A-51
	Cwynar		
Akram	Behrooz	Warszawa	<i>B-35</i>
Wioletta	Bendzińska-	Poznań	A-42, A-51
	Berus		
Agata	Białońska	Wrocław	A-58, A-59
Leszek	Błaszczyk	Poznań	R-22
Roland	Boese	Niemcy	<i>B-26</i>
Włodzimierz	Bogdanowicz	Chorzów	<i>B-78, B-79, B-81</i>
Tomasz	Boinski	Warszawa	<i>B-24</i>
Joanna	Bojarska	Łódź	A-31, A-32, B-6, B-11, B-13
Andrzej J.	Bojarski	Kraków	A-68
Kazimierz	Bolanowski	Kielce	A-79
Piotr	Bonarek	Kraków	<i>R-20, B-2</i>
Viktor	Bovtun	Czechy	A-72
Barbara	Bożek	Kraków	B-40
Mateusz.	Brela	Kraków	<i>R-27</i>
Robert	Bronisz	Wrocław	B-12, B-45, B-62, B-75
Iwona	Bryndal	Wrocław	A-15

Dariusz	Brzezinski	Poznań	R-19
Krzysztof	Brzeziński	Białvstok	R-23, A-5
Ewa	Brzozowska	Wrocław	A-7
Daria	Budzikur	Wrocław	B-59
Irenusz	Bugański	Kraków	A-82
Anna	Bujacz	Łódź	R-24, B-3, B-4
Grzegorz	Bujacz	Łódź	B-4
Maciei	Bujak	Opole	A-43
J Ida	Bukalska	Poznań	A-48
Helena	Butkiewicz	Warszawa	A-26, B-24
Nicola	Casati	Szwajcaria	A-70
Grzegorz.	Chałasiński	Warszawa	A-80
Elżbieta	Chełmecka	Sosnowiec	B-25
Lilianna	Checińska	Łódź	A-52
Michał	Chodkiewicz	Warszawa	B-9
Michał	Chodun	Lublin	A-27
Jarosław	Choinacki	Gdańsk	A-65
Katarzvna	Chybczyńska	Poznań	A-73
Grzegorz	Cichowicz	Warszawa	B-26
Ewelina	Cieśla	Łódź	B-13
Zhigniew	Ciunik	Wrocław	A-58. A-59. A-60
Aneta	Ciuna	Wrocław	B-71
David	Cooper	USA	A-2
Michał	Cvrański	Warszawa	A-30. A-37. A-55. B-26
Zbigniew	Czapla	Wrocław	A-74
Monika	Czarnecka	Wrocław	B-63
Justvna	Czvrko	Białystok	R-23, A-5
Oliwier	Czvż	Wrocław	B-31
Yanislav	Danchovski	Bułgaria	B-50
Oksana	Danvlyuk	Warszawa	A-26, B-24
Dorota	Dardas	Poznań	A-67
Jolanta	Darul	Poznań	B-83, B-87
Marek	Daszkiewicz	Wrocław	A-10, A-88, B-27
Zdzisław	Daszkiewicz	Opole	A-87
Zbigniew	Dauter	<i>USA</i>	B-1
Daria	Dawidziak	Warszawa	B-10
Aleksandra	Deptuch	Kraków	B-51, B-77
Grzegorz	Dercz	Chorzów	<i>B-76</i>
Ryszard	Diduszko	Warszawa	A-85
Klaudia	Długosz	Łódź	B-20
Łukasz	Dobrzycki	Warszawa	A-30, A-37, A-55, B-26
Anna	Dołęga	Gdańsk	A-44, A-45, A-61, A-64, B-38,
			B-50
Małgorzata	Dołowy	Katowice	<i>B-67</i>
Paulina	Dominiak	Warszawa	B-9
Maciej	Dranka	Warszawa	A-80
Joanna	Drwęska	Poznań	A-49
Michał	Duda	Kraków	B-69, B-70

Karolina	Dudek	Gliwice	B-80
R yszard	Duraj	Kraków	<i>B-77</i>
Michal	Dušek	Czechy	B-41
Vladimir	Dyakonov	Warszawa	<i>R-11, B-77</i>
Konrad	Dyk	Lublin	A-28
Błażej	Dziuk	Opole	B-15, B-16
Jolanta	Ejfler	Wrocław	B-54
Krzysztof	Ejsmont	Opole	A-87, B-15, B-16
Andrii	Fedorchuk	Ukraina	B-36
Karolina	Fercz	Poznań	A-24
М.	Férid	Tunezja	A-76
Andrew	Fitch	Szwajcaria	B-35
Henryk	Foks	Gdańsk	B-11
Henryk	Foks	Łódź	B-23
Jarosław	Fornalski	Wrocław	B-31
Andrzej	Fruziński	Łódź	A-32
Magdalena	Fryc	Katowice	A-78
Ewelina	Furman	Wrocław	<i>B-58</i>
Michał	Gacki	Łódź	B-47
Mariusz	Gagoś	Lublin	<i>B-7</i>
Tomasz	Galica	Wrocław	R-26
Emilia	Ganczar	Wrocław	A-57, A-58
Anna	Gagor	Wrocław	R-9, B-71
Olga	Gąsiorowska	USA	A-4
Zofia	Gdaniec	Poznań	A-5
Saida	Gharouel	Tunezja	A-76
Mirosław	Gilski	Poznań	<i>B-1</i>
Tadeusz	Glenc	Pszów	R-13
Karsten	Glowka	Chorzów	B-72
Marek	Główka	Łódź	R-5, A-35, B-17, B-23
Katarzyna	Gobis	Gdańsk	A-22, A-35, B-11, B-17, B-20
Mateusz	Gołdyn	Poznań	A-53
Anabel	Gonzalez	Kraków	R-3, B-39
Laura	Gonzalez Valdes	Wrocław	B-82
Tomasz	Goryczka	Chorzów	A-83, B-68
Maria	Górna	Warszawa	B-10
Janusz	Gregoliński	Wrocław	<i>B-12</i>
Marlena	Gryl	Kraków	R-3, R-6, R-27, A-11, A-20
Izabela	Grzybowska	Siedlce	A-25
<i>L. D.</i>	Gulay	Ukraina	A-88
Nurbey	Gulia	Wrocław	A-57, B-31, B-55
Piotr	Guńka	Warszawa	A-80
Andrzej	Gzella	Poznań	A-12, A-13, A-14, B-19, B-21
Dörthe	Haase	Szwecja	B- 87
Jadwiga	Handzlik	Kraków	A-16
Michael	Hanfland	Szwajcaria	A-80
Jerzy	Hanuza	Wrocław	A-15
Michał	Hapka	Warszawa	A-80

Andrzei	Hilczer	Poznań	A-72, A-77
K.	Horchani-Naifer	Tunezia	A-76
Oleh	Hordiichuk	Ukraina	<i>R-4</i>
Wolfgang	Hornfeck	Czechy	<i>B-41</i>
Andreas	Hoser	Niemcy	<i>R-11, B-77</i>
Kalina	Ilieva	Bułgaria	<i>B-50</i>
Barbara	Imiolczyk	Poznań	A-5, A-6, A-9
Olga	Impert	Toruń	B-61
<i>I. A</i> .	Ivashchenko	Ukraina	A-88
Karol	Jacek	Gdańsk	A-45
Jan	Jadżyn	Poznań	A-54
Ryszard	Jakubas	Wrocław	R-9
Jan	Janczak	Wrocław	B-30
Tomasz	Janecki	Łódź	<i>B-22</i>
Agnieszka	Janiak	Poznań	A-33, A-49
Agata	Jarszak	Wrocław	B-57
Katarzyna	Jarzembska	Warszawa	R-25
Mariusz	Jaskólski	Poznań	R-19, R-23, A-5, A-6, A-9, B-1
Teresa	Jaworska-Gołąb	Kraków	B-51, B-77
Imen	Jendoubi	Tunezja	B-71
Izabela	Jendrzejewska	Katowice	<i>B-67, B-68</i>
Lucjan	Jerzykiewicz	Wrocław	B-63
Dawid	Jędrzkiewicz	Wrocław	<i>B-54</i>
Agnieszka	Jóźwiak	Łódź	B-14
Michał	Jurkowski	Gdańsk	B-38
Krzysztof	Kaczmarek	Łódź	A-31
Karolina	Kafarska	Łódź	<i>B</i> -47
Justyna	Kalinowska-	Kraków	A-19, A-68
	Tłuścik		
Dimitris	Kalofolias	Grecja	B-63
Karolina	Kałduńska	Toruń	B-61
Sylwia	Kałużyńska	Łódź	B-17
Gabriela	Kamińska	Wrocław	B-64
Daniel	Kamiński	Lublin	A-28, B-7
Radosław	Kamiński	Warszawa	R-25
Ewelina	Karasińska	Wrocław	B-65
Zbigniew	Karczmarzyk	Siedlce	A-25, A-38
Małgorzata	Karolus	Chorzów	A-78
Piotr	Kasprzycki	Kraków	R-15
Anna	Katafias	Toruń	B-61
Andrzej	Katrusiak	Poznań	A-24, A-41, A-43 A-47, A-48,
			A-62, A-63, A-66, A-71
Marcin	Kaźmierczak	Wrocław	<i>B-75</i>
Marek	Kaźmierczak	Łódź	<i>B-13</i>
Martin	Kempa	Czechy	A-72
Weronika	Kentner	Gdańsk	A-61
Dariusz	Kędziera	Toruń	A-81

Aneta	Kielan	Łódź	B-23
Agnieszka	Kiliszek	Poznań	R-22, A-8
Vasyl	Kinzhybalo	Wrocław	R-4, B-36, B-41
Marlena	Kisiała	Warszawa	B-10
Ivan	Kitvk	Czestochowa	<i>R-4</i>
Andrzei	Kochel	Wrocław	B-32
Zofia	Komosa	Lublin	B-48
Sebastian	Koniarz	Wrocław	A-59
Piotr	Konieczny	Kraków	B-39
Urszula	Konvść	Poznań	A-62 A-63
Izahela	Korona -	Lublin	A-35 B-17 B-47
1,00000	Głowniak	Luothi	1100, 217, 217
Sandra	Kosiorek	Warszawa	A-26 B-24
Mvron	Kosmvna	Charków	R-35
Δηησ	Koteia	Kraków	B-37
Maadalona	Kowalezyk	Kraków	A_2
Daria	Kowollzowsko	Gdańsk	Λ 6Λ
Dalla	Todlor	Oudlisk	A-0+
Dorota	Kowalska	Wrocław	R _10
Marcin	Kowiel	Poznań	R_{-10}
V S	Kozak	I Uznan Ukraina	N-19 A 88
V. J.	Kozolziowicz	Τοτυή	R 60 R 61
Anna Morein	Koziel	Torun Kraków	P = 6 + 20
Marcin	Kozieł	Lublin	A 27 D 49
	Koziol		A-2/, D-40
Anna E.	N 02101 V = 1 = 1.:		A-20, B-7
	KOZIOWSKI Kana na na	warszawa Cdańalz	A-05
Maiwina	Krause	Gdansk	A-22
Anna	Krawczuk	Кгако	A-19, A-20
Jacek	Krawczyk	Chorzow	B-/9, B-81
Marta	Krawczyk	Wrocław	A-56
Monika	Krawczyk	Wrocław	A-74
Adam	Krówczyński	Warszawa	R-25, A-37
Dominika	Kruszewska	Wrocław	B-52
Rafał	Kruszyński	Łódź	A-50, A-75
Joanna	Krzeszczakowska	Warszawa	<i>B-9</i>
Anna	Krzeszewska	Łódź	B-20
Maria	Książek	Katowice	B-12, B-45, B-62, B-75
Edyta	Kucharska	Wrocław	A-15
Teobald	Kupka	Opole	A-8/
Tomasz	Kupka	Bytom	A-78
Rafał	Kurczab	Kraków	A-68
Joachim	Kusz	Katowice	B-12, B-45, B-62, B-75
Jan	Kutner	Warszawa	B-10
Sylwia	Kutyła	Warszawa	R-25
Dominik	Langer	Poznań	A-51
Christian	Lathe	Niemcy	B-83
Dmitry A.	Lega	Ukraina	B-19
Zdzisław	Lekston	Chorzów	<i>B-73</i>

Roman	Lesyk	Ukraina	A-12, A-13, A-14, B-21
Małgorzata	Leszczyńska	Opole	A-87
Evan	Leung	USA	A-4
Krzysztof	Lewiński	Kraków	R-20, A-1, A-2, A-3, A-4, B-2
Łukasz	Lindner	Poznań	A-73
Joanna	Lipowska	Kraków	R-20, A-1, A-2, A-3, A-4
Tadeusz	Lis	Wrocław	R-4, B-36
Joanna	Loch	Kraków	R-20, A-1, A-2, B-2
Jadwiga	Lorenc	Wrocław	A-15
Katarzyna	Luberda-Durnaś	Kraków	R-3, B-37, B-39
Andrzej	Łapiński	Poznań	A-12, A-13, A-14, B-53
Wiesław	Łasocha	Kraków	R-3, B-37, B-39, B-40, B-42,
			B-69, B-70
Marta	Łaszcz	Warszawa	A-86
Paweł	Ławniczak	Poznań	A-72, A-73, B-53
Dawid	Łażewski	Poznań	A-42
Szymon	Łoś	Poznań	A-77
<i>A</i> .	Łukowiak	Wrocław	A-76
Piero	Macchi	Szwajcaria	A-69, A-70
Urszula	Maciołek	Lublin	B -48
Izabela D.	Madura	Warszawa	A-31, A-36
Irena	Majerz	Wrocław	A-56
Anna	Makal	Warszawa	B-33
Leszek	Malec	Kraków	R-27
Maura	Malińska	Warszawa	R-8, B-10, B-34
Vladyslav	Maliuzhenko	Wrocław	B-12
Magdalena	Małecka	Łódź	A-52
Małgorzata	Małecka	Wrocław	A-84
Marcin	Małecki	Wrocław	A-57
Waldemar	Maniukiewicz	Łódź	<i>R-5, A-32, B-13, B-6</i>
Paulina H.	Marek	Warszawa	A-36
Ewa	Markiewicz	Poznań	A-77
Henryk	Marona	Kraków	A-17
Aleksandra	Marszałek-	Wrocław	B-54
	Harych	17 1 /	
Agata	Maruszak	Krakow	A-2
Monika	Marzec	Krakow	B-51, B-//
Piotr	Maślewski	Gdansk	A-61
llona	Materek	Lublin	A-27
Dariusz	Matosiuk	Lublin	A-38
Jakub	Matusik	Krakow	B-3/
Edyta	Matyja	Chorzow	B-/6
Joanna	Matysiak		A-28
Ida	Nazerant-	LOUZ	A-33
Volc	Politowicz Modwiedłesz	Wracher	A 10
voioaymyr		w rocław Dozwać	A-10 B 40
wojciech	wieaycki Moduli	roznan Luhl:	D-49 D 49
Ewaryst	меаук	LUDIIN	D-40

Adrian	Mermer	Wrocław	A-29
Pamela	Mess	Wrocław	<i>B-45</i>
Patrycja	Męcik	Wrocław	B-56
Beata	Miazga	Wrocław	R-17
Agnieszka	Mielcarek	Gdańsk	A-44, A-45
Charles	Miks	USA	A-3
Andrzej	Miniewicz,	Wrocław	<i>R-3</i>
Władek	Minor	USA	R-18, R-19, R-20, A-1, A-2, A-3,
			A-4
Artur	Mirocki	Gdańsk	B-8
Jakub	Modranka	Łódź	<i>B-22</i>
Mariusz	Mojzych	Siedlce	A-25
Maja	Morawiak	Warszawa	R-16
Filip	Moskal	Wrocław	A-60
Marcin	Moskwa	Wrocław	B-49
Jakub	Mrzygłód	Poznań	A-33
Marta	Mulawka	Lublin	A-27
Tadeusz	Muzioł	Toruń	A-81, B-29, B-60
Marian	Myskiv	Ukraina	<i>B-36</i>
Kamil	Nawojowski	Kraków	A-79
Wojciech	Nitek	Kraków	A-16, A-17
Ďorota	Nowak-Woźny	Wrocław	<i>B</i> -82
Klaudia	Nowakowska	Kraków	B-70
Aldona	Nowicka	Lublin	<i>B-48</i>
Marta	Nowicka	Poznań	A-42
Magdalena	Nowosielska	Łódź	<i>B-13</i>
Dmitry	Nuzhnyy	Czechy	A-72
Andrzej	Okuniewski	Gdańsk	A-65
Andrzej	Olczak	Łódź	A-22, A-23, A-31, A-32, A-34,
Ū			A-35, B-17, B-20, B-23
Ewa	Olender	Siedlce	A-38
Teresa	Olszewska	Gdańsk	A-39
Marta	Orlikowska	Gdańsk	B-5
Katarzyna	Ostrowska	Kraków	A-20
Marcin	Oszajca	Kraków	R-3, B-39, B-40, B-69
Barbara	Pacholczyk-	Łódź	A-23, B-11
	Sienicka		
Katarzyna	Pasińska	Wrocław	A-77
Wojciech	Paszkowicz	Warszawa	B-35
Robert	Paszkowski	Chorzów	B-81
Ewa	Patyk-	Poznań	A-47
	Kaźmierczak		
Olek	Pavlyuk	Ukraina	B-44
Czesław	Pawlaczyk	Poznań	A-72, A-73
Antoni	Pawłowski	Poznań	A-72, A-73
Bogusław	Penc	Kraków	<i>R-11</i> , <i>B-77</i>
Rafał	Petrus	Wrocław	B-46
Jan	Petzelt	Czechv	A-72
	-	- /	

Anna	Piecha	Wrocław	R-9
Ewa	Pietrasik	Chorzów	B-68
Ewa	Pietrasik	Katowice	<i>B-67</i>
Adam	Pietraszko	Wrocław	A-77, B-41, B-53
Wojciech	Pietruś	Kraków	A-68
Anna	Pietrzak	Łódź	A-31, B-22, B-47
Monika	Pietrzak	Łódź	<i>B-22</i>
Agnieszka J.	Pietrzyk-	Łódź	R-21
U	Brzezińska		
Bartłomiej	Pigulski	Wrocław	B-52, B-55, B-56, B-57
Joanna	Pisarek	Warszawa	B-34
Edvta	Piskorska-	Wrocław	R-10
	Hommel		
Paweł	Piszora	Poznań	B-83, B-87
Agnieszka	Pladzvk	Gdańsk	A-64
Robert	Podgainv	Kraków	A-81
Marcin	Podsiadło	Poznań	A-43
Katarzyna	Pogorzelec-	Poznań	A-73. B-53
111111125111	Glaser	1 0211411	11 /0, 2 00
A gnieszka	Polit	Kraków	R-20 B-2
Tadeusz	Połoński	Gdańsk	A-39
Przemyslaw	Porebski	USA	R-19
Tomasz	Poreba	Szwaicaria	A-70
Aleksandra	Półrolniczak	Poznań	A-62, A-63, A-66
Krystian	Prusik	Chorzów	B-72, B-76
Kamila	Pruszkowska	Warszawa	A-37, A-55
Maciei	Ptak	Wrocław	B-71
Anna	Pvra	Wrocław	A-7
Andriv	Pvrih	Ukraina	A-12, A-13, A-14, B-21
Stefano	Racionni	Szwicaria	A-69
Joanna	Raczynska	Poznań	A-9
Klaudia	Radula-Janik	Opole	A-87
Svlwia	Radwan	Wrocław	B-58
Paulina	Rataiczyk	Poznań	A-41
Piotr	Reinhardt	Wrocław	B-27
Milan	Remko	Słowacia	A-31
Svlwia	Rodziewicz-	Gdańsk	B-5
~;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;	Motowidło		
Bartlomiei	Rosa	Warszawa	B-24
Damian	Rosiak	Gdańsk	A-65
Jedrzei	Rum	Łódź	B-3
Maria	Rutkiewicz	Łódź	B-3. B-4
Agnieszka	Rvdz	Kraków	A-20
Joanna	Rymarczyk	Warszawa	A-85
Woiciech	Rypniewski	Poznań	R-22, A-8
Katarzvna	Rzesikowska	Kraków	A-19
Piotr	Salwa	Chorzów	A-83
Fabiola	Saniuan-Szklarz	Warszawa	<i>B</i> -7
		-	

Paulina	Saramak	Gdańsk	A-44
Volodymyr	Sashuk	Warszawa	A-26, B-24
Oleksandra	Savchenko	Lublin	<i>B</i> -7
Maxim	Savinov	Czechy	A-72
Dominik	Schaniel	Francja	R-25
Susan	Schorr	Niemcy	R-1, R-2
Götz	Schuck	Niemcy	R-2
Tomasz	Seidler	Kraków	A-11, A-20
Paweł	Serda	Kraków	B-42
Ivan	Shabalin	USA	R-19, A-3, A-4
Alexei	Shekhovtsov	Ukraina	B-35
Leonid A.	Shemchuk	Ukraina	B-19
Svitlana	Shishkina	Ukraina	B-28
Rafał	Siciński	Warszawa	A-55
Milosz	Siczek	Wrocław	B-43, B-75
Artur	Sikorski	Gdańsk	A-39, B-8
Monika	Siuda	Kraków	B-2
<i>A</i> .	Sivachenko	Ukraina	<i>B-77</i>
Agnieszka	Skórska-Stania	Kraków	A-18, B-18
Alicja	Skrzypek	Lublin	A-28
Stanisław	Skrzypek	Kraków	A-79
Krzysztof	Skrzypiec	Lublin	<i>B-48</i>
Natalia	Skwiot	Poznań	A-53
Yurii	Slyvka	Ukraina	R-4, B-36
Adrianna	Sławińska	Kraków	B-42
Piotr	Smoleński	Wrocław	B-64, B-65
Szymon	Sobczak	Poznań	A-24, A-41, A-48, A-66, A-71
Dorota	Sobera	Wrocław	B-46
Pawel	Socha	Warszawa	A-30
Katarzyna	Stadnicka	Kraków	R-27, A-20
Andrzej	Stańczak	Łódź	A-34, A-46, B-14
Szymon	Stolarek	Warszawa	R-14
<i>W</i> .	Stręk	Wrocław	A-76
Danuta	Stróż	Chorzów	<i>B</i> -72, <i>B</i> -73
Radosław	Strzałka	Kraków	A-82, B-1
Aneta	Suseł	Poznań	A-12, A-13, A-14
Szymon	Sutuła	Warszawa	B-10
Sławomir	Szafert	Wrocław	A-57, B-52, B-55, B-56, B-57
Marek	Szczerba	Kraków	B-37
Małgorzata	Szczesio	Łódź	A-21, A-22, , A-23, A-34, A-35,
			A-46, B-6, B-11, B-14, B-17,
			B-20, B-23
Kamil	Szpotkowski	Poznań	A-6
Marta	Szumilak	Łódź	A-34, A-46, B-14
Agnieszka	Szumna	Warszawa	<i>B</i> -24
Marian Antoni	Szurgot	Łódź	B-84, B-85, B-86
Henryk	Szymczak	Warszawa	<i>B</i> -77
Marta	Szymczak	Gdansk	B-5

Malgorzata	Szvnkowska	Łódź	R-13
Andrzei	Szynkowsku Szytuła	Kraków	R-11 R-77
Katarzyna	Ślonokura	Wrocław	B-58 B-59
Fwoling	Śliwa	Wrocław	B = 50, B = 57 B = 64, B = 65
Izabola	Suwu	WIOCIUW	D-04 , D-0 3
Izabela	Ćlimi ale	Domań	15 D 1
Joanna	Suwiak Świeto ścino	F 02nan V roltów	A-J, D-I
Joanna	Smietanska	Krakow	B-1 D 25
wioleta	Smiszek-Lindert	Sosnowiec	B-25
Marcin	Swiątkowski ć	Łodz	A-50, A-75
Paweł	Swiec	Chorzow	B-/2, B-/3
Jolanta	Swiergiel	Poznań	A-54
Wiesław	Swietnicki	Wrocław	A-7
Julita	Tałaj	Łódź	R-24
Koichi	Tanaka	Japonia	<i>R-16</i>
Daniel	Tchoń	Warszawa	B-33
Waldemar	Tejchman	Kraków	A-16, A-18
Natalia	Tereba	Toruń	A-81, B-29
Bartosz	Terlecki	Chorzów	B-78
<i>P. V.</i>	Tishchenko	Ukraina	A-88
Daniel	Többens	Niemcy	R-2
Aleksandra	Tołoczko	Wrocław	B-75
Paweł	Tomaszewski	Wrocław	B-74
Adam	Truchlewski	Łódź	A-34, B-14
Zbigniew	Trybuła	Poznań	A-77
Kinga	Trzcińska	Warszawa	A-86
Ilona	Turowska-Tyrk	Wrocław	R-26, B-66
Kamil	Twaróg	Wrocław	B-32
Magdalena	Tworzvdło	Kraków	<i>R-20, B-2</i>
Ewa	Tykarska	Poznań	A-42, A-51
Marzena	Tvkarska	Warszawa	B-51
Yuriv	Tvvanchuk	Ukraina	B-77
Yutaro	Uebavashi	Javonia	R-16
Zofia	Urbańczyk-	Warszawa	R-16
	Lipkowska		
V.	Valkov	Ukraina	B-77
Markus C.	Wahl	Niemcy	R-21
Monika	Wanat	Warszawa	B-10
Anna M.	Waszkielewicz	Kraków	A-17
Marek	Weselski	Wrocław	B-12 B-45 B-62 B-63 B-75
Rarbara	Wicher	Poznań	A-42
Malgorzata	Widelicka	Poznań	B-53
Fwa	Wieczorek-	Poznań	B-19
Ewa	Dziurla	1 OZIIdii	D 17
Marain	Wierzehowski	Ροπαή	A 12
Marcin Marcus I	Wintor	102nun	\mathbf{R}_{-12}
Marcus J. Jalauk	Wojojochowski	U.K. Wroolow	$\mathbf{N}^{-1}\mathbf{\Delta}$
JaKUD Teenne	Woinonska	WIOCIAW Vroków	$\mathbf{N}^{-12}, \mathbf{A}^{-31}, \mathbf{D}^{-22}$
	vv ojnarska Wojtor z 1-	NIAKOW Tomuń	A-11, A-20 D 60
Andrzej	vv ojiczak	TOrun	D-00

Sławomir	Wojtulewski	Białystok	R-7, A-40
Wojciech	Wolf	Łódź	A-31, B-22, B-47
Janusz	Wolny	Kraków	A-82, B-1
Marek	Wołcyrz	Wrocław	R-10
Krzysztof	Woźniak	Warszawa	B-7, B-10
Piotr	Woźniak	Wrocław	A-84
Paulina	Wróbel	Kraków	A-2
Robert	Wróbel	Wrocław	A-60
Tomasz	Wróbel	Lublin	A-21
Grzegorz	Wrzeszcz	Toruń	A-81, B-29
Madgalena	Wujak	Toruń	B-60
Waldemar	Wysocki	Siedlce	A-25, A-38
Yegor	Yartsev	Ukraina	<i>B-28</i>
Marcin	Zaborowski	Łódź	B-13
Janusz,	Zachara	Warszawa	A-80
Paweł	Zajdel	Chorzow	<i>B-67, B-68</i>
Lucjusz	Zaprutko	Poznań	A-51, B-19
Sonya	Zareva	Bułgaria	B-50
Bartosz	Zarychta	Opole	B-15, B-16
Maria	Zdanowska-	Poznań	A-73
	Frączek		
Anna	Zep	Warszawa	A-55
Zhengyang	Zhou	Czechy	B-41
Mohamed	Zid	Tunezja	B-71
Faouzi			
Marta	Zielak	Łódź	A-50
Dagmara	Ziembicka	Gdańsk	B-11
Szymon	Ziętkiewicz	Gdańsk	B-5
Ivo	Zizak	Niemcy	<i>R-2</i>
Maciej	Zubko	Chorzów	B-72, B-73, B-76, B-80
Andrzej	Żarczyński	Łódź	B-13
Michał	Żarnik	Łódź	A-23
Ewa	Żesławska	Kraków	A-16, A-17, A-18
Magdalena	Żurowska	Warszawa	B-51

CRYSALISPRO

Experience a new dimension in diffraction imaging with Ewald3D

Instantly spot sample features like:

- Twinning
- Diffuse scatter
- Modulation
- Supercells
 - ...and more



Rigaku Oxford Diffraction is pleased to announce our latest release of CrysAlis^{Pro} featuring the revolutionary Ewald3D. View your diffraction pattern the way nature intended, in 3D, and never miss crucial sample details again. In Ewald3D identifying indexing problems and sample characteristics is easy, in a fully interactive and visual way.

Also in the latest CrysAlis^{Pro} release:

- New powder tools to generate high-quality, sharp patterns more easily.
- Hardware support for the new XtaLAB Synergy line as well as older Rigaku equipment.
- Simple workflows and fast sample identification in seconds with the "What Is this?" tool.

Download it from our user forum today. www.RigakuXrayForum.com



Hugenottenallee 167 63263 Neu-Isenburg, Germany TEL +49 610 277 99 - 951 www.Rigaku.com | rese@Rigaku.com





AERIS

BENCHTOP X-RAY DIFFRACTOMETER

- The most intuitive X-ray diffractometer
- · Designed for operator use
- Best-in-class data quality
- Automatable



Available in the editions: Cement, Minerals, Metals and Research



www.malvernpanalytical.com

ISBN 978-83-939559-4-7

