



Рентгеноструктурен анализ и фазова идентификация на нови материали

Р. Николова

Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София; e-mail:rosica.pn@clmc.bas.bg

През десетгодишния период 1995-2004 г. в Лабораторията по монокристален рентгеноструктурен анализ на ЦЛМК бяха разработвани три основни проекта, свързани със синтез и структурна характеристика на различни нови материали с интересни физични свойства и приложение. Като резултат от изследванията са синтезирани над 70 нови фази и са определени кристалните структури на 53 от тях, като кристалографските данни са представени в 41 публикации в международно признати списания и са изнесени 8 доклада на научни конференции.

Проект 1: Синтез, структурни изследвания и фазова характеристика на съединения на перрениевата киселина.

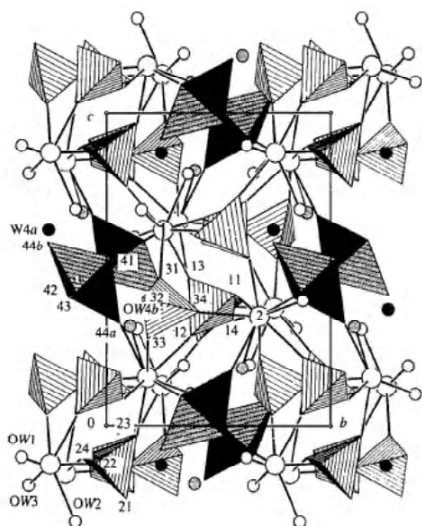
Този проект се развива в периода 1995 – 2000 г., като продължение от мащабно систематично изследване, стартирало през 1990 г., което е свързано с получаване на заместители на известни лазерни и акустооптични материали с шеелитова структура. Използвани са нови, рений съдържащи неорганични съединения, като е търсено приложение на натрупаните промишлени количества амониев перренат в България. В процеса на подготовка на изходните алкалоземни перренати се оказва, че част от литературните данни са неточни, а някои от тях дори неверни. Недостатъчно е изяснен и въпросът за точния състав на стабилните при нормални условия фази на тези съединения. Тези констатации отместиха акцентът на първоначално дефинираната задача към изучаване на хидратите на алкалоземните перренати и в последствие към изучаване на техните адитивни съединения с карбамид, тиокарбамид и техни асиметрични производни. Завършени са три етапа от това изследване, като резултатите са публикувани и въз основа на тях са защитени две дисертации и една дипломна работа. Екипът, работил по изпълнението на тази задача бе ръководен от ст. н.с. Й. Мащичек и след неговото напускане от ст.

н.с. О. Ангелова и включва н.с. К. Косев, н.с. Т. Тодоров, н.с. Р. Николова, специалистите И. Андонова, С. Бакарджиева, Ю. Георгиева и дипломантите В. Великова и П. Василев.

Първият етап на изследването е свързан със синтеза и систематичното изучаване на солите и кристалохидратите от системите $M(\text{ReO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, където $M = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$. За част от съединенията в тези системи има публикувани структурни данни или резултати от ДТА изследвания, рентгенофазови анализи и др. Както вече беше споменато известните данни са непълни и това наложи пълното изследване на споменатите системи, с цел систематизиране на данните за термичната стабилност, границите на съществуване и структурните особености на възможните кристалохидрати. В процеса на работа бяха идентифицирани четири нови фази, а за шест други беше определен точния брой на водни молекули в кристалните им структури. Един от интересните резултати от това изследване е уточнението на кристалната структура на кристалохидрат на стронциев перренат.

Съединението е синтезирано още през 1933 г., но кристалната му структура е решена и публикувана през 1993 г. и авторите го определят, като сескихидрат $2\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Varfolomeev *et al.*, 1993). Предишни и наши резултати от прахов рентгенофазов и ДТА анализи, обаче, сочат наличие на две молекули вода, което наложи кристалната структура да бъде разшифрована отново. Резултатите от монокристалния рентгеноструктурен анализ потвърдиха наличието на две молекули вода. Причината това да не бъде установено (Varfolomeev *et al.*, 1993) е, че в координационната сфера на стронция един кислороден атом от ReO_4 тетраедър и един от водна молекула взаимно се заместват и генерират неподреденост в кристалната структура (фиг. 1).

След синтез и характеризирание на всички фази от изследваните системи е установено, че голяма част от изучаваните съединения кристализират в центросиметрични пространствени групи и тяхна характерна



Фиг. 1. Кристална структура на $\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

особеност е, че сравнително лесно губят част от хидратната си вода след известен престой при нормални условия. Това затруднява изследването не само на кристалната структура, но и на физичните свойства на тези съединения. Резултатите от този първи етап на изследването са публикувани (Todorov, Macicek, 1995; Todorov *et al.*, 1996) и въз основа на тях е подготвена и защитена дисертация (Тодоров, 1996).

Вторият етап на проекта е свързан с изследване на съединенията от по-усложнени системи, а именно тройните системи $\text{M}(\text{ReO}_4)_2 - \text{L} - \text{H}_2\text{O}$, където $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$, а L – органична молекула. Добавянето на органична молекула цели промяна на кристалните структури на известните вече кристалохидрати. Очакванията са, че частичното или пълно заместване на водната молекула с органична ще стабилизира структурата им и че новополучените адитивни съединения ще бъдат подходящи за нелинейно оптични материали. Избрани са две органични молекули с аналогични донорно-акцепторни центрове – карбамид $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$, означаван по-долу, като „urea” и тиокарбамид $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ означаван по-долу, като „tu”. Кристално-химичните им особености са добре изучени и това, което ги прави интересни като моделиращ елемент за неорганичните матрици са сравнително голямата им диполен момент и възможността да бъдат едновременно донори и акцептори на водородни връзки, което е важен фактор при тримерното подреждане на структурните единици. За разлика от първия етап на изследването, при който част от съединенията в изучаваните системи бяха известни, разглежданите системи във втория етап бяха напълно нови и за първи път изучавани от колектива на лабораторията. Това наложи в началото да бъдат систематизирани известните данни за съединенията на карбамида и тиокарбамида със соли на двувалентните метали. Оказа се, че с изключение на някои соли на кадмия няма систематично

изучени тройни системи, включващи сол на двувалентен метал, карбамид или тиокарбамид и вода. Броят на органичните молекули в познатите съединения варира от една до шест, като увеличаването му води до формиране на аналогични структури, изградени от комплексни катиони и аниони. Във всички познати съединения водородните връзки оказват стабилизираща роля при тримерното подреждане на структурните единици. Тези изводи насочиха нашето внимание към три основни аспекта в изследването:

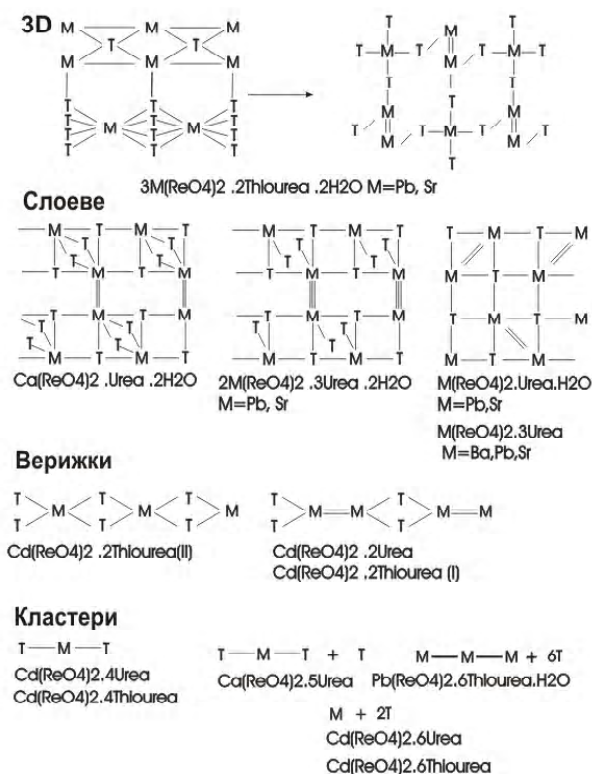
- Синтезите да се проведат при различни моларни съотношения на изходните съединения: перрениева сол на двувалентен метал, карбамид или тиокарбамид $[\text{M}(\text{ReO}_4)_2 : n\text{L}, n = 1, 2, 3, 4, 5, 6]$. В последствие границите бяха разширени и допълнително бяха изучени системите при $n < 1$, както и при $n > 1$;
- Да се изследва влиянието на водородните връзки;
- Да се систематизират структурните единици на всички известни и новополучени съединения, като се направят изводи за начина на формирането им и да се сравнят структурните особености на съединенията на карбамида и тиокарбамида.

Тъй като изходните вещества са добре разтворими във вода, синтезите бяха извършвани от воден разтвор, който се изпаряваше при стайна температура и температура от 60°C . В резултат в изследваните системи бяха идентифицирани осемнадесет нови фази, като за по-голямата част от тях бяха дефинирани условията за получаване в чист вид. Всички новополучени съединения кристализират под форма на бели прозрачни призматични кристали, стабилни както при стайна температура, така и при облъчване с рентгеново лъчение. След израстване на подходящи кристали бяха определени кристалните структури на дванадесет нови съединения на соли на двувалентните перренати с карбамид и шест с тиокарбамид. Установена е изоструктурност на оловния и стронциев карбамид хидрат и на оловен, стронциев и бариев перренат с три молекули карбамид. Публикувани са структурните данни и сравнителните характеристики на хидратите и съответните адукти на следните съединения:

$\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{urea}$ (Macicek *et al.*, 1995a), $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Macicek *et al.*, 1995b), $3\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{tu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Macicek, Angelova, 1995), $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{urea}$ (Angelova *et al.*, 1996a), $2\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{urea} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Angelova, Macicek, 1996), $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{tu}$ (Petrova *et al.*, 1996a), $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{tu}$ (Petrova *et al.*, 1996b), $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 6\text{tu}$ (Petrova *et al.*, 1997), $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 4\text{U}$, $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 6\text{U}$ и $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 5\text{U}$ (Petrova *et al.*, 2000a). По темата са представени три доклада на научни конференции (Angelova, 1995; Macicek, 1995; Angelova, 1996).

Като допълнение към това изследване бяха синтезирани и структурно охарактеризирани съединенията на кадмиев нитрат с две, четири и шест молекули тиокарбамид (Petrova *et al.*, 2000b), оловен ацетат и оловен формиат с тиокарбамид. Тава отклонение от основната

тема се наложи поради необходимостта от по-пълно изучаване на влиянието на анионната част при формиране на кристалната структура на адуктите. Част от изследванията, проведени през втория етап, са систематизирани и въз основа на тях е защитена дисертация (Николова, 2004). За по-лесно и точно формулиране на структурните особености на карбамидните и тиокарбамидни адукти е предложен общ метод за представяне на структурните единици, изграждащи изучаваните съединения. Оказа се, че изучаваните от нас съединения са изградени от десет вида структурни единици (фиг. 2).



Фиг. 2. Структурни единици, изграждащи съединенията на карбамид и тиокарбамид с двувалентни перренати. При изработване на схемите са използвани следните означения: М – метален полиедър; Т – рениев тетраедър; общите атоми са означени с тире – един общ атом; = два общи атома и т.н.

След завършване на втория етап от изследването са направени следните изводи:

- Всички разглеждани перренати образуват съединения с карбамида, но само оловния и кадмиев перренати реагират с тиокарбамид и формират смесени съединения;

- Кадмиевият перренат образува с карбамида и тиокарбамида съединения с аналогични структури, докато структурите на оловния перренат с карбамид значително се различават от тези с тиокарбамид;

- Съединенията на stronций и оловен перренат с една молекула карбамид са изоструктурни, както и тези на stronций, бариев и оловен перренати с три молекули карбамид;

- Систематизирани са данните за кристалните структури на известните съединения на соли на двувалентните метали с карбамид и тиокарбамид;

- Дефинирани са структурните мотиви, които изграждат изучаваните съединения и са формулирани особеностите на карбамидните и тиокарбамидните адукти.

По отношение на поставената в началото задача за получаване на материали за нелинейната оптика бяха направени следните изводи. Материалите от изучавания клас кристализират лесно от воден разтвор във вид на прозрачни призматични кристали, стабилни при нормални условия. За съжаление по-голяма част от тях кристализират в centrosymetрични пространствени групи. Само две от получените съединения кристализират в неcentrosymetрични пространствени групи и то тези, в които относителното съдържание на карбамид в структурата е < 1.

Тези изводи бяха важни като отправна точка за следващите етапи на изследването, а именно изследване на смесени съединения на соли на двувалентни метали и карбамид или тиокарбамид, с относително съдържание на органичната молекула < 1, от една страна, и получаване на асиметрични производни на карбамида и тиокарбамида и използването им като моделиращ елемент, от друга.

Третият етап от изследването е свързан със синтез на асиметрични производни на карбамида, съдържащи функционализирани арилни заместители с различни индуктивни и р-донорно-акцепторни свойства. Целта бе получаването на съединения, притежаващи висока поляризуемост, които да бъдат използвани като моделиращи елементи в неорганични матрици. Разглеждани са три типа съединения: заместени във фенилната група N – фенил карбамиди; заместени в арилния остатък - N – (2 – пиридинил) карбамиди; арилни производни на алофаноила. Усилията бяха насочени върху разработване на достатъчно универсален и удобен за лабораторно приложение метод за синтез на тези производни. Изследвано е взаимодействието на 2-аминопиридин с карбамид и тиокарбамид, на 2-амино-3-нитропиридин с карбамид и на 2-амино-5-нитропиридин с карбамид. Реакциите са провеждани при моларно съотношение на реагентите 1:1, реакционно време 5 часа и температура 150°C. Получените продукти бяха използвани за синтез на соли 2-пиридинилкарбамид и неорганични киселини: 2-пиридилиум-карбамид перренат, 2-пиридилиум-карбамид перхлорат, 2-пиридилиум-карбамид хлорид, кадмиев тиоцианат тиокарбамид, оловен перренат 2-пиридилиум-карбамид, кадмиев тиоцианат 2-пиридилиум-карбамид. В допълнение са изследвани реакциите 2-пиридинилкарбамид с оловен нитрат и кадмиев дихидрогенфосфат с цел получаване на първоначални данни за влиянието на типа на металния катион и донорноакцепторните свойства на анионната част. Реакциите бяха провеждани в кисела среда, което доведе до протониране на пиридилкарбамида и обра-

зуване на адукти на съответните киселини. За сравнение са изследвани аналогични реакции на 2-амино-3-нитро пиридин и 2-амино-5-нитро-пиридин с кадмиев дихидроген фосфат, но отново се получава съответния киселинен продукт. През третия етап на изследването са синтезирани и структурно охарактеризирани осем нови съединения: едно съединение асиметрично производно на карбамида (2-pyridyl)urea (Velikova *et al.*, 1997a) и едно съединение асиметрично производно на тиокарбамида N (tert- Butyl) – 3-(2-pyridyl)tu (Angelova *et al.*, 1999); три адукта с неорганични киселини (2-pyridinium)urea perchhenate (Velikova *et al.*, 1997b), (2-pyridinium)urea perchlorate (Velikova *et al.*, 1997c) и N-(2-pyridinium)urea nitrate (Velikova, *et al.*, 1999b) и три междинни продукта от синтетичните схеми 2-amino-5-nitro-pyridine, 3-nitro-2-pyridone (Velikova *et al.*, 1997d) и 2(Nitroamino) pyridine (Angelova *et al.*, 1998). По темата е представен един постер на научна конференция (Velikova, Angelova, 1997).

От анализа на извършеното са направени следните изводи:

- Синтезираните карбамидни и тиокарбамидни производни, както и анализираниите междинни продукти от техния синтез, преимуществено кристализират в центросиметрични пространствени групи и са неподходящи за целите на нелинейната оптика;

- Синтезираните адукти на неорганични киселини също кристализират в центросиметрични пространствени групи и са неподходящи като нелинейно оптични материали;

- Изследваните адукти показват ниска термична стабилност, ниска устойчивост на светлинно облъчване и престояване, дори в твърда фаза.

Резултатите от третия етап са систематизирани в два доклада на научни конференции (Angelova, 1996; Velikova, Angelova, 1997) и една дипломна работа, защитена от Великова.

Работата по тази тема е финансирана частично от Национален Фонд „Научни изследвания”, чрез три тригодишни проекти: проекти X-68, X-402 и X588. Изследванията приключват през 2000 г., когато съставът на лабораторията е редуциран. Тъй като темата е все още актуална и изследването не е напълно завършено, в следващите години работата по тази тема ще бъде подновена.

Проект 2: Синтез на магнезиево хлоратен дефолиант

Работата по тази тема е свързана със заявка от Институт по малотонажни химически производства НЕОХИМ ЕАД, Димитровград. За осъществяване на задачата се работи две години. Екипът, който осъществява проекта включва: Й. Мащичек, О. Ангелова, К. Косев, Т. Тодоров, Р. Николова и Ю. Георгиева.

Използването на хлоратни дефолианти особено при производството на памук води до засоляване на почвите, поради наличие в препаратите на значителни количества съпътстващи соли без синергичен ефект. Освен това, магнезиевият хлорат $Mg(ClO_3)_2$, който се използва като дефолиант е много хигроскопичен и изисква специални условия при съхранение и пренос. Индустриалният метод за производството му включва главно $NaClO_3$ и $MgCl_2$ като стартови реагенти, при което отделянето на съпътстващите соли при производството е трудно осъществимо. В лабораторията е разработен и предложен нов метод за производство, включващ използването на $MgSO_4$, $NaClO_3$ и карбамид. Този метод води до образуването на $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6urea$, качествено нов дефолиант с добра биологична активност (Todorov *et al.*, 1998a). Пълното заместване на кристализационна вода с молекули карбамид подобрява качеството на дефолианта, защото го прави практически резистентен при атмосферни условия. Освен това, смесеното съединение има двоен ефект, като дефолиант и като наторяващо вещество. Образци от препарата бяха показани на изложението по случай 130 години на Българска академия на науките.

Работата по тази тема наложи изучаването на тройната система $MgSO_4$ -Urea- H_2O . Според публикуваните данни в тази система има известно само едно съединение $MgSO_4 \cdot Urea \cdot H_2O$. При нашите изследвания бяха идентифицирани и структурно охарактеризирани още две съединения, а именно $MgSO_4 \cdot 4Urea \cdot H_2O$ и $MSO_4 \cdot 6Urea \cdot 0.5 H_2O$ (Todorov *et al.* 1998b; 1998c).

Проект 3: Структурна характеристика на синтетични органични кристали с потенциални нелинейно оптични (NLO) свойства

Работата по тази тема е в сътрудничество с научно изследователски екип, с ръководител ст. н. с. Цонко Колев от Институт по Органична Химия – БАН.

Съвременната наука и техника налагат все по-строги изисквания към свойствата на материалите. В квантовата физика, лазерната техника и оптоелектроника все по-често се използват материали, които доскоро представляваха само теоретичен интерес. Част от тях са и органичните съединения. Изследванията през последните години в посока на търсене на органични НЛО материали доведоха до обособяване на цели класове от органични съединения с проявени нелинейно-оптични свойства, като полидиацетилени, аминокиселини и техните производни, карбамид, тиокарбамид и техни производни, поляризирани имини и др. В лабораторията са определени структурите на девет нови съединения: dithiocyanate trimethyl [2-(2-methyl-2-propenoyloxy)-ethyl]ammonium iodite (Angelova *et al.*, 1996a); (R)-(-)-1-Phenylglycinium hydrogen squarate monohydrate (Angelova *et al.*, 1996c); L-Argininium hydrogen squarate (Angelova *et al.*, 1996d); Ammonium Hydrogensquarate hydrate (Kolev *et al.*, 2000); Bis

(phenylguanidium) carbonate monohydrate (Kolev *et al.*, 2001); 2-guanidinium-1-aminocarboxylate monohydrate (Kolev *et al.*, 2003); (R)-2-[(2-Ethoxy-3,4-dioxocyclobut-1-en-1-yl)amino]-3-phenylpropanamide hemihydrate (Kolev *et al.*, 2004); 2,2-Dihydroxychalcone (Kashino *et al.*, 2001).

Работата по темата продължава с изследване на нови съединения, производни на амигуанидин, естери на аминокиселини, както и смесени органични съединения, съдържащи квадратна киселина. По-голямата част от тях кристализират в нецентросиметрични пространствени групи, едно от важните условия даден материал да може да бъде използван в нелинейната оптика. Част от новополучените съединения биха могли да имат приложение и като транспортни молекули за пренос на лекарствени препарати в организма.

Наличният в ЦЛМК монокристален дифрактометър е единствен в България и това е причина освен основните теми, по които се работи в лабораторията, тук да се правят структурни изследвания на много други нови материали, природни или синтетични, предоставени от колеги от ЦЛМК и други екипи от различни институти и учебни заведения в страната.

Изследвани са включения в монокристали на LiB_3O_5 , получени по метода TSSG (top-seeded solution method) в системата $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$. (Nihtianova *et al.*, 1997). Определени са кристалните структури на $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$ (Shumov *et al.*, 1999), синтетични хлорсъдържащи оловно-антимоновни сулфосоли (Kostov, Macicek, 1995; Kostov-Kytin *et al.*, 1997), различни метало-органични комплекси (Macicek *et al.*, 1996; Bonchev *et al.*, 2001; Teravitcharova *et al.*, 1997; Dryanska *et al.*, 1995; Khristov *et al.*, 1998), кристали-диелектрици (Petrova *et al.*, 1997). Осъществени са изследвания, свързани със структурна и фазова характеристика на селенитите на редкоземните елементи (Stantsheva *et al.*, 1998).

Освен структурните изследвания на различни нови материали трябва да се отбележи приноса на екипа на лабораторията за уточняване на структурните типове на фосфатните минерали. Тази задача е част от програма, разработвана от Комисията по класификация на минералите към Международната Минералогическа Асоциация и по нея бе работено три години, под ръководството на проф. Lima-de-Faria, член на Комисията по кристалографска номенклатура към Международния кристалографски съюз. Резултатите са представени в два доклада (Angelova, 1997; Petrova, 1997) и един постер (Todorov *et al.*, 1997) на XVII Европейска Кристалографска Конференция, проведена в Лисабон, Португалия.

Екипът на лабораторията участва в подготовката на прецизни прахови рентгенограми на над 100 нови съединения, които са включени в базата данни на Международния център за дифракционни данни (ICDD).

Литература

- Петрова, Р. 2004. *Структурна характеристика на съединенията от системата $M(\text{ReO}_4)_2 - L - \text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$; $L = \text{CO}(\text{NH}_2)_2, \text{CS}(\text{NH}_2)_2$* . - Автореферат на докторска дисертация.
- Тодоров, Т. 1996. *Фазови и структурни зависимости в псевдобинарните системи $M(\text{ReO}_4)_2 - \text{H}_2\text{O}$, $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$* . - Автореферат на докторска дисертация.
- Angelova, O., K. Kosev, V. Atanasov. 1999. A N (tert-Butyl)-3-(2-pyridyl)thiourea. - *Acta Cryst.*, C55, 220-222.
- Angelova, O., J. Macicek. 1996. Structures of molecular adducts of inorganic salts. V. Non-centrosymmetric $2\text{Sr}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{Urea} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - *Z. Kristallogr.*, 211, 513-517.
- Angelova, O., J. Macicek, K. Kossev, N. Kosseva. 1996a. Trimethyl [2-(2-methyl-2-propenoxyloxy)-ethyl]ammonium iodide (Methacryloylcholine iodide). - *Acta Cryst.*, C52, 2216-2218.
- Angelova, O., J. Macicek, R. Petrova, T. Todorov, B. Mihailova. 1996b. Structure of molecular adducts of inorganic salts. IV. Comparison of the $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{Urea}$ and $\text{Cd}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - *Z. Kristallogr.*, 211, 163 - 169.
- Angelova, O., R. Petrova, V. Atanasov. 1998. 2(Nitroamino)pyridine. - *Acta Cryst.*, C54, 441-442.
- Angelova, O., R. Petrova, V. Radomirska, T. Kolev. 1996c. Crystalline complexes involving amino acids. II (R)-(-)-1-Phenylglycinium hydrogen squarate monohydrate. - *Acta Cryst.*, C52, 2218-2220.
- Angelova, O., V. Velikova, T. Kolev, V. Radomirska. 1996d. Crystalline complexes involving amino acids. I. L-Argininium hydrogen squarate. - *Acta Cryst.*, C52, 3252-3256.
- Bonchev, P., I. Pancheva, T. Todorov, D. Mehandjiev, N. Savov. 2001. Complexation of the antihypertensive drug oxprenolol with copper (II). - *J. Inorganic Biochemistry*, 83, 25- 30.
- Dryanska, V., O. Angelova, J. Macicek, L. Shishkova, P. Denkova, S. Spassov. 1995. Phase-transfer-catalysed additions. Part 12. Preparation and stereochemistry of 4-aryl-3-cyano-1,1-diphenyl-2-azabuta-1,3-dienes. - *J. Chem Research(S)*, 268-269.
- Kashino, S., T. Mitsuro, T. Todorov. 2001. 2,2 - Dihydroxychalcone. - *Acta Cryst.*, E 58, 735 - 737.
- Khristov, M., P. Peshev, O. Angelova, R. Petrova, J. Macicek, 1998. Preparation, thermal behaviour and structure of calcium trifluoroacetate monohydrate. - *Monatshefte fur Chemie*, 129, 1093-1102.
- Kolev Ts., Z. Glavcheva, R. Petrova, O. Angelova. 2000. Ammonium hydrogensquarate – water (3/2). - *Acta Cryst.*, C56, 110-112.
- Kolev, Ts., R. Petrova. 2003. Zwitterionic 2-guanidinium-1-aminocarboxylate monohydrate. - *Acta Cryst.*, E59, o447-o449
- Kolev, Tz., R. Petrova, M. Spiteller. 2004. (R)-2-[(2-Ethoxy-3,4-dioxocyclobut-1-en-1-yl)amino]-3-phenylpropanamide hemihydrate. - *Acta Cryst.* E60, o634-o636.
- Kolev, Ts., T. Todorov, R. Petrova. 2001. Bis (phenylguanidium) carbonate monohydrate. - *Acta Cryst.*, E 57, 1-3.
- Kostov, V., J. Macicek. 1995. Crystal structure of synthetic $\text{Pb}_{13}\text{Sb}_{11}\text{S}_{28}\text{Cl}_3$ - a new view of the crystal chemistry of chloring-bearing lead-antimony sulphosalts. - *Eur. J. Mineral.*, 7, 1007-1018.
- Kostov-Kytin, V., R. Petrova, J. Macicek. 1997. Crystal structure of synthetic $\text{Pb}_{4.32}\text{Sb}_{3.68}\text{S}_{8.68}\text{Cl}_{2.32}$. A chlorine-bearing alternative to $\text{Pb}_4\text{Sb}_4\text{S}_{11}$. - *Eur. J. Mineral.*, 9, 1191-1197.
- Macicek, J., O. Angelova. 1995. Molecular adduct of inorganic salts III. Non-Centrosymmetric $3\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 2\text{tu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. - *Acta Cryst.*, C 51, 2539-2542.
- Macicek, J., O. Angelova, R. Petrova. 1995a. Structures of molecular adducts of inorganic salts. I. $\text{Pb}(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2 \cdot 3\text{Urea}$. - *Z. fur Kristallogr.*, 210, 24-30.
- Macicek, J., O. Angelova, R. Petrova. 1995b. Structures of molecular adducts of inorganic salts. II. $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2 \cdot \text{Urea} \cdot \text{H}_2\text{O}$. - *Z. fur Kristallogr.*, 210, 319-322.
- Macicek, J., G. Gencheva, M. Mitewa 1996. Tetrakis(creatinine) platinum(II) Dithiocyanate. - *Acta Cryst.* C52, 2429-2432.
- Nihtianova, D., D. Shumov, J. Macicek, A. Nenov. 1997. Inclusions in LiB_3O_5 crystals obtained by the top-seeded solution growth method in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system. Part II. - *J. Crystal Growth* 169, 3, 527-533.

- Petrova, D., M. Veleva, S. Dobрева, M. Gospodinov, J. Macicek. 1997. Growth, structure, dielectric behavior and AC-conductivity of pyrochlore lead-scandium tantalate single crystals. - *Materials Research Bulletin* 32, 11, 1543-1549.
- Petrova, R., O. Angelova, S. Bakardjieva, J. Macicek. 1996b. Molecular adducts of inorganic salts. VII Cd(ReO₄)₂·4tu(tu-thiourea). - *Acta Cryst.* C52, 2432-2434.
- Petrova, R., O. Angelova, J. Macicek. 1996a. Molecular adducts of inorganic salts. VI The dimorphism of Cd(ReO₄)₂·2tu(tu-thiourea). - *Acta Cryst.* C52, 1935-1939.
- Petrova, R., O. Angelova, J. Macicek. 1997. Molecular adducts of inorganic salts. VII Cadmium tetraoxorhenium hexakis(thiourea) hydrate. - *Acta Cryst.*, C53, 565-568.
- Petrova, R., S. Bakardjieva, T. Todorov. 2000b. Structure of molecular adducts of inorganic salts. VIII Thiourea complexes of cadmium nitrate. - *Z. Kristallogr.*, 215, 118-121.
- Petrova, R., T. Todorov, S. Bakardjieva, B. Mihailova, O. Angelova. 2000a. Crystal structures of Cd(ReO₄)₂·4U, Cd(ReO₄)₂·6U and Ca(ReO₄)₂·5U. Synthesis and characterization of urea adducts from the system M(ReO₄)₂·U·H₂O, M = Ca, Sr, Ba, Pb; U = urea. - *Z. Kristallography*, 215, 309-316.
- Shumov, D., V. Nikolov, D. Nihtianova, J. Macicek, J. Georgieva, A. Nenov. 1999. High temperature solutions suitable for the growth of NdAl₃(BO₃)₄ crystals. - *J. Crystal Growth* 172, 3-4, 478-485.
- Stantsheva, M., R. Petrova, J. Macicek. 1998. Neodymium diselenite selenious acide dihydrate-structure and conformation of Se₂O₅ group. - *Acta Cryst.*, C54, 699-700
- Tepavitcharova, S., J. Macicek, C. Balarew, C. Tzvetkova, O. Angelova. 1997. The double salts Me⁺Br·Me²⁺Br·2.6H₂O (Me⁺ = K, NH₄, Rb; Me²⁺ = Co, Ni). - *Journal of Solid State Chemistry*, 129, 2, 2000-2005.
- Todorov, T., O. Angelova, J. Macicek. 1996. The covered water in the structure of Sr(ReO₄)₂·2H₂O: a revision of the sesquihydrate model. - *Acta Cryst.* C52, 1319-1323.
- Todorov, T., J. Macicek. 1995. Barium Perrhenate Monohydrate. - *Acta Cryst.*, C51, 1034-1038.
- Todorov, T., R. Petrova, K. Kossev, J. Matcicek, O. Angelova. 1998a. Hexakis (urea-O) magnezium dichlorate. - *Acta Cryst.*, C54, 927-929.
- Todorov, T., R. Petrova, K. Kossev, J. Matcicek, O. Angelova. 1998b. Magnezium sulphate tetraurea monohydrate. - *Acta Cryst.*, C54, 456-458.
- Todorov, T., R. Petrova, K. Kossev, J. Macicek, O. Angelova. 1998c. Magnesium sulphate hexaurea hemihydrate. - *Acta Cryst.*, C54, 1758-1760.
- Varfolomeev, M. B., J. Fush, H-J. Lunk. 1993. - *J. Alloy. Compd.*, 210, 261-265.
- Velikova, V., O. Angelova, K. Kossev. 1997a. N-(2-Pyridyl)urea. - *Acta Cryst.*, C53, 1273-1275.
- Velikova, V., O. Angelova, R. Petrova, K. Kossev. 1997c. N-(2-Pyridinium)urea perchlorate. - *Acta Cryst.*, C53, 971-973.
- Velikova, V., K. Kossev, O. Angelova. 1997d. Molecular complex of 2-amino-5-nitro-pyridine and 3-nitro-2-pyridone. - *Acta Cryst.*, C53, 1270-1273.
- Velikova, V., O. Angelova, S. Bakardjieva. 1999. N-(2-Pyridinium)urea nitrate. - *Acta Cryst.*, C55, 1328-1330.
- Velikova, V., R. Petrova, O. Angelova. 1997b N-(2-Pyridinium)urea perrhenate. - *Acta Cryst.*, C53, 1230-1232.

Доклади от научни конференции

- Angelova, O. 1995. Thiourea adducts of M(ReO₄)₂ M = Pb, Cd. - *XVI Europ. Crystallogr. Meeting*, ECM-16, Lund, Sweden.
- Angelova, O. 1996. Can small organic molecules introduce nonlinearity into an inorganic matrix? - Report at the *XVII Congress and General Assembly of IUCr*, Seattle, USA.
- Angelova, O. 1997. Structural classification of the inorganic orthophosphates-principles and formulae. - *Seventeenth European Crystallographic Meeting*, Lisbon - Portugal.
- Macicek, J. 1995. Urea-water completion and competition in divalent perrhenates. - *XVI Europ. Crystallogr. Meeting*, ECM-16, Lund, Sweden.
- Macicek, J. 1995. Report at the *Meeting on Rietveld method*, Moscow, Russia.
- Petrova, R. 1997. Structural classification of simple phosphate minerals. - *Seventeenth European Crystallographic Meeting*, Lisbon - Portugal.
- Todorov, T., R. Petrova, O. Angelova. 1997. Structural motifs in halogen and hydroxyl-containing phosphate minerals. - *XVII European Crystallographic Meeting*, Lisbon - Portugal.
- Velikova, V., Angelova, O. 1997. Structures of 2-pyridylurea (I) and 2-pyridyliumurea perrhenate (II) and Perchlorate (III). - *XVII European Crystallographic Meeting*, ECM-17, Lisbon - Portugal.