

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

XXI КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА

Изводи радова

21st CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

Abstracts



Ужице – Užice
2014

XXI KONFERENCIJA SRPSKOG KRISTALOGRAFSKOG DRUŠTVA
Изводи радова

21st CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts

Издавач – Publisher:
Српско кристалографско друштво,
Ђушина 7, 11000 Београд, тел./факс: 2635-217
Serbian Crystallographic Society,
Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia, phone/fax: 381-11-2635-217

За издавача – For the publisher:
Дејан Полети – Dejan Poleti

Уредник – Editor:
Дејан Полети – Dejan Poleti

Технички уредник – Technical editor:
Александра Дапчевић – Aleksandra Đapčević

уз помоћ – with help of:
Сабине Ковач – Sabina Kovač
Лидије Радовановић – Lidija Radovanović
Бојане Симовић – Bojana Simović

Издавање ове публикације омогућено је финансијском помоћи Министарства
просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије
This publication is financially supported by the Ministry of Education, Science and
Technology of the Republic of Serbia

© Српско кристалографско друштво – Serbian Crystallographic Society

ISBN 978-86-912959-1-2

Штампа – Printing:
Развојно-истраживачки центар графичког инжењерства
Технолошко-металуршког факултета
Београд, Карнегијева 4
Research & Development Center of Graphical Engineering
Faculty of Technology and Metallurgy
Belgrade, Karnegijeva 4

Тираж – Copies: 100
Београд – Belgrade
2014



XXI КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА

21st CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

Научни одбор - *Scientific Committee:*

Др Дејан Полети, ТМФ, Београд / Dr. Dejan Poletić, TMF, Belgrade

Др Јелена Роган, ТМФ, Београд / Dr. Jelena Rogan, TMF, Belgrade

Др Љиљана Карановић, РГФ, Београд / Dr. Ljiljana Karanović, RGF, Belgrade

Др Александар Кременовић, РГФ, Београд / Dr. Aleksandar Kremenović, RGF, Belgrade

Др Предраг Вулић, РГФ, Београд / Dr. Predrag Vulić, RGF, Belgrade

Др Агнеш Капор, ПМФ, Нови Сад / Dr. Agneš Kapor, PMF, Novi Sad

Др Срђан Ракић, ПМФ, Нови Сад / Dr. Srđan Rakić, PMF, Novi Sad

Др Оливера Клисурић, ПМФ, Нови Сад / Dr. Olivera Klisurić, PMF, Novi Sad

Др Снежана Зарић, ХФ, Београд / Dr. Snežana Zarić, HF, Belgrade

Др Братислав Антић, ИНН „ВИНЧА”, Београд / Dr. Bratislav Antić, INS “VINČA”, Belgrade

Др Горан Богдановић, ИНН „ВИНЧА”, Београд / Dr. Goran Bogdanović, INS “VINČA”, Belgrade

Др Слађана Новаковић, ИНН „ВИНЧА”, Београд / Dr. Slađana Novaković, INS “VINČA”, Belgrade

Организациони одбор - *Organizing Committee:*

Дејан Полети, ТМФ, Београд / Dejan Poletić, TMF, Belgrade

Јелена Роган, ТМФ, Београд / Jelena Rogan, TMF, Belgrade

Александра Дапчевић, ТМФ, Београд / Aleksandra Dapčević, TMF, Belgrade

Бојана Симовић, ИМСИ, Београд / Bojana Simović, IMSI, Belgrade

Лидија Радовановић, ИЦ - ТМФ, Београд / Lidija Radovanović, IC - TMF, Belgrade

Јелена Здравковић, ИЦ - ТМФ, Београд / Jelena Zdravković, IC - TMF, Belgrade

Љиљана Карановић, РГФ, Београд / Ljiljana Karanović, RGF, Belgrade

Александра Росић, РГФ, Београд / Aleksandra Rosić, RGF, Belgrade

Александар Кременовић, РГФ, Београд / Aleksandar Kremenović, RGF, Belgrade

Предраг Вулић, РГФ, Београд / Predrag Vulić, RGF, Belgrade

Сабина Ковач, РГФ, Београд / Sabina Kovač, RGF, Belgrade

CONTENTS - САДРЖАЈ

ON THE OCCASION OF THE INTERNATIONAL YEAR OF CRYSTALLOGRAPHY – ПОВОДОМ МЕЂУНАРОДНЕ ГОДИНЕ КРИСТАЛОГРАФИЈЕ

Lj. Karanović <i>CRYSTALLOGRAPHY IN SERBIA – KRISTALOGRAFIJA U SRBIJI</i>	2
---	---

PLENARY LECTURES – ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

D. Poleti, Lj. Karanović <i>A SHORT HISTORY OF CRYSTALLOGRAPHY OVER VERY LONG TIMES</i>	14
---	----

D. Poleti, Lj. Karanović <i>KRATKA ISTORIJA KRISTALOGRAFIJE TOKOM VEOMA DUGOG VREMENSKOG PERIODA</i>	16
--	----

J. Popović, M. Jurić, L. Androš, A. Šantić, K. Molčanov, M. Vrankić <i>NANOCRYSTALLINE MIXED METAL OXIDES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE</i>	18
--	----

T. Balić-Žunić <i>CRYSTALLOGRAPHY IN MINERALOGY IN THE XXI CENTURY</i>	20
--	----

R. Miletich, T. Pippinger, K.S. Scheidl, G.D. Gatta, P. Lotti, M. Merlini, W.A. Crichton, M. Hanfland <i>GOING TO EXTREMES – ADVANCES AND IMPLICATIONS OF EXPERIMENTAL IN-SITU CRYSTALLOGRAPHY</i>	22
--	----

ORAL PRESENTATIONS – САОПШТЕЊА

T. Đorđević, A. Wittwer <i>TERNARY X(II)–As(III)–O OXIDES: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND RAMAN SPECTRA OF NiAs₂O₄</i>	24
--	----

T. Ђорђевић, A. Wittwer <i>ТЕРНАРНИ X(II)–As(III)–O ОКСИДИ: СИНТЕЗА, КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И РАМАНСКИ СПЕКТРИ NiAs₂O₄</i>	25
---	----

P. Dabić, S. Kovač, Lj. Karanović, D. Poleti, T. Đorđević <i>SYNTHESIS, STRUCTURAL FEATURES AND FTIR SPECTRA OF (C₂H₁₀N₂)(Co_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄)₂ AND H_{1,8}(C₂H₈N₂)(Fe_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄)₂</i>	26
---	----

P. Dabić, S. Kovač, Lj. Karanović, D. Poleti, T. Đorđević <i>SINTEZA, STRUKTURNE KARAKTERISTIKE I FTIR SPEKTRI (C₂H₁₀N₂)(Co_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄)₂ I H_{1,8}(C₂H₈N₂)(Fe_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄)₂</i>	27
--	----

M. Đukić, M. Ćendić, Z. Matović, S. Belošević, O. Klisurić <i>CRYSTAL STRUCTURE AND ANALYSIS OF COMPLEX</i> <i>trans(O₆) [Ba(H₂O)₄][Ni(pddadp)]·4H₂O</i>	28
M. Ђукић, М. Ћендић, З. Матовић, С. Белошевић, О. Клисурић <i>КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И АНАЛИЗА КОМПЛЕКСА</i> <i>trans(O₆) [Ba(H₂O)₄][Ni(pddadp)]·4H₂O</i>	29
O. Klisurić, J. Ajduković, E. Djurendić, M. Sakač, K. Penov Gaši <i>THREE CRYSTAL STRUCTURES OF NOVEL 17α-PICOLYL AND</i> <i>17(E)-PICOLINYLIDENE A-MODIFIED ANDROSTANE DERIVATIVES</i>	30
O. Klisurić, J. Ajduković, E. Djurendić, M. Sakač, K. Penov Gaši <i>TRI KRISTALNE STRUKTURE 17α-PIKOLIL I</i> <i>17(E)-PIKOLINILIDEN A-MODIFIKOVANIH ANDROSTANSKIH DERIVATA</i>	31
D. Stojković, V. Jevtić, N. Vuković, S. Sukdolak, G. Radić, I. Potočňák, S. Trifunović <i>SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF METHYL</i> <i>2-(1-(2,4-DIOXOCHROMAN-3-YLIDENE)ETHYLAMINO)-3-METHYLBUTANOATE</i>	32
D. Stojković, V. Jevtić, N. Vuković, S. Sukdolak, G. Radić, I. Potočňák, S. Trifunović <i>SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA</i> <i>METIL 2-(1-(2,4-DIOKSOHROMAN-3-ILIDEN)ETILAMINO)-3-METIL BUTANOATA</i>	33
M. Mijajlović, M. Nikolić, G. Radić, V. Jevtić, Z. Ratković, O. Klisurić, S. Trifunović <i>CRYSTAL STRUCTURE OF THE S-BUTYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID</i>	34
M. Mijajlović, M. Nikolić, G. Radić, V. Jevtić, Z. Ratković, O. Klisurić, S. Trifunović <i>KRISTALNA STRUKTURA S-BUTIL DERIVATA TIOSALICILNE KISELINE</i>	35
A. Ćernok, E. Bykova, T. Boffa Ballaran, H-P. Liermann, M. Hanfland, L. Dubrovinsky <i>PRESSURE-INDUCED PHASE TRANSITIONS IN COESITE</i>	36
A. Ćernok, E. Bykova, T. Boffa Ballaran, H-P. Liermann, M. Hanfland, L. Dubrovinsky <i>FAZNI PRELAZI U KOUZITU POD VISOKIM PRITISKOM</i>	37
A. Kremenović, P. Vulić <i>DISORDERED KALSILITE KAlSiO₄</i>	38
A. Кременовић, П. Вулић <i>НЕУРЕЂЕНИ КАЛСИЛИТ KAlSiO₄</i>	39
M. Mitrović, B. Misailović, B. Radiša, A. Žekić <i>THE INFLUENCE OF DISSOLUTION AND REFACETING ON</i> <i>{100} FACE GROWTH RATE DISPERSION OF SODIUM CHLORATE CRYSTALS</i>	40
M. Митровић, Б. Мисаиловић, Б. Радиша, А. Жекић <i>УТИЦАЈ РАСТВАРАЊА И РЕФАЦЕТИРАЊА НА</i> <i>ДИСПЕРЗИЈЕ БРЗИНА РАСТА {100} ПЛОСНИ КРИСТАЛА НАТРИЈУМ-ХЛОРАТА</i>	41
D. Malenoy, J. Dragelj, G. Janjić, S. Zarić <i>STACKING OR EVEN LARGER DISPLACEMENT? PARALLEL INTERACTIONS</i> <i>OF ORGANOMETALLIC SANDWICHES AND HALF-SANDWICHES</i>	42
Д. Маленов, Ј. Драгељ, Г. Јањић, С. Зарић <i>СТЕКИНГ ИЛИ ЈОШ ВЕЋА ПОМЕРАЊА? ПАРАЛЕЛНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ</i> <i>ОРГАНОМЕТАЛНИХ СЕНДВИЧА И ПОЛУСЕНДВИЧА</i>	43

<u>M. Nikolić</u>, M. Mijajlović, G. Radić, V. Jevtić, Z. Ratković, S. Novaković, G. Bogdanović, S. Trifunović <i>CRYSTAL STRUCTURE OF BINUCLEAR Cu(II) COMPLEX WITH S-ETHYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID</i>	44
<u>M. Nikolić</u>, M. Mijajlović, G. Radić, V. Jevtić, Z. Ratković, S. Novaković, G. Bogdanović, S. Trifunović <i>KRISTALNA STRUKTURA BINUKLEARNOG KOMPLEKSA Cu(II) SA S-ETIL DERIVATOM TIOSALICILNE KISELINE</i>	45
<u>M. Rodić</u>, V. Leovac, Lj. Vojinović-Ješić, M. Joksović <i>SYNTHESES AND STRUCTURES OF COPPER(II) COMPLEXES WITH DI-2-PIRIDYL KETONE 1-ADAMANTOYLHYDRAZONE</i>	46
<u>M. Rodić</u>, V. Leovac, Lj. Vojinović-Ješić, M. Joksović <i>SINTEZE I STRUKTURE KOMPLEKSA BAKRA(II) SA 1-ADAMANTOILHIDRAZONOM DI-2-PIRIDIL KETONA</i>	47

POSTER PRESENTATIONS – ПОСТЕРСКА СЕКЦИЈА

<u>D. Francuski</u>, V. Đorđević, I. Pruner, D. Radojković <i>MOLECULAR BASIS OF RARE COAGULATION DISORDER UNREVEALED BY CRYSTAL STRUCTURE BASED PROTEIN MODELS</i>	50
<u>Ђ. Француски</u>, В. Ђорђевић, И. Прунер, Д. Радојковић <i>МОЛЕКУЛАРНИ МЕХАНИЗАМ РЕТКОГ ПОРЕМЕЋАЈА КОАГУЛАЦИЈЕ ЗАСНОВАН НА ПРОТЕИНСКОМ МОДЕЛУ ИЗ КРИСТАЛНИХ СТРУКТУРА</i>	51
<u>M. Bijelić</u>, I. Đerđ, J. Popović, Z. Skoko <i>INSIGHT INTO MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT BY THE XBroad PROGRAM: CASE OF Al-Zn SOLID SOLUTION AND MULTIFERROIC Ba₂CoTeO₆</i>	52
<u>M. Bijelić</u>, I. Đerđ, J. Popović, Z. Skoko <i>UVID U RAZVOJ MIKROSTRUKTURE PROGRAMOM XBroad: SLUČAJ STVARANJA ČVRSTE OTOPINE Al-Zn I MULTIFEROIČNOG Ba₂CoTeO₆</i>	53
<u>D. Randelović</u>, P. Vulić, V. Cvetković <i>CHARACTERIZATION OF MINE SOILS FORMED ON LOOSE SEDIMENTS FROM THE COPPER MINE OVERBUDEN IN BOR, SERBIA</i>	54
<u>Д. Ранђеловић</u>, П. Вулић, В. Цветковић <i>КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ДЕПОСОЛА НЕВЕЗАНИХ СЕДИМЕНАТА ОДЛАГАЛИШТА ОТКРИВКЕ РУДНИКА БАКРА У БОРУ, СРБИЈА</i>	55
M. Mitrović, <u>B. Misailović</u>, V. Radiša, A. Žekić <i>DEPENDENCE OF GROWTH RATE DISPERSION OF SODIUM CHLORATE CRYSTALS ON INITIAL CONDITIONS OF DISSOLUTION</i>	56
M. Митровић, <u>Б. Мисаиловић</u>, В. Радиша, А. Жекић <i>ЗАВИСНОСТ ДИСПЕРЗИЈА БРЗИНА РАСТА КРИСТАЛА НАТРИЈУМ-ХЛОРАТА ОД ПОЧЕТНИХ УСЛОВА РАСТВАРАЊА</i>	57

Ž. Radovanović, Đ. Veljović, L. Radovanović, R. Petrović, Đ. Janačković <i>Ag⁺-DOPED HYDROXYAPATITE: CELL PARAMETERS, MORPHOLOGY, THERMAL AND SPECTRAL PROPERTIES</i>	58
Ž. Radovanović, Đ. Veljović, L. Radovanović, R. Petrović, Đ. Janačković <i>HIDROKSIAPATIT DOPIRAN Ag⁺-JONIMA: PARAMETRI JEDINIČNE ĆELIJE, MORFOLOGIJA, TERMALNA I SPEKTRALNA SVOJSTVA</i>	59
S. Ilić-Stojanović, V. Nikolić, Lj. Nikolić, A. Zdravković, A. Kapor, S. Petrović, A. Tačić <i>THE INCLUSION COMPLEX OF NAPROXEN: 2-HYDROXYPROPYL-β-CYCLODEXTRIN AND PHOTOSTABILITY</i>	60
S. Ilić-Stojanović, V. Nikolić, Lj. Nikolić, A. Zdravković, A. Kapor, S. Petrović, A. Tačić <i>INKLUZIONI KOMPLEKS NAPROKSEN: 2-HIDROKSIPROPIL-β-CIKLODEKSTRIN I FOTOSTABILNOST</i>	61
Z. Popović, M. Đaković <i>IMPACT OF METAL COORDINATION ON AMIDE SYNTHONS IN ISONICOTINAMIDE COMPLEXES</i>	62
Z. Popović, M. Đaković <i>UTJECAJ KOORDINACIJE METALA NA AMIDNE SINTONE U IZONIKOTINAMIDNIM KOMPLEKSIMA</i>	63
L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti <i>ZIGZAG METAL-ORGANIC POLYMER: (2,2'-DIPYRIDYLAMINE)(TEREPHTALATO)ZINC(II) HYDRATE</i>	64
L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti <i>CIK-ČAK METAL-ORGANSKI POLIMER: (2,2'-DIPYRIDILAMIN)(TEREFTALATO)CINK(II)-HIDRAT</i>	65
B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, K. Anđelković <i>SQUARE-PLANAR COMPLEXES OF Ni(II) WITH 2-(DIPHENYLPHOSPHINO) 4-PHENYLSEMICARBAZONE</i>	66
B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, K. Anđelković <i>KVADRATNO-PLANARNI KOMPLEKSI Ni(II) SA 2-(DIFENILFOSFINO)BENZALDEHID 4-FENILSEMIKARBAZONOM</i>	67
T. Todorović, O. Klisurić, K. Anđelković, N. Filipović <i>SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL BEHAVIOR OF Cu(II) AND Zn(II) COMPLEXES WITH (E)-2-[N'-(1-PYRIDIN-2-YL-ETHYLIDENE)HYDRAZINO]ACETIC ACID (αOH). CRYSTAL STRUCTURE OF [Zn₂(αOH)₂Cl₂]</i>	68
T. Todorović, O. Klisurić, K. Anđelković, N. Filipović <i>SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I TERMIČKO PONAŠANJE KOMPLEKSA Cu(II) I Zn(II) SA (E)-2-[N'-(1-PIRIDIN-2-IL-ETILIDEN)HIDRAZINO]SIRČETNOM KISELINOM (αOH). KRISTALNA STRUKTURA [Zn₂(αOH)₂Cl₂]</i>	69
S. Kovač, Lj. Karanović, A. Wittwer, T. Đorđević <i>BARIUM COPPER(II) DIARSENATE, BaCuAs₂O₇</i>	70
C. Ковач, Л. Карановић, А. Витвер, Т. Ђорђевић <i>БАРИЈУМ-БАКАР(II)-ДИАРСЕНАТ, BaCuAs₂O₇</i>	71

<u>T. Đorđević, D. Poleti, Lj. Karanović</u> <i>IONOTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $(C_6H_{11}N_2)_2(Cu_3Br_7)$</i>	72
<u>T. Ђорђевић, Д. Полети, Љ. Карановић</u> <i>ЈОНОТЕРМАЛНА СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА $(C_6H_{11}N_2)_2(Cu_3Br_7)$</i>	73
<u>E. Mrkalić, G. Pelosi, Z. Matović</u> <i>SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF POTASSIUM-(MALAMIDO- N,N'-DIPROPIONATO)PALLADIUM(II)-HYDRATE, $C_9H_{12}K_2N_2O_7Pd$</i>	74
<u>E. Мркалић, G. Pelosi, З. Матовић</u> <i>СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА КАЛИЈУМ -(МАЛАМИДО- -N,N'-ДИПРОПИОНАТО)-ПАЛАДИЈУМ(II)-ХИДРАТА, $C_9H_{12}K_2N_2O_7Pd$</i>	75
<u>M. Jeremić, P. Comba, H. Wadepohl</u> <i>SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF cis-equatorial-SODIUM (ETHYLENEDIAMINE-N,N,N'-TRIACETATO)CHLORIDORHODATE(III) MONOHYDRATE, $Na[RhCl(ed3a)] \cdot H_2O$</i>	76
<u>M. Јеремић, P. Comba, H. Wadepohl</u> <i>СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА cis-equatorial-НАТРИЈУМ- -(ЕТИЛЕНДИАМИН-N,N,N'-ТРИАЦЕТАТО)ХЛОРИДОРОДАТ(III)- -МОНОХИДРАТА, $Na[RhCl(ed3a)] \cdot H_2O$</i>	77
<u>V. Jevtić, S. Trifunović, D. Stojković, G. Radić, N. Vuković, S. Sukdolak, S. Novaković, G. Bogdanović</u> <i>SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF METHYL 2-METHYL-2-(2-OXOTETRAHYDROFURAN-3-YL)-4-THIAZOLIDINE-4-CARBOXYLATE</i>	78
<u>V. Јевтић, S. Трифуновић, D. Стојковић, G. Радић, N. Вуковић, S. Суколак, S. Новковић, G. Богдановић</u> <i>SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA METIL 2-METIL-2-(2-OKSOTETRAHIDROFURAN-3-IL)TIAZOLIDIN-4-KARBOKSILATA</i>	79
<u>V. Matović, M. Vasojević, Z. Matović</u> <i>STRUCTURE AND ANALYSIS OF TRANS(O_3)-$[Na(H_2O)_3][Rh(ed3ap)]$ COMPLEX</i>	80
<u>V. Матовић, M. Васојевић, З. Матовић</u> <i>СТРУКТУРА И АНАЛИЗА TRANS(O_3)-$[Na(H_2O)_3][Rh(ed3ap)]$ КОМПЛЕКСА</i>	81
<u>D. Veljković, J. Andrić, V. Medaković, S. Zarić</u> <i>ELECTROSTATIC POTENTIALS OF NUCLEIC BASES AND GEOMETRIES OF C-H/O INTERACTIONS</i>	82
<u>Д. Вељковић, Ј. Андрић, В. Медаковић, С. Зарић</u> <i>ЕЛЕКТРОСТАТИЧКИ ПОТЕНЦИЈАЛИ НУКЛЕИНСКИХ БАЗА И ГЕОМЕТРИЈЕ C-H/O ИНТЕРАКЦИЈА</i>	83
<u>D. Ninković, J. Andrić, S. Malkov, S. Zarić</u> <i>WHAT ARE THE PREFERRED HORIZONTAL DISPLACEMENTS OF AROMATIC-AROMATIC INTERACTIONS?</i>	84
<u>Д. Нинковић, Ј. Андрић, С. Малков, С. Зарић</u> <i>КОЈА СУ ПРЕФЕРЕНТНА ХОРИЗОНТАЛНА ПОМЕРАЊА АРОМАТИЧНО-АРОМАТИЧНИХ ИНТЕРАКЦИЈА?</i>	85

G. Janjić, V. Medaković, J. Blagojević, D. Vojislavljević-Vasilev, S. Zarić <i>THE INFLUENCE OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURES IN CRYSTALS ON INTERACTIONS OF WATER MOLECULES AND AROMATIC RINGS</i>	86
Г. Јањић, В. Медаковић, Ј. Благојевић, Д. Војислављевић-Василев, С. Зарић <i>УТИЦАЈ СУПРАМОЛЕКУЛСКИХ СТРУКТУРА У КРИСТАЛИМА НА ИНТЕРАКЦИЈИ ВОДЕ И АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА</i>	87
M. Misini, J. Andrić, S. Zarić <i>ORIENTATIONS OF AQUA LIGANDS IN CRYSTAL STRUCTURE OF TETRAHEDRAL COMPLEXES</i>	88
M. Misini, J. Andrić, S. Zarić <i>ORIJEKACIJA AKVA LIGANADA U KRISTALNIM STRUKTURAMA TETRAEDARSKIH KOMPLEKSA METALA</i>	89
B. Francuski, Đ. Francuski, S. Novaković, G. Bogdanović <i>ACCEPTOR ABILITIES OF THE SULFUR ATOM IN THE THIOSEMICARBAZIDE MOLECULE. DFT STUDY</i>	90
B. Francuski, Đ. Francuski, S. Novaković, G. Bogdanović <i>PROUČAVANJE AKCEPTORSKIH SPOSOBNOSTI ATOMA SUMPORA U MOLEKULU TIOSEMIKARBAZIDA PRIMENOM DFT METODE</i>	91
J. Plavša, M. Nedeljković, E. Petri <i>USE OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA TO MODEL THE MOLECULAR STRUCTURES AND FUNCTIONS OF 17β-HSD OXIDOREDUCTASES</i>	92
J. Plavša, M. Nedeljković, E. Petri <i>UPOTREBA KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA ZA MODELOVANJE MOLEKULARNIH STRUKTURA I FUNKCIJA 17β-HSD OKSIDOREDUKTAZE</i>	93
IN MEMORIAM	
Dr. Ilija Krstanović (1927 - 2011)	96
Dr. Radovan Dimitrijević (1947 - 2010)	98

**ON THE OCCASION OF THE INTERNATIONAL
YEAR OF CRYSTALLOGRAPHY**

**ПОВОДОМ МЕЂУНАРОДНЕ
ГОДИНЕ КРИСТАЛОГРАФИЈЕ**

CRYSTALLOGRAPHY IN SERBIA KRISTALOGRAFIJA U SRBIJI

Lj. Karanović

*Laboratorija za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu,
Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija*
*Laboratory for Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade,
Đušina 7, 11000 Beograd, Serbia*
e-mail: ljkaranovic@rgf.bg.ac.rs

On the occasion of declaring by the General Assembly of the United Nations the Year 2014 as the International Year of Crystallography, the brief history and the current state of crystallography in Serbia was outlined.

Abstract

During the 19th and the first half of the 20th century, crystallography in Serbia was developed within the field of mineralogy. The geometrical and optical properties of crystals were mainly studied. A major contribution to the development of crystallography and mineralogy at those times was given by professors of Belgrade College and later Belgrade University, Jovan Žujović, Sima Ložanić and Sava Urošević. Sava Urošević published university textbooks “Geometrical Crystallography” (1903) and “Physical Crystallography” (1910), which illustrate a long tradition of teaching crystallography in Serbia. Considerable progress has been made by Svetolik Stefanović, the first scientist who used crystallographic methods in the study of minerals. His findings on the ornaments monoclinic symmetry were published in 1904.

An intensification and extension of the crystallographic educational and research work took place after the second world war in 1945 in the former Yugoslavia. In the year 1946 Stojan Pavlović became a chief and in 1951 Ilija Krstanović became an assistant at the Institute of Mineralogy and Petrology. Soon after that the first crystal structure of the mineral zircon, $ZrSiO_4$, was determined and published by Ilija Krstanović, in 1958. At the same time, a group for structural research was established in the former Institute “Boris Kidrič” in Vinča (now the Institute of Nuclear Sciences “Vinča”, INS “Vinča”). In 1961 Ilija Krstanović earned his Ph.D. by defending the thesis entitled “X-ray examination of the structure of zircon and monazite group of minerals”, and in 1963 Ljubica Manojlović earned her Ph.D. by defending the thesis entitled “X-ray structural studies of crystal and molecular structure of the compound p,p'-dihydroxytiobenzophenone monohydrate”. These doctorates were the first two in crystallography at the University of Belgrade. In 1973 the Laboratory for Structural Analysis of Crystals at the Institute of Physics, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, University of Novi Sad, was founded. Since then crystallography evolved into a modern scientific discipline, in which the crystal structure is the centre of interest. In addition, a systematic analysis of the polycrystalline materials has considerably increased, as well as the knowledge of material properties and technical skill resulting from it. Besides two universities, in Belgrade and Novi Sad, some departments

were equipped by modern X-ray powder diffractometers, for example, at the INS “Vinča” and some other laboratories, which substantially use crystallographic methods.

The Yugoslav Centre of Crystallography (YCC), as the association of Yugoslav crystallographers, was founded in 1966 and has been active until the end of 1991. The activity of the former YCC in the territory of the Republic of Serbia was further continued through the work of the Serbian Crystallographic Society (SCS). The founding assembly of SCS was held on May 7th, 1992. Nowadays, within the SCS, several groups of crystallographers at universities (Belgrade, Novi Sad, Kragujevac) and at the INS “Vinča” in several independent laboratories for crystallography exist. In addition to mineralogy, crystallographic research groups in chemistry, physics and materials science were grown.

Istorijski pregled

U prvoj polovini XIX veka kristalografija se u Srbiji razvijala u okrilju mineralogije pod pokroviteljstvom srpskih vladara. Prva mineraloška ispitivanja započinje baron fon Herder (Sigismund August Wolfgang Freiherr von Herder) 1835. godine, koji je došao iz Frajberga (Freiberg, Nemačka) na poziv knjaza Miloša Obrenovića i doneo mu na poklon zbirku od 500 minerala. Tokom istraživanja u Srbiji pronalazi nepoznati plavi mineral i u znak zahvalnosti, naziva ga milošin (*miloschin*) po knjazu Milošu Obrenoviću. Za svoj rad od knjaza dobija 1000 dukata i za njega specijalno iskovanu sablju ukrašenu sa 108 brilijanata.



Prvih osam redovnih profesora Beogradskog univerziteta, 1905. godine. Sede, s leva Jovan Žujović, Sima Lozanić, Jovan Cvijić, Mihailo Petrović Alas; stoje, s leva Andra Stevanović, Dragoljub Pavlović, Milić Radovanović i Ljubomir Jovanović (http://sh.wikipedia.org/wiki/Jovan_Žujović).

Nešto kasnije saksonski profesor mineralogije August Brajthaupt (Johann Friedrich August Breithaupt), u svom radu „*Bestimmung neuer Mineralien; Serbian oder Miloschin*” publikovanom 1838. godine u nemačkom časopisu *Journal für Praktische Chemie* (sada *Advanced Synthesis & Catalysis*), naziva ga srbin ili mилоšin. U šestom prerađenom izdanju Sistematike minerala (*System of Mineralogy*) američkog geologa i mineraloga J. D. Dana (James Dwight Dana), koje je izašlo 1892. godine i čiji je urednik bio njegov sin E. S. Dana (Edward Salisbury Dana), promenjeno je ime iz *miloschin* u *miloschite*, da bi bilo u skladu sa engleskom terminologijom.

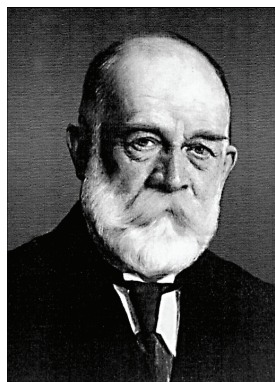
U drugoj polovini XIX i početkom XX veka u Srbiji se prvenstveno proučavaju geometrijske i optičke osobine kristala. O tome svedoči izveštaj za godine 1880 – 1888, kojeg je napisao Jovan Žujović (1856 – 1936) o Mineraloškom kabinetu Velike škole (1863 – 1905) u Beogradu, u kome on navodi da je, osim minerala i stena, u posebnoj „učeničkoj zbirci” bilo još 20 modela kristala, goniometar, refraktometar, polarizacioni mikroskop i drugo. Katedra za mineralogiju i geologiju osnovana je 1880. godine na Velikoj školi, a nastavu je preuzeo Jovan Žujović. Par godina kasnije 1884. godine Sima Lozanić, profesor hemije na Velikoj školi, ispituje hemijska svojstva mилоšina i izdvaja plavi i zeleni varijetet, mилоšin i aleksandrolit, koji dobija ime po kralju Aleksandru. Njegovi rezultati pokazuju da su po hemijskom sastavu oba minerala hidratizirani silikati hroma i aluminijuma i da oba nastaju raspadanjem avalita. Avalit, koji je nazvan po Avali, mestu gde je nađen, po hemijskom sastavu je hidratizirani alumosilikat kalijuma sa izvesnom količinom hroma. Tek kasnije optičkim ispitivanjem utvrđeno je da sve to nisu bili novi minerali već da su mилоšin i aleksandrolit hromom bogati halojziti, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, a da je avalit hromom bogati ilit, $(\text{K},\text{Na})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Veoma sličan mилоšinu je milanit, nazvan po kralju Milanu Obrenoviću, koga je u piritskim ležištima Bora i Majdanpeka pronašao Emil Tice (Emil Tietze) i u Beču objavio 1870. godine rad pod naslovom „*Geologische notizen aus dem nordöstlichen Serbien*” gde daje prikaz novog minerala milanita. Sličnu sudbinu imali su timacit i gamzigradit, koje je pronašao August Brajthaupt, koji je 1861. godine objavio rad pod naslovom „*Timazit, eine neue Gesteinart, und Gamsigradit, ein neuer Amphibol*” u nemačkom časopisu *Berg- und hüttenmännische Zeitung*. Kasnija kristalografska i druga ispitivanja pokazala su da je stena timacit, koja je dobila naziv po reci Timok, isto što i andezit, a da je mineral gamzigradit isto što i edenit, tj. vrsta hornblende, $(\text{K},\text{Na})(\text{Ca},\text{Fe})_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Cr},\text{Ti},\text{Al})_5(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Gamzigradit je dobio ime po Gamzigradu, gradiću nedaleko od Zaječara, čuvenom po arheološkom nalazištu antičke rimske carske palate *Felix Romuliana*.

Godine 1883. osnovan je Geološki zavod Velike škole, a 1889. izdvojena je kao zasebna Katedra za mineralogiju i petrografiju i formiran Mineraloški zavod, koji od 1905. godine menja naziv u Mineraloško-petrografski zavod (u daljem tekstu: Zavod). Velika škola je iste 1905. godine reorganizovana u Univerzitet po ugledu na ostale evropske univerzitete. Predmete iz mineralogije i petrografije na Katedri za mineralogiju i geologiju na Velikoj školi i mesto upravnika Zavoda preuzeo je, po njegovom osnivanju, Sava Urošević (1863 – 1930), đak Jovana Žujovića. Univerzitetski udžbenici Save Uroševića „Geometrijska kristalografija” iz 1903. i „Fizička kristalografija” iz 1910. godine govore o dujoj tradiciji podučavanja kristalografije u Srbiji.

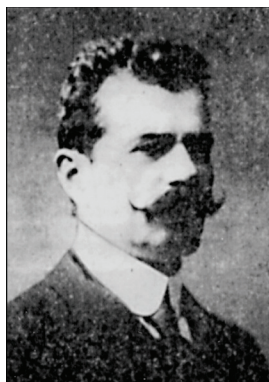
Od početka XX veka do 1912. godine vežbanja iz kristalografije u Zavodu vodio je Svetolik Stevanović (1869 – 1953), koji se vratio u Srbiju nakon što je doktorirao u Minhenu kod profesora Pola Grota (Paul Groth) 1902. godine. Smatra se da je Svetolik

Stevanović prvi srpski kristalograf. Koristeći kristalografska merenja odredio je bližnjenje i monokliničnu simetriju auripigmenta, As_2S_3 , minerala sa Alšara, Makedonija, i o tome objavio rad 1904. godine u nemačkom časopisu *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie*. Bavio se silikatnim i sulfidnim mineralima, što mu je donelo značajan ugled u Evropi [1, 2].

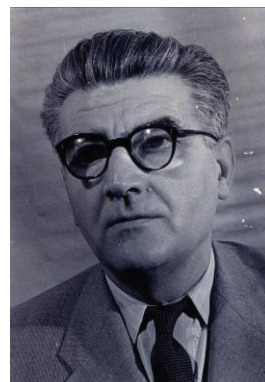
U vreme I svetskog rata rad u Zavodu je prestao, ali je nakon rata obnovljen i tokom celog perioda između dva svetska rata obavlja se nastava iz predmeta mineralogija i petrografija. Godine 1939. za docenta je izabran Stojan Pavlović (1903 – 1981). Za vreme boravka u Parizu od 1927. do 1936. godine u Mineraloškoj laboratoriji Muzeja prirodnih nauka u Parizu, Stojan Pavlović se specijalizovao za metode ispitivanja minerala termičkom i rendgenskom analizom. Doktorirao je na Sorboni 1936. godine kod profesora Antoana Lakroa (Antoine François Alfred Lacroix). Još dok je bio u Parizu, bavio se proučavanjem stena sa Zlatibora, metalčnih minerala iz naše zemlje, manganskih minerala i minerala iz nanosa [1,2].



Sava Urošević
(1863 – 1930) [1]



Svetolik Stevanović
(1869 – 1953) [1]



Stojan Pavlović
(1903 – 1981)

Oslobođenje 1945. godine Zavod dočekuje sa dva profesora: Stojanom Pavlovićem, koji je 1946. postao upravnik Zavoda i Jovanom Tomićem (1891 – 1946). Godinu dana kasnije, 1947, Prirodno-matematički odsek Filozofskog fakulteta postaje Prirodno-matematički fakultet (u daljem tekstu PMF). Reorganizacijom nastave na Filozofskom fakultetu 1948. godine, Zavod je izdvojen kao posebna grupa na PMF-u. Godine 1951. za asistenta za kristalografiju u Zavodu postavljen je Ilija Krstanović (1927 – 2011), gde učestvuje u izgradnji rendgenske aparature za ispitivanje struktura monokristala koja je završena 1958. godine. Godine 1952. od do tada zajedničke Katedre za mineralogiju i geologiju izdvaja se samostalna Katedra za mineralogiju i petrografiju sa Stojanom Pavlovićem kao šefom. Prvi kurs iz kristalografije na Univerzitetu u Beogradu uveden je upravo na izdvojenoj Katedri za mineralogiju i petrografiju. U toku sledećih nekoliko godina na Katedri za mineralogiju i petrografiju konstruisana je prva rendgenska aparatura za kristalografska istraživanja, a ubrzo zatim određena je i prva kristalna struktura minerala cirkona, $ZrSiO_4$ (Krstanović, I. R., *Redetermination of oxygen parameters in zircon ($ZrSiO_4$)*, 1958, *Acta Crystallographica*, 11, 896-897). Ilija Krstanović boravi na specijalizaciji u Americi na dva univerziteta (od 1959. do 1961. godine na *Pennsylvania State University* i od 1965. do 1966. godine na *University of Chichago*) i po povratku

preuzima nastavu iz kristalografije. Na Katedri za mineralogiju i petrografiju počinju da rade i mlađi saradnici. Godine 1956. za asistenta je izabrana Gordana Radukić, koja se specijalizuje u oblasti metoda optičke kristalografije i proučava minerale iz grupe liskuna, a 1959. za stručnog saradnika za rendgensku kristalografiju postavljen je Stevan Đurić. Do 1961. godine Zavod se nalazio u Dobračinoj ulici br. 16, kad je preseljen u novu zgradu PMF-a [1, 2]. Prerastanje u zaseban fakultet, kao i preseljenje PMF-a, 1961. godine, u novu zgradu na Studentskom trgu 12-16, omogućilo je nastavak razvoja.

Nezavisno od Zavoda na PMF-u, godine 1949. formiraju se Rudarski i Geološki fakultet kao posebne celine. Geološki fakultet činile su Katedra za mineralogiju i petrografiju, Katedra za geologiju i paleontologiju, Katedra za inženjersku geologiju, Katedra za ekonomsku geologiju i Katedra za primenjenu geofiziku. Godine 1952. Geološki fakultet se seli iz zgrade Tehničkog fakulteta u zgradu u Đušinoj 7. Nekoliko godina posle osnivanja, Geološki fakultet se spaja sa Rudarskim fakultetom u jedinstveni Rudarsko-geološki fakultet [2].

Desetak godina kasnije, 1962. spajaju se mineraloško-petrološke i geološko-paleontološke grupe PMF-a, sa geološkim i geofizičkim grupama Rudarsko-geološkog fakulteta. Tako nastaje jedinstveni Geološki odsek kao deo Rudarsko-geološkog fakulteta (u daljem tekstu RGF). Kao delovi Geološkog odseka na RGF-u formiraju se Katedra za mineralogiju i kristalografiju, kojom rukovodi Stojan Pavlović i Katedra za petrologiju i geohemiju, kojom rukovodi Milan Ilić (1903 – 1991).

Istovremeno, na inicijativu Pavla Savića, formirana je grupa za strukturna istraživanja u tadašnjem institutu „Boris Kidrič” u Vinči (danas Institut za nuklearne nauke „Vinča“, u daljem tekstu Institut). Početkom 1960. godine Institut dobija vrhunsku opremu za kristalografska i strukturna istraživanja: rendgenski difraktometar za prah i neutronske difraktometar za prah i monokristale. Postavljaju se i prvi kristalografski programi na računarima u Institutu (računar ZUSE Z23) i građevinskom preduzeću „Energoprojekt” (računar Elliott 803 B) i počinje njihova primena u određivanju kristalnih struktura neorganskih soli, kompleksnih jedinjenja i minerala. Odbranjene su i prve dve doktorske disertacije iz kristalografije na Univerzitetu u Beogradu: Ilija Krstanović, 1961, „Rendgensko ispitivanje strukture minerala grupe cirkona i monacita”; Ljubica Manojlović, 1963, „Rendgeno-strukturna studija kristalne i molekulske strukture jedinjenja p,p'-dihidroksitiobenzofenon monohidrata”. U Institutu je značajna primena kristalografije u razvoju keramičkih materijala, dok se na Katedri za mineralogiju i petrologiju RGF-a nastavlja proučavanje minerala (serpentina, minerala glina itd.). U to vreme rendgenskom kristalografijom u Institutu bave se Rajna Herak (penzionisana 1991) i kasnije Bogdan Prelesnik (1938 – 1996). Oboje su bili eminentni kristalografi koji su publikovali veliki broj radova i opremili laboratoriju novim difraktometrom (Enraf-Nonius CAD4) za prikupljanje difrakcionih podataka na monokristalima.

Nedugo posle formiranja Katedre za mineralogiju i kristalografiju na RGF-u već 1963. godine, uvode se novi predmeti, a Laboratorija za kristalografiju nabavlja nove aparate: automatski rendgenski difraktometar za monokristale SYNTEX P 1 i rendgenski difraktometar za polikristalne uzorke PHILIPS PW 1710. Početkom sedamdesetih godina sa novom opremom i računarima većih kapaciteta, kao i kadrom obrazovanim u prethodnom periodu, naglo raste značaj i obim kristalografskih istraživanja, kako fundamentalnih, tako i primenjenih. U nekoliko velikih preduzeća i manjih instituta (fabrici vatrostalnih opeka „Magnohrom” u Kraljevu, Institutu za bakar u Boru, Saveznom geološkom zavodu, Institutu „Mihajlo Pupin”) formiraju se kristalografske laboratorije u

kojima se prati proces proizvodnje. U okviru fundamentalnih istraživanja, koje se odvija na Katedri za mineralogiju i kristalografiju RGF-a i Institutu, postignuti su značajni rezultati. Uspešnom saradnjom ostvaren je evropski nivo istraživanja o čemu svedoči više naučnih radova iz ove oblasti objavljenih u renomiranim naučnim časopisima. Osim toga na Katedri za mineralogiju i kristalografiju RGF-a i Institutu obrazuje se jedan broj istraživača koji posle odbranjenih magistarskih i doktorskih teza nalaze svoje mesto na drugim univerzitetima i u industriji. Godine 1973. u zvanje asistenta za predmet „Kristalografija” postavljen je Radovan Dimitrijević (1947 – 2010), 1974. godine počinje da radi Ljiljana Karanović, a 1988. godine za asistenta pripravnika izabrana je Aleksandra Rosić. Reorganizacijom Rudarsko-geološkog fakulteta 1991. godine formiran je Institut za mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geochemiju, a u okviru Instituta četiri katedre od kojih je jedna Katedra za kristalografiju. Od osnivanja samostalne Katedre za kristalografiju 1991. godine, razvijaju se rendgenska, optička i geometrijska kristalografija. Početkom devedesetih, 1992. godine, počinju da rade Aleksandar Kremenović i Irena Petrović-Prelević.

Jugoslavenski centar za kristalografiju i Srpsko kristalografsko društvo

Kristalografi Jugoslavije radili su u okviru Jugoslavenskog centra za kristalografiju (JCK). Osnovao ga je predsedništvo tadašnje Jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti (JAZU) u Zagrebu sa zadatkom unapređivanja kristalografije i njene primene u nauci i tehnici. Osnivačka sednica održana je 30. maja 1966. godine u Zagrebu kojoj je prisustvovalo 19 kristalografa iz cele Jugoslavije među kojima i Rajna Herak.



Bela Ribar,
prvi predsednik SKD
(1930 – 2006)



Rajna Herak,
zaslužni član SKD



Slobodanka Stanković,
predsednica SKD u periodu od
1995. do 2004. godine

Na Skupštini Internacionalne unije za kristalografiju (*International Union of Crystallography*, IUCr) održanoj 12. jula 1966. godine, u toku 7. Kongresa IUCr u Moskvi, JCK je primljen u punopravno članstvo te međunarodne organizacije. Prva konferencija JCK održana je u Zagrebu 19. i 20. decembra 1966. godine kad je usvojen i Statut. Održana je prva Skupština JCK i izabran Odbor JCK. Članovi odbora iz Beograda bili su Ilija Krstanović i Ljubica Manojlović. Održana su četiri plenarna predavanja i 22 saopštenja iz raznih oblasti kristalografije. U Svetskom imeniku kristalografa (*World Directory of Crystallographers*), prema podacima koje je prikupila Katarina Kranjc (1915–1989), tada

poznati kristalograf iz Zagreba, u Jugoslaviji su 1965. godine radila 54 kristalografa. U istom imeniku, prema podacima koje je prikupila Dubravka Matković-Čalogović, takođe kristalograf iz Zagreba, u Jugoslaviji su 1990. godine radila 154 kristalografa što govori o uspešnom razvoju kristalografije u tom periodu. JCK je redovno održavao godišnje konferencije unapređujući saradnju jugoslovenskih i inostranih kristalografa u toku svih 25 godina postojanja. Zbog dobre saradnje sa italijanskim kristalografima svaka treća konferencija bila je zajednička i naizmenično su se održavale u Italiji i Jugoslaviji: prva je održana 1973. u Trstu, druga 1976. u Dubrovniku, treća 1979. u Parmi, četvrta 1982. na Bledu, peta 1986. u Padovi i šesta, poslednja, 1989. godine u Puli. Godišnje konferencije JCK organizovane su i održane u gradovima: Zagreb, Beograd, Zagreb, Bled, Zenica, Novi Sad, Opatija, Trst, Portorož, Kumrovec, Dubrovnik, Budva, Preddvor, Parma, Bor, Skoplje, Bled, Plitvice, Ljubljana, Sarajevo, Padova, Mostar, Novi Sad, Pula, i poslednja 25. konferencija u Sisku 1990. godine [3].



Grupa kristalografa Univerziteta u Beogradu, 1986. godine, s leva na desno Radovan Dimitrijević (1947-2010), Ljiljana Karanović, Dejan Poleti i Ilija Krstanović (1927 - 2011).

Te godine SKD je primljen u Internacionalnu uniju za kristalografiju na 16. Kongresu IUCr u Peking u Kini. Između II i III Konferencije SKD je postao član i Evropske kristalografske asocijacije (*European Crystallographic Association*, ECA). Slobodanka Stanković, predsednica SKD u periodu od 1995. do 2004. godine, prisustvovala je kao delegat SKD na Kongresu u Kini i na sednici ECA u Drezdenu u Nemačkoj. U istom

Nastavak delatnosti bivšeg JCK na teritoriji Republike Srbije organizovan je kroz rad Srpskog kristalografskog društva (SKD). Osnivačka skupština SKD održana je 7. maja 1992. godine u Svečanoj sali Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu u prisustvu više od 50 učesnika i gostiju. Za prvog predednika SKD izabran je Bela Ribar (1930 – 2006) iz Instituta za fiziku PMF-a u Novom Sadu, za potpredsednika Ilija Krstanović, tada šef Katedre za kristalografiju RGF-a, a za sekretara Ljiljana Karanović, koja je na toj dužnosti ostala do 2003. godine. Za članove predsedništva izabrani su Bogdan Prelesnik (Institut), Slobodanka Stanković (PMF, Novi Sad), Svetislav Janjić (Institut za bakar, Bor) i Dobrica Stojanović („Magnohrom”, Kraljevo).

Prva konferencija SKD održana je od 30. do 31. oktobra 1992. godine u Beogradu. Preko 40 učesnika održalo je 3 plenarna predavanja i 25 saopštenja. Druga konferencija SKD održana je 24. septembra 1993. godine takođe u Beogradu uz prisustvo oko 40 učesnika. Saopšteno je 20 referata.

periodu Dejan Poleti je prikupio i poslao podatke o svim članovima SKD za IX izdanje Svetskog imenika kristalografa. Bilo ih je 34 te 1993. godine. Svake godine SKD organizuje konferenciju i poziva kristalografe iz inostranstva da održe plenarna predavanja. Konferencije SKD su organizovane i održane u gradovima: I/1992 Beograd, II/1993 Beograd, III/1994 Novi Sad, IV/1995 Vrnjačka Banja, V/1996 Palić, VI/1997 Sokobanja, VII/1998 Vrnjačka Banja, VIII/2000 Kragujevac, IX/2001 Novi Sad, X/2002 Sokobanja, XI/2003 Oplenac, XII/2004 Kragujevac, XIII/2006 Novi Sad, XIV/2007 Vršac, XV/2008 D. Milanovac, XVI/2009 Divčibare, XVII/2010 Ivanjica, XVIII/2011 Andrevlje, XIX/2012 Bela Crkva, XX/2013 Avala, XXI/2014 Užice. Pre održavanja Konferencije, štampa se publikacija koja sadrži izvode svih radova na srpskom i engleskom jeziku. Finansijska sredstva za održavanje konferencije i članarinu IUCr delimično pokriva nadležno ministarstvo Republike Srbije.

Kristalografija danas – obrazovni i naučno-istraživački rad

U okviru SKD danas radi nekoliko grupa kristalografa na fakultetima i institutima Univerziteta u Srbiji. Grupa na Rudarsko-geološkom fakultetu, gde su otpočela kristalografska istraživanja u Srbiji, sada radi pod rukovodstvom Ljiljane Karanović, šefa Katedre za kristalografiju. Članovi Katedre za kristalografiju su Aleksandar Kremenović, predsednik SKD u periodu od 2006. do 2010. i Aleksandra Rosić, sekretar SKD u periodu od 2003. do 2013. godine. Mlađi saradnik, Predrag Vulić, koji je doktorirao 2010. godine u Insbuku na Institutu za mineralogiju i petrografiju (*Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck*) kod profesora Folkera Kalenberga (Volker Kahlenberg) radi na projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Ova se grupa prvenstveno bavi proučavanjem minerala i novih, prirodnih ili sintetičkih materijala, savremenim kristalografskim metodama. Istovremeno, to je danas jedino mesto u Srbiji gde se studira kristalografija na trogodišnjim osnovnim akademskim studijama i dvogodišnjim diplomskim akademskim studijama u okviru 13 kristalografskih predmeta. Doktorske studije iz kristalografije traju tri godine, uključuju 7 kristalografskih predmeta, a po završenim studijama stiže se zvanje doktora nauka iz kristalografije.

Rad iz kristalografije na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu otpočele su na metalurgiji Mileva Rogulić i nešto kasnije na analitičkoj hemiji Jelica Mišović (1924 – 2010). Veliki doprinos dao je i Velimir Radmilović, naročito u oblasti legura i elektronskoj mikroskopiji. Grupu, koja se danas bavi sintezom i rendgenskom strukturnom analizom kompleksnih jedinjenja, kao i sintezom i karakterizacijom različitih, pre svega oksidnih materijala, vodi Dejan Poleti, potpredsednik SKD u periodu od 1995. do 2004, a mlađi saradnik mu je Jelena Rogan, sadašnji sekretar SKD.

U Novom Sadu radi Laboratorija za strukturnu analizu kristala Instituta za fiziku PMF-a, koju je 1973. godine osnovao Bela Ribar, prvi predsednik SKD u periodu od 1991. do 1995. godine. Na Skupštini SKD održanoj 1995. godine za novog predsednika izabrana je Slobodanka Stanković, dugogodišnji član iste Laboratorije. Na istoj Skupštini zbog izuzetnog doprinosa razvoju kristalografije u našoj zemlji za počasne predsednike društva izabrani su Bela Ribar i Ilija Krstanović, a za zaslužnog člana izabrana je Rajna Herak. Danas grupu na PMF-u u Novom Sadu vodi Srđan Rakić, koji zajedno sa starijim kolegama Vladimirom Divjakovićem, Agneš Kapor, sadašnjom potpredsednicom SKD, i Dušanom Lazarom kao i mlađom koleginicom Oliverom Klisurić radi na rendgenskoj strukturnoj analizi i ispitivanju polikristalnih materijala. To je grupa koja jedina u Srbiji

danas ima savremen rendgenski difraktometar za monokristale (Oxford Diffraction Xcalibur S), a takođe i Rigaku MiniFlex difraktometar za rad sa polikristalnim materijalima. Primetan doprinos kristalografiji dala je i grupa sa Departmana za hemiju istog fakulteta u Novom Sadu pod rukovodstvom Vukadina Leovca uz učešće Valerije Češljević i nekoliko mladih saradnika. Oni pre svega rade na sintezi, karakterizaciji i dobijanju monokristala kompleksa sa ligandima na bazi tiosemikarbazida. Kursevi iz kristalografije na PMF-u u Novom Sadu su izborni na osnovnim i diplomskim akademskim studijama na departmanima za fiziku i hemiju.

Dve grupe hemičara na Hemijskom fakultetu u Beogradu predvođene Snežanom Zarić i Katarinom Anđelković koriste kristalografske metode u svojim ispitivanjima struktura neorganskih jedinjenja, nekovalentnih interakcija i teorijskih izračunavanja energije kristalnih sistema. Jedna grupa hemičara na Departmanu za hemiju Univerziteta u Kragujevcu koju vodi Srećko Trifunović, sadašnji predsednik SKD, bavi se prvenstveno sintezom kristala, a koristi i neke kristalografske metode u ispitivanju kristalnih struktura.

Na svim pomenutim fakultetima u rad su uključeni i mladi istraživači kao i studenti doktorskih studija.



Grupa učesnika X Konferencije SKD u Sokobanji 2002. godine: stoje, s leva gore, Bratislav Antić, Srdan Rakić, Aleksandar Đorđević, Miodrag Mitrić, Vladan Kusigerski, Agneš Kapor, Aleksandar Kremenović, Rajna Herak, Dušan Lazar, Gordana Radukić, Jelena Rogan, Slobodanka Stanković, Aleksandra Rosić, Borislava Markov, Milica Vučinić, Anne Spasojević-de Biré, Bojan Marinković, Ljiljana Karanović, Dejan Poleti.

Dve grupe kristalografa deluju u okviru Laboratorije za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije u Institutu. Prva grupa, koju su osnovali Rajna Herak i Bogdan

Prelesnik 1950. godine i u kojoj danas rade Goran Bogdanović, rukovodilac, Zoran Tomić i Slađana Novaković, bavi se rendgenskom strukturnom analizom kompleksnih jedinjenja i koristi stari difraktometar za monokristale Enraf-Nonius CAD4. U poslednje vreme fokus je na ispitivanju slabih međumolekulskih interakcija, vodoničnih veza i elektronske gustine u kristalima. Drugu grupu formirao je Dubravko Rodić (1955 – 2001), danas je vodi Vojislav Spasojević, a u njoj rade Miodrag Mitrić, Vladan Kusigerski, Bratislav Antić, Ivica Bradarić, Jovan Blanuša, Nataša Jović i drugi mlađi saradnici. Oni se bave sintezom, rendgenskom strukturnom analizom, ispitivanjem magnetnih struktura i osobina polikristalnih magnetnih nanomaterijala. Imaju moderan difraktometar za prah Bruker AXS D8. Ova grupa svake godine organizuje dodelu nagrade mladim istraživačima za postignut uspeh u oblasti kristalografije u Srbiji, koja nosi ime po prerano preminulom kristalografu Dubravku Rodiću. Nagradu „Dubravko Rodić” do sada su dobili: Slađana Novaković 2008, Emil Božin 2009, Tamara Đorđević 2010, Olivera Klisurić 2011, Predrag Vulić 2012, i Jelena Rogan 2013. godine. Treću grupu u Institutu vodi Branko Matović šef Laboratorije za materijale. Ovu Laboratoriju osnovala je Snežana Bošković, a u njoj danas radi Ana Radosavljević-Mihajlović, Anja Došen, koja je doktorirala 2009. godine u Americi na državnom univerzitetu države Nju Jork u Bafalu (*University at Buffalo The State University of New York, Department of Geology*) kod profesora R. Gizea (Rossman F. Giese), Marija Prekajski i nekoliko mlađih istraživača koji se bave sintezom i karakterizacijom novih keramičkih materijala, čvrstih rastvora koji se koriste u elektronici itd.



Grupa učesnika XII Konferencije SKD u Kragujevcu 2004. godine: stoje, s leva gore na zidu, Danijela Trifunović, Zorica Bugarčić, Verica Jevtić, Goran Kaluderović, Tanja Soldatović, Biljana Krüger-Lazić, Irena Petrović-Prelević, Jelena Rogan, Aleksandra Dapčević, s leva dole ispred zida, Aleksandar Kremenović, Filip Bugarčić, Mirjana Vukićević, Rastko Vukićević, Agneš Kapor, Predrag Vulić, Slobodanka Stanković, Srđan Rakić, Tibor Sabo, Folker Kalenberg, Aleksandra Rosić, Ljiljana Karanović, čuče Dejan Poleti, Srećko Trifunović sa ćerkom Dunjom.

- [1] Lives and Work of Serbian Scientists, Edited by Vladan Djordjević, Dragomir Vitorović, Dragoslav Marinković, Serbian Academy of Sciences and Arts. II Section, Beograd (2006). <http://www.sanu.ac.rs/english/SrpskiNaucnici/AcademicianBookI-X.pdf>
- [2] 100 Godina geološke škole i nauke i 35 godina rudarske škole i nauke na visokoškolskim ustanovama u Beogradu, Glavni i odgovorni urednik Mirko Protić, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd (1980).
- [3] S. Popović, Osvrti, *Kem. Ind.* **59 (10)** (2010) 514-520.

PLENARY LECTURES
ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

A SHORT HISTORY OF CRYSTALLOGRAPHY OVER VERY LONG TIMES

D. Poleti^a, Lj. Karanović^b

^a Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Laboratory for Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Beolgrade, Serbia
e-mail: dejan@tmf.bg.ac.rs

This lecture is organized in five parts with some overlap between them (the main sources are given in parentheses):

1. Roots of crystallography

(Early historical notes about crystals and crystallography;
http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01_1-en.html)

2. Crystallography in Serbia, 19th century

(Plenary lecture of Lj. Karanović for Austrian Mineralogical Society – Österreichische Mineralogische Gesellschaft, 2005)

3. Milestones of X-ray crystallography and Nobel Prize winners

(<http://www.iucr.org/people/nobel-prize>)

4. Crystallography in YU(goslavia), 1966 – 1990

5. Crystallography in Serbia, last 22 years

(The last two parts are based on the Lj. Karanović's article published in Book of Abstracts)

In the first part, a brief history of crystallography from prehistoric times up to the end of the 19th century was described. This is accompanied by a list of numerous scientists, starting with Kepler, over Steno, Cappeller, de l'Isle, Haüy, Hessel, Bravais, and ending with Fyodorov and Schoenflies, which significantly contributed to the basic principles of geometrical crystallography. By writing about snowflakes and their hexagonal symmetry, Johannes Kepler gave the first mathematical description of crystals in the beginning of the 17th century. One can say that development of geometrical crystallography has been finished at the end of the 19th century (in 1890 – 1891) with a definition of the 230 space groups done by Fyodorov and Schoenflies.

In the section *Crystallography in Serbia, 19th century*, a short survey of crystallographic (or mineralogical) studies was given. In those times crystallography was under the sponsorship of Serbian monarchs, and it was mainly devoted to the search for new minerals. Unfortunately, none of described species (Miloschit, Alexandrolite, Avalite, Milanite) was approved as a really new mineral. Already in the year 1863 the Mineralogical cabinet was established at the Belgrade High School. At the end of 1880s the Cabinet had a collection of minerals and rocks, 20 structural models, optical goniometer, refractometer and polarization microscope. Also, two textbooks: "Geometrical Crystallography" (1903) and "Physical Crystallography" (1910) were published by the

prominent mineralogist and petrologist Sava Urošević. All this facts tells us about very serious crystallographic education in Serbia at the end of the 19th and the beginning of the 20th century. Svetolik Stevanović (1869 – 1953) is believed to be the first Serbian crystallographer working on silicates and sulfide minerals. He received his Ph.D. in Munich (mentor: Professor M. Grot) in 1902.

In the third part the most important milestone discoveries and outstanding scientists meritorious for development of X-ray crystallography in the 20th and 21st century were listed. With the help of them, today we know crystal structures of approximately one million of substances, with precision of unit cell parameters, atomic coordinates and bond distances of about 0.001 Å. A statistical survey shows that number of Nobel Prizes related to crystallography significantly increases starting from 1980s. Already 7 'crystallographical' Nobel Prizes were granted between the years 2001 and 2013, and yet 5 Prizes could be expected until the end of this decade. Since there is no Nobel Prize for crystallography, it appears as award for chemistry, physics and eventually (only once) for medicine. So far, 29 Nobel Prizes can be classified as granted for crystallography and related sciences; in total there are 39 winners, but only 2 ladies!

An intensification of crystallographic research in Yugoslavia, followed by the crystal structure solution and refinement based on single-crystal X-ray diffraction, started in 1950s. As the result, in the year 1966 the Yugoslav Centre for Crystallography (YCC) was founded. There is no an official statistics, but YCC was, with no doubt, among first 10 national crystallographic societies in the world. The corresponding 25 conferences were organized every year throughout the former Yugoslavia, although studies were mainly concentrated in Slovenia, Croatia and Serbia. Due to excellent cooperation, starting from 1973 every third Conference was held as joint Yugoslav-Italian Meeting (3 times in Italy and 3 times in Yugoslavia); the last one was in Pula, Istria in 1989.

After the breakdown of Yugoslavia, crystallographers from Serbia were organized in the Serbian Crystallographic Society (SCS), which was established in the year 1992. SCS is a member of the International Union for Crystallography and European Crystallographic Association. Meanwhile, 20 conferences were organized in all parts of Serbia. The only interruption was in the year 1999 due to NATO bombardment. One short break was in the year 2005 when the conference was moved from autumn to spring term. For 20 years we had 60 plenary lectures and about 520 oral or poster presentations. Practically, since the first days, Book of Abstracts was prepared before the conference with contributions printed in Serbian and English.

KRATKA ISTORIJA KRISTALOGRAFIJE TOKOM VEOMA DUGOG VREMENSKOG PERIODA

D. Poleti^a, Lj. Karanović^b

^a Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; ^b Laboratorija za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija
e-mail: dejan@tmf.bg.ac.rs

Približno sledeći istorijski redosled, predavanje je podeljeno u pet delom preklapljenih celina (u zagradama su dati odgovarajući izvori):

1. Temelji kristalografije

(Early historical notes about crystals and crystallography;
http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_01_1-en.html)

2. Kristalografija u Srbiji, XIX vek

(Plenarno predavanje Lj. Karanović za Austrijsko mineraloško društvo, 2005)

3. Prekretnice u rendgenskoj kristalografiji i dobitnici Nobelovih nagrada za kristalografiju

(<http://www.iucr.org/people/nobel-prize>)

4. Kristalografija u YU(goslaviji), 1966 – 1990.

5. Kristalografija u Srbiji, poslednje 22 godine

(Poslednja dva dela zasnovana su na članku Lj. Karanović štampanom u Knjizi izvoda.)

U prvom delu opisana je istorija kristalografije od praistorijskih vremena do kraja XIX veka. Pobrojani su mnogi naučnici, počev od Keplera, preko Stenoa, Kapelera, de Lila, Ajia, Hesela, Bravea, do Fjodorova i Šenflisa, koji su uspostavili osnovne principe geometrijske kristalografije. Baveći se snežnim pahuljicama i njihovom heksagonalnom simetrijom, Johanes Kepler je dao prvi matematički opis kristala još početkom XVII veka, a može se reći da je razvoj geometrijske kristalografije završen definisanjem 230 prostornih grupa od strane Fjodorova i Šenflisa na kraju XIX veka (1890 – 1891).

U poglavlju *Kristalografija u Srbiji, XIX vek* dat je kratak pregled kristalografskih (ili mineraloških) ispitivanja u Srbiji u XIX i na početku XX veka. Kristalografija se u tom periodu razvijala pod patronatom srpskih monarha, pre svega kroz istraživanja novih minerala. Nažalost, nijedan od tada opisanih uzoraka (milošit, aleksandrolit, avalit, milanit) nije potvrđen kao stvarno novi mineral. Već 1863. u okviru Beogradske visoke škole postojao je Mineraloški kabinet, koji je krajem 1880-ih imao kolekciju minerala i stena, 20 strukturnih modela, optički goniometar, refraktometar i polarizacioni mikroskop. Dodatno, knjige koje je 1903. i 1910. objavio poznati mineralog i petrolog Sava Urošević: „Geometrijska kristalografija“ i „Fizička kristalografija“ svedoče o veoma ozbiljnom izučavanju kristalografije u Srbiji krajem XIX i na početku XX veka. Prvim srpskim kristalografom smatra se Svetolik Stevanović (1869 – 1953), koji je ispitivao silikate i

sulfidne minerale. Doktorsku titulu stekao je u Minhenu 1902. pod rukovodstvom profesora M. Grote.

U trećem delu navedena su najvažnija otkrića, kao i imena odgovarajućih naučnika zaslužnih za razvoj rendgenske kristalografije u XX i XXI veku. Ta otkrića omogućila su da se danas znaju kristalne strukture skoro milion jedinjenja, dok su parametri jediničnih ćelija, koordinate atoma i dužine veza poznate sa preciznošću reda veličine 0,001 Å. Pošto ne postoji Nobelova nagrada za našu nauku, nagrada za kristalografiju i srodne oblasti dodeljena je do sada 29 puta kao nagrada za hemiju, fiziku i eventualno (jednom) za medicinu. Dobilo ju je 38 naučnika, ali samo dve žene! Statistički pregled pokazuje da broj Nobelovih nagrada koje su u vezi sa kristalografijom raste iz decenije u deceniju. U periodu između 2001. i 2013. već je dodeljeno 7, a može se očekivati čak 12 Nobelovih nagrada do 2020. godine.

Intenzivni razvoj kristalografije u Jugoslaviji, praćen rešavanjem kristalnih struktura iz podataka dobijenih difrakcijom na monokristalima, počinje pedesetih godina prošlog veka. Kao rezultat toga, 1966. godine osnovan je Jugoslavenski centar za kristalografiju sa sedištem u Zagrebu (Hrvatska). Ne postoji kompletan pregled, ali je Centar svakako bio među prvih 10 sličnih nacionalnih društava u svetu. Centar je redovno, svake godine, organizovao konferencije, kojih je bilo ukupno 25, a održavane su u svim krajevima Jugoslavije, mada su kristalografska istraživanja uglavnom bila koncentrisana u Sloveniji, Hrvatskoj i Srbiji. Počev od 1973. godine, zahvaljujući dobroj međusobnoj saradnji, konferencije su svake treće godine održavane zajedno sa kolegama iz Italije. Takvih skupova bilo je ukupno šest, a poslednji je bio 1989. u Puli.

Posle raspada Jugoslavije, kristalografi iz Srbije 1992. godine osnivaju Srpsko kristalografsko društvo. Društvo je član Internacionalne unije za kristalografiju i Evropske kristalografske asocijacije. U međuvremenu održano je 20 godišnjih konferencija. Jedini prekid bio je 1999. godine kada konferencija nije održana zbog NATO bombardovanja. Formalni prekid bio je i 2005. godine zbog promene termina konferencije sa jesenjeg na prolećni. Za 20 godina na konferencijama je održano 60 plenarnih predavanja i oko 520 usmenih ili posterskih saopštenja. Praktično od prvih dana, Knjiga izvoda izdaje se unapred i sadrži paralelne tekstove na srpskom i engleskom jeziku.

NANOCRYSTALLINE MIXED METAL OXIDES: SYNTHESIS, STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE

J. Popović, M. Jurić, L. Androš, A. Šantić, K. Molčanov, M. Vrankić

Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia

e-mail: jpopovic@irb.hr

The synthesis of nanoparticles has been studied extensively in order to understand physics and chemistry at a “small” scale and because of promising applications due to their size-dependent properties [1]. There are two major reasons why nanocrystals and their bulk counterparts differ from each other: (i) in nanocrystals the number of surface atoms is a large fraction of the total, (ii) the size of the nanocrystal interior causes a systematic transformation in the density of electronic energy levels [2]. Namely, in any material the surface atoms make a distinct contribution to the free energy, so the changes in thermodynamic properties of the nanocrystals compared to the crystalline bulk material of same composition can appear (e.g. melting temperature depression, solid-solid phase transition elevation). Also, changes in thermodynamic stability associated with size can induce modification of cell parameters and/or structural transformations. To display mechanical or structural stability, a nanoparticle must have a low surface free energy. As a consequence of this requirement, phases that have a low stability in bulk materials can become very stable in nanostructures. This structural phenomenon has been detected in TiO₂, VO_x, Al₂O₃ or MoO_x oxides. For (semi)conductors, as the particle gets smaller an additional effect, the so-called quantum-size or confinement effect, which essentially arise from the presence of discrete, atom-like electronic states which influences the energy shift of exciton levels and optical band gap [3]. Therefore, the synthesis of nanoparticles with controlled size and shape has been found to be demanding for tailoring the desired material properties since the thermal, electric, optical, catalytic and magnetic properties are strongly composition-, structure-, but also, size- and shape-dependent [4].

Our work is focused on the development of new synthetic routes for oxide materials preparation, namely, direct molecular-to-materials pathways which include heterometallic complexes as single-molecular precursors. Generally, preparation method from single-molecular precursor [5], as compared to conventional methods, has several advantages: (i) the obtained material is more homogeneous because the metals are mixed at the molecular level, (ii) the resulting materials are characterized by relatively high specific surface areas because they are usually formed under milder conditions, and (iii) bridging or chelating ligands in the precursor can prevent unwanted metal separation during the oxide formation.

Structural and microstructural characterisation of Ba₄Nb₂O₉, Ba₄Ta₂O₉, CoMn₂O₄ and CaCr₂O₄ will be discussed in details. Simple schematic representation of synthetic pathway is given in Figure 1.

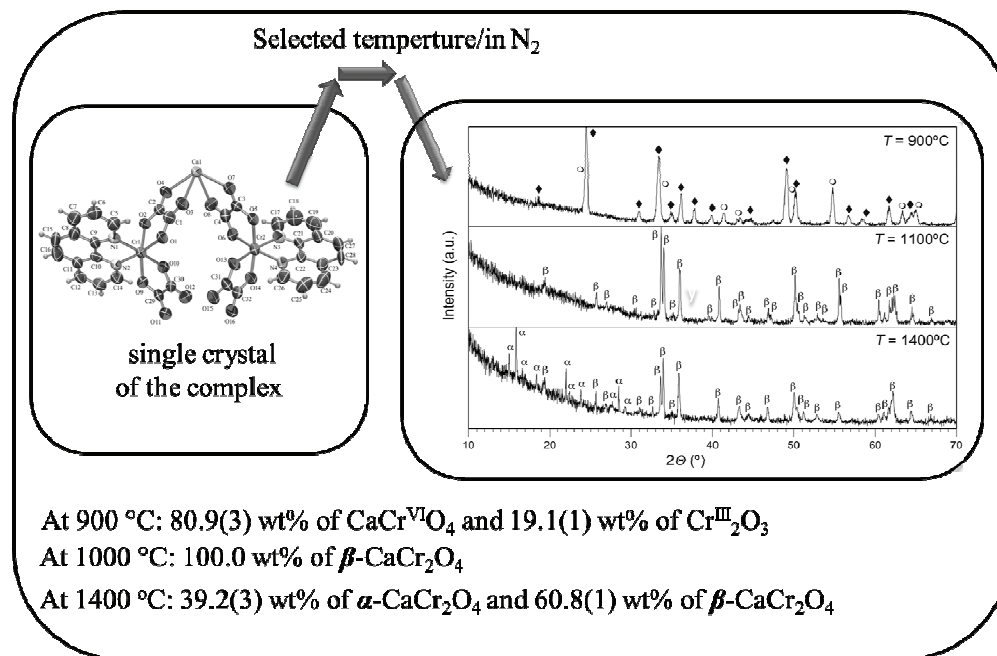


Figure 1.

Acknowledgement. J.P. acknowledges financial help from the Croatian Academy of Sciences and Arts (HAZU). This work has been supported by HAZU grant “*XBroad*-program for extraction microstructural information”.

- [1] M. Fernández, A. Martínez, J.C. Hanson, J.A. Rodriguez, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4063.
- [2] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **105** (2005) 1025.
- [3] P. Ayub, V.R. Palkar, S. Chattopadhyay, M. Multani, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 6135.
- [4] J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science*, **277** (1997) 788.
- [5] K.E. Neo, Y.Y. Ong, H.V. Huynh, T.S.A. Hor, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 1002.

CRYSTALLOGRAPHY IN MINERALOGY IN THE XXI CENTURY

T. Balić-Žunić

Natural History Museum, University of Copenhagen, Denmark
e-mail: toncib@snm.ku.dk

This review presentation focuses on the detailed crystal structure information and its application in mineralogy. Two main actual aspects at the beginning of the XXI century are discussed. The first one covers the application of the crystal structure analysis to the materials of high complexity typical in mineralogy. The other is the investigation of minerals under the conditions of their formation and stability, which in the most cases implies high temperatures and pressures.

Development of diffractometers with area detectors offers a complete insight into the diffraction picture of materials and in principle enables the crystal structure analysis of any small object of millimeter to micron sizes regardless of its complexity. A successful application of the crystal structure analysis to the complex diffraction records depends on the skills and insight of the researcher, but also on the computational tools available for the task. Most minerals have a long and complex history of physical and chemical circumstances which favour development of specific complex textures, often on very small scale. Exsolutions formed on surpassing the stability field of a homogeneous solid solution and topotactic intergrowths developed during a synchronous growth of structurally akin minerals or during mineral replacements are very abundant in the mineral world and carry in themselves information of great genetic interest. They are, as a rule, characterized by substantial diffraction overlap and the information available from non-overlapped parts of the diffraction record are severely biased by systematic voids in the reciprocal space. The use of the full record asks for a simultaneous refinement of the crystal structures of all overlapping components and has been solved by modifications in the refinement procedures for single crystals [1,2]. Further approaches to multi-component diffraction patterns have been developed, which base their analysis on summing the diffraction information of numerous components of the single crystalline phase and in this way surpass the borders of single crystal and powder diffraction techniques [3].

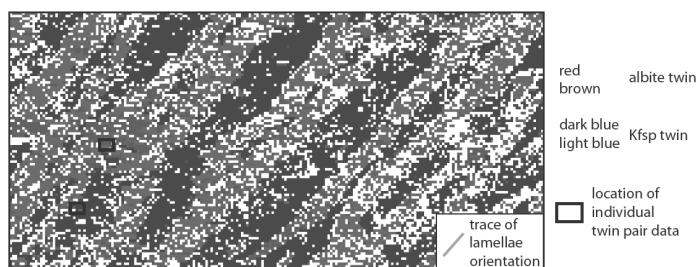


Figure 1. Textural components in a perthite for which a complete crystal structure analysis was made applying a novel refinement method [2]. EBSD image. Field of view $600 \times 300 \mu\text{m}$.

Accurate crystal structure data for minerals at their formation conditions are scarce. The instrumental improvements during the last decades give an increased opportunity to obtain good quality data from diamond anvil cells and bring hope that we would be able in not so long time to map accurate crystal structures of minerals under combined high pressure and temperature in a larger scale. The interpretation of the data has been mostly restricted to measurements of changes in bond lengths and angles in solids under increasing pressure or temperature. This neglects the influence of weaker bonding and non-bonding interactions plus the geometric restrictions of the structural architecture which can also play a significant role in the stability of a crystal structure. The crystal structure data give a possibility to calculate real volume-based parameters of the atomic configurations which give both the characteristics of coordination polyhedra and of the voids in the structure [4]. Use of the volume-based distortion parameters brings new interesting insights, as will be illustrated for the feldspar group of minerals where a surprising high pressure displacive transition in a Sr/Ca feldspar to the previously unknown $P2_1/c$ feldspar structure is observed [5]. Investigations at elevated temperatures and pressures on single crystals are not interesting only for the mapping of their crystal-chemical dynamics. They often reveal new and unexpected structural transformations, as illustrated by investigations of complex sulphides with heavy elements featuring lone electron pairs [6,7].

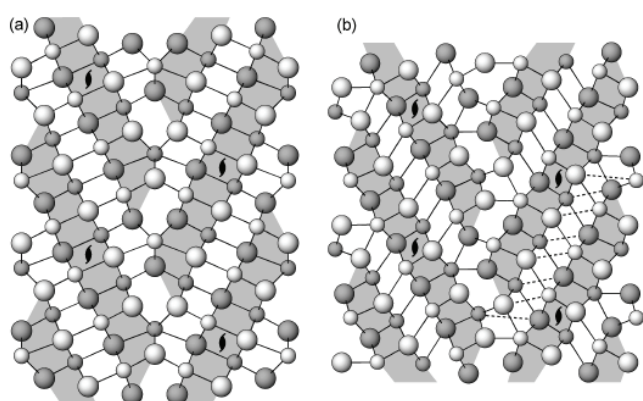


Figure 2. Low-pressure (a) and the high-pressure (b) crystal structure of lillianite ($Pb_3Bi_2S_6$) [6]. Surprisingly, the stereochemical activity of the lone electron pairs increases on transition to the high-pressure phase.

- [1] D. Topa, V. Petříček, M. Dušek, E. Makovicky, T. Balić-Žunić, *Can. Mineral.* **46** (2008) 525-539.
- [2] T. Balić-Žunić, S. Piazzolo, A. Katerinopoulou, J.H. Schmith, *Am. Mineral.* **98** (2013) 41-52.
- [3] D. Juul Jensen, H.F. Poulsen, *Mater. Charact.* **72** (2012) 1-7.
- [4] T. Balić-Žunić, in: *Pressure-Induced Phase Transitions*, (2007), ed. A. Grzechnik, 157-184.
- [5] P. Benna, F. Nestola, T. Boffa Ballaran, T. Balić-Žunić, L.F. Lundegaard, E. Bruno, *Am. Mineral.* **92** (2007) 1190-1199.
- [6] L.A. Olsen, T. Balić-Žunić, E. Makovicky, *Inorg. Chem.* **47** (2008) 6756-6762.
- [7] L.A. Olsen, K. Friese, E. Makovicky, T. Balić-Žunić, W. Morgenroth, A. Grzechnik, *Phys. Chem. Miner.* **38** (2011) 1-10.

GOING TO EXTREMES – ADVANCES AND IMPLICATIONS OF EXPERIMENTAL IN-SITU CRYSTALLOGRAPHY

R. Miletich^a, **T. Pippinger**^a, **K.S. Scheidl**^a, **G.D. Gatta**^b, **P. Lotti**^b, **M. Merlini**^b, **W.A. Crichton**^c, **M. Hanfland**^c

^a *Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria;* ^b *Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Milano, Via Botticelli 23, I-20133 Milano, Italy;* ^c *European Synchrotron Radiation Facility, F-38043 Grenoble cedex, France*
e-mail: ronald.miletich-pawliczek@univie.ac.at

More than 90 % of the matter in the solar system exists at pressures above 1 million atmospheres. Pressure and temperature shape our planets and extraterrestrial bodies and turn everyday liquids and gases into condensed solids, unexpected molecular compounds or exotic metals. Conditions must be considered to as extreme with respect to the ambient conditions being exposed as human being. The techniques of structural crystallography are the tools of choice in order to directly visualize the effects and externally induced changes, and apart from computational approaches it is the experimental investigation that provides insight to the limiting factors of stability of a phase and to the mechanisms of transformation induced by changing exterior conditions.

The technique of single-crystal diffraction receives more and more attention being implemented for in-situ crystallographic research at non-ambient conditions. Aiming for up and up higher pressures and temperatures, the available sample size are restricted to a few crystallites or in many cases to just a single crystal, which can exposed to monitored (multi)megabar pressures and several thousands of Kelvin on using laser-heating techniques. Implementations of synchrotron micro-beam techniques and the use of new detectors with short acquisition times allow even to develop in-situ measurements, which are resolved in space and time. In this context the newest advancements in high-pressure crystallography will be reported, which include the experience with new hybrid pixel detectors at synchrotron beamlines and in-house diffractometers. Within the scope of time-optimized experiments the possibilities of in-situ high-pressure-high-temperature single-crystal XRD will be shown, including the drawbacks and experimental challenges, one has to consider working with HPHT devices on experimental operation of four-circle diffractometers.

The results of most recent in-situ investigations of the structural behavior, phase transformations and transformation mechanisms will be exemplified by experimental investigations on the carbonate phases CaCO_3 and $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$, synthetic pyroxenes and the studies of the high-pressure behavior of the the mineral cordierite. Moreover, insight to future attempts as of using nano-polycrystalline diamond anvils for high-quality intensity data collection at high-pressure conditions will provide some outlook to upcoming developments and new challenges on the experimental pathway going to extremes in structural crystallography.

ORAL PRESENTATIONS
САОПШТЕЊА

TERNARY X(II)–As(III)–O OXIDES: SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND RAMAN SPECTRA OF NiAs₂O₄

T. Đorđević, A. Wittwer

*Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstr. 14,
A-1090 Vienna, Austria*

e-mail: tamara.djordjevic@univie.ac.at

NiAs₂O₄ represents the first compound in the Ni(II)–As(III)–O system. The susceptibility of As(III) to oxidation to As(V) in oxide environments provides high thermal stability only to ternary X–As–O oxides (X = divalent 3d transition metal) with arsenic in its higher oxidation state. However, under strict synthetic conditions, XAs₂O₄ can be formed.

NiAs₂O₄ was synthesized under mild hydrothermal conditions from a mixture of Ni(NO₃)₂, As₂O₃ in a 1:1 molar ratio and distilled water (Teflon-lined steel autoclave, 16 days, autogeneous pressure, $T_{\max} = 493$ K, pH = 2.5). NiAs₂O₄ forms transparent, green, elongated prismatic crystals up to 1.6 mm in length (yield *ca.* 95 %).

The crystal structure of NiAs₂O₄ was refined using single-crystal X-ray diffraction data (CCD detector, MoK α radiation, 293 K, $\theta_{\max} = 39.12^\circ$) starting from the atomic coordinates of isotypic CoAs₂O₄ [1]. The refinement on F^2 with 22 parameters and 595 unique reflections yielded $R_1 = 0.0202$, $wR_2 = 0.0371$ and $R_1 = 0.0161$ for 532 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$. *Crystal data*: space group $P4_2/mbc$, $a = 8.2277(12)$, $c = 5.6120(11)$ Å, $V = 379.90(13)$ Å³, $Z = 4$.

NiAs₂O₄ is isostructural with the materials adopting general formula $M^{2+}Sb_2O_4$ ($M^{2+} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn}$) [2], CoAs₂O₄ [1] and mineral trippkeite, CuAs₂O₄ [3]. Crystal structure of NiAs₂O₄ contains chains of edge-linked NiO₆ distorted octahedra ($\langle \text{Ni–O} \rangle = 2.046$ Å) running along [001], where the individual octahedra are oriented such that the apical bonds (Ni–O1 = 2.1222(13) Å) lie perpendicular to [001] and are directed toward the adjacent chain. These chains are further interconnected *via* trigonal pyramidal (AsO₃)^{3–} units ($\langle \text{As–O} \rangle = 1.819$ Å). The distance between adjacent Ni²⁺ cations in a single chain is 2.80605(5) Å, which is somewhat shorter than the Co–Co distance of 2.8140(5) Å in CoAs₂O₄ [1].

Raman spectra of NiAs₂O₄ compare very well with the Raman spectra of CoAs₂O₄ [1] and CuAs₂O₄ [4] [830 (sh), 787 (vs), 579 (m), 526 (m), 470 (m) and 454 (m) cm^{–1}].

Acknowledgement. Financial support of the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant V203-N19) is gratefully acknowledged.

[1] A. Wittwer, T. Đorđević, *XXII Meeting of the German Crystallographic Society*, Berlin, Germany, 17-20 March (2014) 123.

[2] B.P. De Laune, C. Greaves, *J. Solid State Chem.* **187** (2012) 225-230.

[3] F. Pertlik, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **22** (1975) 211-217.

[4] S. Bahfenne, L. Rintoul, R. Frost, *Am. Mineral.* **96** (2011) 888-894.

ТЕРНАРНИ X(II)–As(III)–O ОКСИДИ: СИНТЕЗА, КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И РАМАНСКИ СПЕКТРИ NiAs₂O₄

Т. Ђорђевић, A. Wittwer

*Institut für Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstr. 14,
A-1090 Vienna, Austria*

e-mail: tamara.djordjevic@univie.ac.at

NiAs₂O₄ је прва супстанца у систему Ni(II)–As(III)–O. Склоност As(III) да се оксидује до As(V) у оксидационим срединама омогућава велику термалну стабилност углавном само тернарним X–As–O оксидима (X = двовалентни 3d прелазни метал) са арсеном у оксидационом стању V. Ипак, под строго дефинисаним условима синтезе, успешно се могу синтетисати сустанце из групе XAs₂O₄.

NiAs₂O₄ је добијен хидротермалном методом као производ реакције Ni(NO₃)₂ и As₂O₃ у молском односу 1:1 уз додаток дестиловане воде (тефлонски суд, челични аутоклав, 493 K, 16 дана, почетни pH = 2,5). NiAs₂O₄ кристалише у виду прозрочних, издужено призматичних зелених кристала, дугачких и до 1,6 mm.

Кристална структура NiAs₂O₄ утачњена је методом рендгенске дифракције на монокристалу (CCD равни детектор, MoK α рендгенско зрачење, 293 K, $\theta_{\max} = 39,12^\circ$) почевши од атомских координата изоструктурног CoAs₂O₄ [1]. Утачњавањем 22 параметра добијени су следећи R-фактори: $R_1 = 0,0202$, $wR_2 = 0,0371$ и $R_1 = 0,0161$ за 532 рефлексије са $I \geq 2\sigma(I)$. *Кристалографски подаци*: просторна група $P4_2/mbc$, $a = 8,2277(12)$, $c = 5,6120(11)$ Å, $V = 379,90(13)$ Å³, $Z = 4$.

NiAs₂O₄ је изоструктуриран са једињењима опште формуле $M^{2+}Sb_2O_4$ ($M^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$) [2], CoAs₂O₄ [1] и минералом трипкеитом, CuAs₂O₄ [3]. Кристална структура NiAs₂O₄ састоји се од деформисаних октаедара NiO₆ повезаних преко ивица ($\langle Ni-O \rangle = 2,046$ Å) дуж [001] правца. Појединачни октаедри оријентисани су тако да вршне везе ($Ni-O1 = 2,1222(13)$ Å) леже паралелно [001] правцу и усмерене су према суседном ланцу. Ти ланци су надаље повезани преко тригоналних пирамида (AsO₃)³⁻ ($\langle As-O \rangle = 1,819$ Å). Растојање између суседних Ni²⁺-катјона у истом ланцу је 2,80605(5) Å, што је мало дуже него растојање Co–Co од 2,8140(5) Å у CoAs₂O₄ [1].

Рамански спектри NiAs₂O₄ одлично се слажу са раманским спектрима CoAs₂O₄ [1] и CuAs₂O₄ [4] [830 (sh), 787 (vs), 579 (m), 526 (m), 470 (m) and 454 (m) cm⁻¹].

Захвалница. Аутори се захваљују Аустројском фонду за науку (прој. V203-N19).

[1] A. Wittwer, T. Đorđević, *XXII Meeting of the German Crystallographic Society*, Berlin, Germany, 17-20 March (2014) 123.

[2] B.P. De Laune, C. Greaves, *J. Solid State Chem.* **187** (2012) 225-230.

[3] F. Pertlik, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **22** (1975) 211-217.

[4] S. Bahfenne, L. Rintoul, R. Frost, *Am. Mineral.* **96** (2011) 888-894.

SYNTHESIS, STRUCTURAL FEATURES AND FTIR SPECTRA OF (C₂H₁₀N₂)(Co_{0.1}Zn_{0.9}AsO₄)₂ AND H_{1.8}(C₂H₈N₂)(Fe_{0.1}Zn_{0.9}AsO₄)₂

P. Dabić^a, S. Kovač^a, Lj. Karanović^a, D. Poleti^b, T. Đorđević^c

^a University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Laboratory for Crystallography, Dušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^b University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^c Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria
e-mail: djape.daba@gmail.com

Two novel microporous compounds, (C₂H₁₀N₂)(Co_{0.1}Zn_{0.9}AsO₄)₂, (= ZnCoAs), and H_{1.8}(C₂H₈N₂)(Fe_{0.1}Zn_{0.9}AsO₄)₂, (= ZnFeAs), containing ethylenediamine molecules C₂H₄(NH₂)₂ (= en) and ethylenediammonium cations [C₂H₄(NH₃)₂]²⁺ (= H₂en²⁺) were synthesized under hydrothermal conditions. ZnCoAs crystallized as prismatic cobalt blue, while ZnFeAs as prismatic reddish brown transparent crystals. The crystal structures of both compounds showed twinning by rotation and were refined in the tetragonal space group *P*4₂/*n* (86) from twinned single crystals. *Crystal data*: ZnCoAs/ZnFeAs: *a* = 10.6845(15)/10.6819(15), *c* = 9.0492(18)/9.0590(18) Å, *V* = 1033.0(3)/1033.7(3) Å³, *Z* = 4. The refinement on *F*² with 85 parameters and 1802/1800 unique reflections yielded *R*₁ = 0.0536/0.0340, *wR*₂ = 0.0592/0.0573 and *R*₁ = 0.0332/0.0265 for 1466/1630 observed reflections with *I* ≥ 2σ(*I*).

The zeolite-like DFT (Davy Faraday Research Laboratory Two) anionic frameworks are built from AsO₄ tetrahedra alternating with TO₄ tetrahedra, *T* = Co, Fe, Zn. They are linked through their vertices generating 4*M*, 6*M* and 8*M* tetrahedral rings, which produce three mutually perpendicular 8*M* ring channels. At the intersections of these channels H₂en²⁺ ions are accommodated and hydrogen-bonded to the oxygens of the anionic framework. In ZnFeAs a small amount of the Fe³⁺ has been substituted for Zn²⁺. It was assumed that the electrical balance was accomplished by the simultaneous substitution of H₂en²⁺ cations by electroneutral en and that the reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ is less possible, although not entirely excluded. The mixed Zn/Co and Zn/Fe sites in both structures were constrained to full occupancy and refined with the identical fractional coordinates and atomic displacement parameters for both atoms. Site occupancies of 0.91(1) and 0.09(1) were obtained for Zn and Co as well as for Zn and Fe, respectively.

Infrared (IR) spectra of ZnCoAs and ZnFeAs compare very well with each other: the peaks at 857 (sh), 832 (vs), 796 (sh), 504 (sh), 479 (s), 460 (sh) represent the stretching frequencies of AsO₄ molecule and compare well with the IR spectra of adamite, Zn₂(AsO₄)(OH) [1]. In the spectral region between 4000-900 cm⁻¹ are numerous bands, which match well to the various methylene and NH₂ group vibrations [2].

Acknowledgement. The authors gratefully acknowledge financial support by the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant V203-N19) and the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Grant III45007).

[1] R. Hill, *Am. Mineral.* **61** (1976) 979-986.

[2] M.G. Giorgini, M.R. Pelletti, G. Paliani, R.S. Cataliotti, *J. Raman Spec.* **14** (1983) 16-21.

SINTEZA, STRUKTURNE KARAKTERISTIKE I FTIR SPEKTRI (C₂H₁₀N₂)(Co_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄)₂ I H_{1,8}(C₂H₈N₂)(Fe_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄)₂

P. Dabić^a, S. Kovač^a, Lj. Karanović^a, D. Poleti^b, T. Đorđević^c

^a Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Laboratorija za kristalografiju, Dušina 7, 11000 Beograd, Srbija; ^b Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; ^c Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria
e-mail: djape.daba@gmail.com

Dva nova mikroporozna jedinjenja, (C₂H₁₀N₂)(Co_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄)₂ (= ZnCoAs), i H_{1,8}(C₂H₈N₂)(Fe_{0,1}Zn_{0,9}AsO₄)₂ (= ZnFeAs), koja sadrže molekule etilendiamina, C₂H₄(NH₂)₂ (= en), i katjone etilendiamonijuma, [C₂H₄(NH₃)₂]²⁺ (= H₂en²⁺), sintetisani su hidrotermalnom metodom. ZnCoAs kristališe u vidu kobaltnoplavih prizmatičnih, a ZnFeAs u vidu crvenkastomrkih prizmatičnih providnih kristala. Strukture oba jedinjenja pokazuju bližnjenje sa gotovo identičnim zapreminskim odnosom između dve blizne individue i utačnjene su u tetragonalnoj prostornoj grupi P₄/n (86). Jedinična ćelija: ZnCoAs/ZnFeAs: $a = 10,6845(15)/10,6819(15)$, $c = 9,0492(18)/9,0590(18)$ Å, $V = 1033,0(3)/1033,7(3)$ Å³, $Z = 4$. Utačnjavanjem 85 parametara dobijene su sledeće vrednosti R-faktora: $R_1 = 0,0536/0,0340$, $wR_2 = 0,0592/0,0573$ za svih 1802/1800 refleksija i $R_1 = 0,0332/0,0265$ za 1466/1630 refleksija sa $I \geq 2\sigma(I)$.

Anjonske mreže zeolitskog DFT-tipa (od eng. Davy Faraday Research Laboratory Two) izgrađene su od naizmeničnih AsO₄-tetraedara i TO₄-tetraedara (T = Co, Fe, Zn) povezanih preko zajedničkih rogljeva formirajući 4M, 6M i 8M tetraedarske prstenove, koji formiraju tri međusobno normalna 8M kanala. U preseku ovih kanala smešteni su joni H₂en²⁺, koji su vodoničnim vezama povezani sa susednim atomima kiseonika anjonske 3D mreže. U ZnFeAs mala količina Fe³⁺ zamenjuje Zn²⁺. Balans naelektrisanja postiže se istovremenom zamenom H₂en²⁺-katjona elektroneutralnim molekulom en. Redukcija Fe³⁺ u Fe²⁺ manje je verovatna, iako ne potpuno isključena. Mešoviti položaji Zn/Co i Zn/Fe u obe strukture utičavaju su do punog zauzeća sa strogim ograničenjima (identične frakcione koordinate i parametri pomeranja atoma za oba atoma). U obe strukture dobijene su jednake vrednosti faktora zauzeća, 0,91(1) za Zn i 0,09(1) za Co, tj. Fe.

Infracrveni spektri (IC) ZnCoAs i ZnFeAs veoma dobro se slažu jedan sa drugim: pikovi na 857 (sh), 832 (vs), 796 (sh), 504 (sh), 479 (s), 460 (sh) predstavljaju rastežuće vibracije AsO₄-molekula i pokazuju dobro slaganje sa IC-spektrom adamita, Zn₂(AsO₄)(OH) [1]. U spektralnom opsegu između 4000-900 cm⁻¹ nalaze se brojni pikovi koji se slažu sa različitim vibracijama metilen- i NH₂-grupa [2].

Zahvalnica. Autori se zahvaljuju Austrijskom fondu za nauku (projekat V203-N19) i Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (projekat III45007).

[1] R. Hill, *Am. Mineral.* **61** (1976) 979-986.

[2] M.G. Giorgini, M.R. Pelletti, G. Paliani, R.S. Cataliotti, *J. Raman Spec.* **14** (1983) 16-21.

CRYSTAL STRUCTURE AND ANALYSIS OF COMPLEX *TRANS*(O₆) [Ba(H₂O)₄][Ni(pddadp)]·4H₂O

M. Đukić^a, M. Ćendić^a, Z. Matović^a, S. Belošević^b, O. Klisurić^c

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Faculty of Technical Science, Kneza Miloša 7, Kosovska Mitrovica, Serbia; ^c Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia
e-mail: maja.djukic@kg.ac.rs

In this paper the structure of *trans*(O₆) isomer of nickel(II) complex with 1,3-propanediamine-*N,N'*-diacetic-*N,N'*-3-dipropionic acid was explored (Figure 1). The complex fortuitously obtained in synthesis of complex Ba[Ni(1,3-pd2ap)(H₂O)]₂·8H₂O [1]. Each asymmetric unit of [Ba(H₂O)₄][Ni(pddadp)]·4H₂O unit cell consisted of three moieties: an anionic [Ni(pddadp)]²⁻ complex, a cationic hydrated barium complex and a solvate water molecule. The *trans*(O₆)-[Ni(pddadp)]²⁻ entity contains a Ni(II) atom in a distorted octahedral N₂O₄ environment. There are four equatorial bonds with lengths: Ni–N1 (2.083(3) Å), Ni–N2 (2.084(3) Å), Ni–O1 (2.040(3) Å), Ni–O2 (2.038(3) Å) and two longer axial bonds: Ni–O3 (2.108(2) Å), Ni–O4 (2.129(2) Å). Three equatorial rings, two five-membered and one six-membered are present. Five-membered equatorial rings have envelope and half chair conformation, while six-membered has boat conformation. In axial plane there are two six-membered carboxylate rings.

Crystal data: triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 9.1850(6)$, $b = 12.0034(8)$, $c = 12.2326(7)$ Å, $\alpha = 101.841(5)$, $\beta = 109.551(6)$, $\gamma = 95.576(6)$ °, $V = 1223.59(15)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.8197(2)$ g cm⁻³, $\mu = 14.083$ mm⁻¹, $F(000) = 676.0$, $R = 2.56$ %.

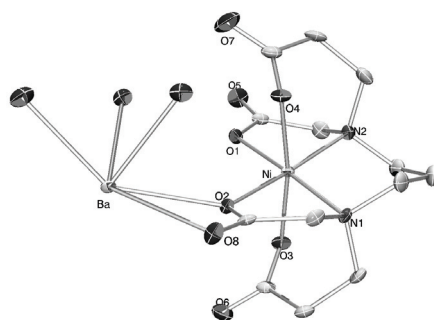


Figure 1. Asymmetrical unit of *trans*(O₆)-[Ba(H₂O)₄][Ni(pddadp)]·4H₂O complex

[1] S. Belošević, M. Ćendić, M. Djukić, M. Vasojević, A. Meetsma, Z.D. Matović, *Inorg. Chim. Acta*, **399** (2013) 146-153.

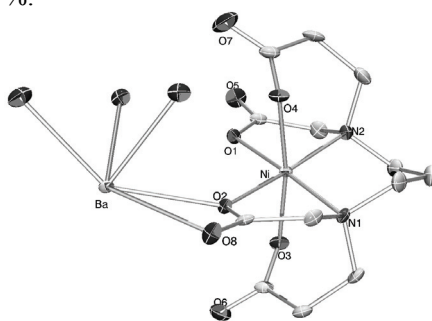
КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И АНАЛИЗА КОМПЛЕКСА *TRANS*(O₆) [Ba(H₂O)₄][Ni(pddadp)]·4H₂O

М. Ђукић^a, М. Ћендић^a, З. Матовић^a, С. Белошевић^b, О. Клисурић^b

^a Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, Радоја Домановића 12, 34000 Крагујевац, Србија; ^b Факултет техничких наука, Кнеза Милоша 7, Косовска Митровица, Србија; ^c Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трг Доситеја Обрадовића 3, 21000 Нови Сад, Србија
e-mail: maja.djukic@kg.ac.rs

У овом раду изучавана је структура *trans*(O₆) изомера комплекса никла(II) са 1,3-пропандиамин-*N,N'*-диацетат-*N,N'*-3-дипропионском киселином (слика 1). Комплекс је неочекивано добијен у синтези комплекса Ba[Ni(1,3-pd2ap)(H₂O)]₂·8H₂O [1]. Свака асиметрична јединица јединичне ћелије [Ba(H₂O)₄][Ni(pddadp)]·4H₂O састоји се од три молекулске компоненте: анијонског [Ni(pddadp)]²⁻ комплекса, хидратисаног катјона баријума као и солватних молекула воде. *Trans*(O₆) [Ni(pddadp)]²⁻ јединица садржи атом никла у дисторгованом октаедарском N2O4 окружењу. У јону су присутне четири екваторијалне везе дужине: Ni–N1 (2,083(3) Å), Ni–N2 (2,084(3) Å), Ni–O1 (2,040(3) Å), Ni–O2 (2,038(3) Å) и две дуге аксијалне везе: Ni–O3 (2,108(2) Å), Ni–O4 (2,129(2) Å). Присутна су три екваторијална прстена, два петочлана и један шесточлани. Петочлани екваторијални прстенови имају конформацију коверте и полу столице, док шесточлани конформацију лађе. У аксијалној равни присутна су два шесточлана карбоксилатна прстена.

Кристаллографски подаци: кристални систем - триклинични, просторна група $P\bar{1}$, $a = 9,1850(6)$, $b = 12,0034(8)$, $c = 12,2326(7)$ Å, $\alpha = 101,841(5)$, $\beta = 109,551(6)$, $\gamma = 95,576(6)$ °, $V = 1223,59(15)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1,8197(2)$ g cm⁻³, $\mu = 14,083$ mm⁻¹, $F(000) = 676,0$, $R = 2,56$ %.



Слика 1. Асиметрична јединица *trans*(O₆)-[Ba(H₂O)₄][Ni(pddadp)]·4H₂O комплекса

[1] S. Belošević, M. Ćendić, M. Djukić, M. Vasojević, A. Meetsma, Z.D. Matović, *Inorg. Chim. Acta*, **399** (2013) 146-153.

THREE CRYSTAL STRUCTURES OF NOVEL 17 α -PICOLYL AND 17(E)-PICOLINYLIDENE A-MODIFIED ANDROSTANE DERIVATIVES

O. Klisurić^a, J. Ajduković^b, E. Djurendić^b, M. Sakač^b, K. Penov Gaši^b

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Serbia; ^b Department of Chemistry, biochemistry and environmental protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia
e-mail: olivera.klisuric@df.uns.ac.rs

The heterocyclic ring in androstane compounds plays an important role in biological activity and represents the molecular framework that serves as a platform for the development of pharmaceutical agents for a variety of applications. The aim of the present study was to synthesize and evaluate potential biological activity of different A modified 17-substituted androstane derivatives. In several synthetic steps, new 17 α -picolyl and 17-picolinylidene derivatives with hydroxyimino, nitrile or lactame functions were synthesized and characterized using the spectral data and X-ray structure analysis.

The crystal structures of the three novel androstane derivatives: (a) 17(E)-Picolinylidene-3-aza-A-homoandrost-4a-en-4-one (**1**), (b) 17 β -Hydroxy-2(Z)-hydroxymethylene-17 α -picolyl-androst-4-en-3-one (**2**) and (c) 17 β -Hydroxy-2(E)-hydroxyimino-17 α -picolyl-isoxazolo[3',4',5':4,5,6]-androst-5-en-3-one (**3**) were determined at room temperature.

Crystallographic data: (**1**) C₂₅H₃₂N₂O, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $V = 2076.96(17) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 3.9\%$ for 3222 independent reflections and 279 parameters; (**2**) C₂₆H₃₃NO₃, monoclinic, $P2_1$, $Z = 2$, $V = 1133.3(4) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 5.8\%$ for 2844 independent reflections and 301 parameters; (**3**) C₂₈H₂₉N₃O₄, orthorhombic, $P2_12_12_1$, $Z = 4$, $V = 2690.61(17) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 7.9\%$ for 4487 independent reflections and 293 parameters.

Derivatives **1** and **3** exhibit very similar crystal packing where molecules are connected by N–H...O, O–H...N i O–H...O hydrogen bonds in “head to tail” manner forming the chains. On the other hand, molecular conformation of compound **2** is stabilised by two intramolecular hydrogen bonds but there is no intermolecular hydrogen bonding in the crystal packing.

Acknowledgement: The work was supported by a grant from the Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia (Project No. ON172021) and Provincial Secretariat for Science and Technological Development (Project No. 114-451-3600/2013-03).

[1] E.A. Djurendić, J.J. Ajduković, M.N. Sakač, D.S. Jakimov, S. Jovanović-Šanta, O.R. Klisurić, and K.M. Penov Gaši, *Unpublished results*, 2014.

TRI KRISTALNE STRUKTURE 17 α -PIKOLIL I 17(E)-PIKOLINILIDEN A-MODIFIKOVANIH ANDROSTANSKIH DERIVATA

O. Klisurić^a, J. Ajduković^b, E. Djurendić^b, M. Sakač^b, K. Penov Gaši^b

^a *Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Srbija;* ^b *Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija*
e-mail: olivera.klisuric@df.uns.ac.rs

Heterociklični prsten kod androstanskih derivata veoma je značajan za njihovu biološku aktivnost i predstavlja molekularni okvir koji služi kao platforma za razvoj farmaceutskih agenasa za različite primene. Iz tog razloga su ova istraživanja imala za cilj da se izvrši sinteza i ispita potencijalna biološka aktivnost kod A modifikovanih 17-supstituisanih androstanskih derivata. U višefaznim reakcijama sintetisani su novi 17 α -pikolil i 17-pikoliniliden androstanski derivati sa hidroksimino, nitrilnom ili laktamskom funkcijom čije su strukture potvrđene spektroskopskim podacima i rendgenskom strukturnom analizom.

Kristalne strukture tri nova androstanska derivata: a) 17(E)-Pikoliniliden-3-aza-A-homoandrost-4a-en-4-on (**1**), b) 17 β -Hidroksi-2(Z)-hidroksimetilen-17 α -pikolil-androst-4-en-3-on (**2**) i c) 17 β -Hidroksi-2(E)-hidroksimino-17 α -pikolil-izoksazolo[3',4',5':4,5,6]-androst-5-en-3-on (**3**) određene su na sobnoj temperaturi.

Kristalografski podaci: (**1**) C₂₅H₃₂N₂O, rombični, P₂₁2₁2₁, Z = 4, V = 2076,96(17) Å³, R₁ = 3,9 % za 3222 nezavisnih refleksija i 279 parametara; (**2**) C₂₆H₃₃NO₃, monoklični, P₂₁, Z = 2, V = 1133,3(4) Å³, R₁ = 5,8 % za 2844 nezavisnih refleksija i 301 parametar; (**3**) C₂₈H₂₉N₃O₄, rombični, P₂₁2₁2₁, Z = 4, V = 2690,61(17) Å³, R₁ = 7,9 % za 4487 nezavisnih refleksija i 293 parametra.

Derivati **1** i **3** pokazuju vrlo slično kristalno pakovanje u kome su molekuli povezani N–H...O, O–H...N i O–H...O vodoničnim vezama po sistemu „glava za rep“, ali ne postoji intramolekularno vodonično vezivanje. S druge strane, molekuli jedinjenja **2** su konformaciono stabilisani čak sa dve intramolekularne vodonične veze dok se molekuli u kristalnom pakovanju ne povezuju niti jednim tipom vodoničnog vezivanja.

Zahvalnica: Ovo istraživanje finansijski su pomogli Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekat br. ON172021) i Pokrajinski sekretarijat za nauku i tehnološki razvoj (Projekat br. 114-451-3600/2013-03).

[1] E.A. Djurendić, J.J. Ajduković, M.N. Sakač, D.S. Jakimov, S. Jovanović-Šanta, O.R. Klisurić, and K.M. Penov Gaši, *Nepublikovani rezultati*, 2014.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF METHYL 2-(1-(2,4-DIOXOCHROMAN-3-YLIDENE)ETHYLAMINO)-3-METHYLBUTANOATE

D. Stojković^a, V. Jevtić^a, N. Vuković^a, S. Sukdolak^a, G. Radić^b, I. Potočňák^c, S. Trifunović^a

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Faculty of Medicinal Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Serbia; ^c P. J. Šafárik University in Košice, Institute of Chemistry, Moyzesova 11, SK-041 54 Košice, Slovakia
email: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

In 50 ml of methanol 0.50 g (0.0025 mmol) 3-acetyl-4-hydroxy coumarine, 0.41 g (0.0025 mmol) hydrochloride valine methyl ester and 0.25 g (0.0025 mmol) triethylamine were dissolved. The mixture was refluxed with stirring for a period of 4 h. The reaction was controlled by TLC (toluene : ethyl acetate = 7 : 3). After completion of the reaction 10 ml of methanol was evaporated and 10 ml of water was added. Crystals of methyl 2-(1-(2,4-dioxochroman-3-ylidene)ethylamino)-3-methylbutanoate (**1**) were isolated from mother solution after two days of free crystallization. Structure of **1** is stabilized by N–H...O intramolecular hydrogen bond (N...O = 2.529(3) Å, H...O = 1.77 Å, N–H...O = 142.9°).

Crystal data: monoclinic, space group $P2_1$, crystal size 0.4064 × 0.189 × 0.0914 mm, $a = 5.1467(2)$, $b = 12.9904(5)$, $c = 11.8223(5)$ Å, $\beta = 96.644(4)^\circ$, $V = 785.10(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.342$ g cm⁻³, $\mu = 0.099$ mm⁻¹. The refinement on F^2 (213 parameters and 3260 independent reflections) yielded final $R = 0.0385$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR = 0.0774$, $S = 1.015$.

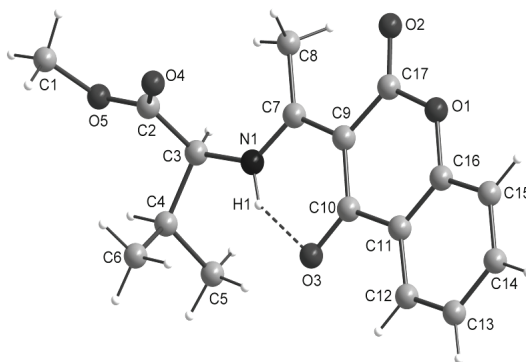


Figure 1. ORTEP plot for molecule of **1**. Hydrogen bond is shown by a dashed line.

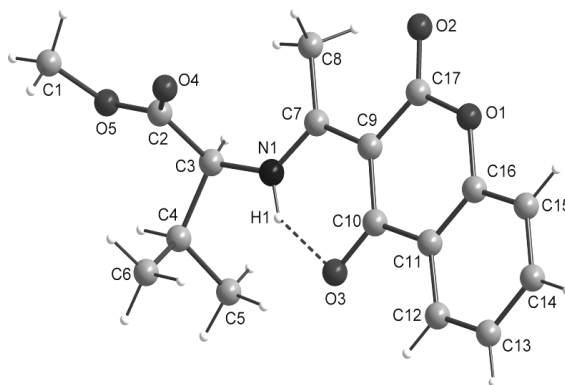
SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA METIL 2-(1-(2,4-DIOKSOHROMAN-3-ILIDEN)ETILAMINO)-3- -METIL BUTANOATA

**D. Stojković^a, V. Jevtić^a, N. Vuković^a, S. Sukdolak^a, G. Radić^b, I. Potočňák^c,
S. Trifunović^a**

^a Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Srbija; ^b Fakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Srbija; ^c P. J. Šafárik University in Košice, Institute of chemistry, Moyzesova 11, SK-041 54 Košice, Slovakia
email: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

U 50 ml metanola rastvori se 0,5 g (0,0025 mmol) 3-acetil-4-hidroksi kumarina, 0,41 g (0,0025 mmol) hidrohlorida metil estra valina i 0,25 g (0,0025 mmol) trietilamina. Smeša se refluktuje uz mešanje u periodu od 4 h. Reakcija se prati TLC-om (toluen : etilacetat = 7 : 3). Po završetku reakcije, upari se 10 ml metanola i doda 10 ml vode. Kristali metil 2-(1-(2,4-dioksohroman-3-iliden)etilamino)-3-metil butanoata (**1**) su izolovani iz matičnog rastvora posle dva dana kristalizacije. Struktura je stabilizovana N–H...O intramolekulskom vodoničnom vezom (N...O = 2,529(3) Å, H...O = 1,77 Å, N–H...O = 142,9 °).

Kristalografski podaci: kristalni sistem - monoklinični, prostorna grupa $P2_1$, veličina kristala $0,4064 \times 0,189 \times 0,0914$ mm, $a = 5,1467(2)$, $b = 12,9904(5)$, $c = 11,8223(5)$ Å, $\beta = 96,644(4)^\circ$, $V = 785,10(5)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1,342$ g cm⁻³, $\mu = 0,099$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (213 parametara i 3260 nezavisnih refleksija) dalo je $R = 0,0385$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR = 0,0774$, $S = 1,015$.



Slika 1. Molekularna struktura **1**. Vodonična veza je prikazana isprekidanom linijom.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE S-BUTYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID

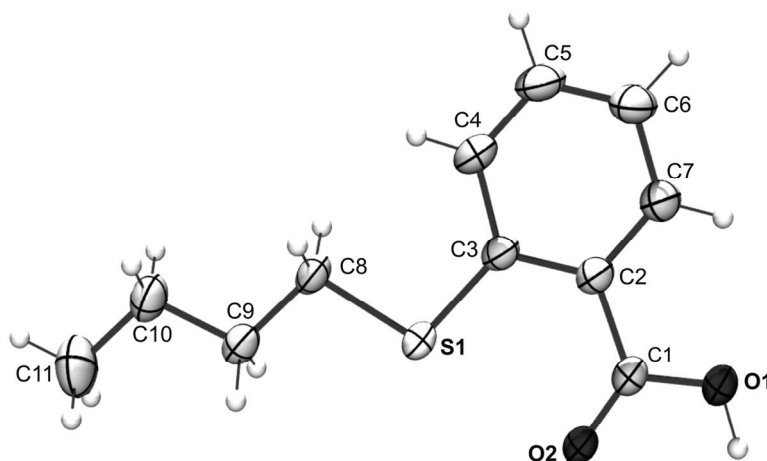
M. Mijajlović^a, **M. Nikolić**^a, **G. Radić**^a, **V. Jevtić**^b, **Z. Ratković**^b, **O. Klisurić**^c,
S. Trifunović^b

^a Faculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia; ^c Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Serbia

e-mail: marina_kg87@yahoo.com

The S-butyl derivative of thiosalicylic acid was prepared by alkylation of thiosalicylic acid by means of the corresponding alkyl halogenide in alkaline water - ethanol solution. Single crystals suitable for X-ray measurements were obtained by slow crystallization from a DMSO - water system.

Crystallographic data: Empirical formula C₁₁H₁₄O₂S, monoclinic, space group *P*2₁/*c*, crystal size 0.33 × 0.28 × 0.21 mm, *a* = 8.0732(3), *b* = 19.6769(4), *c* = 8.2291(3) Å, β = 119.084(5)°, *V* = 1142.40(7) Å³, *Z* = 4, μ = 2.30 mm⁻¹. The refinement on *F*² (183 parameters) yielded *R*₁ = 0.0363, *wR*₂ = 0.100, *S* = 1.06 for all data and *R*₁ = 0.0345 for 1898 observed reflections with *I* ≥ 2σ(*I*).



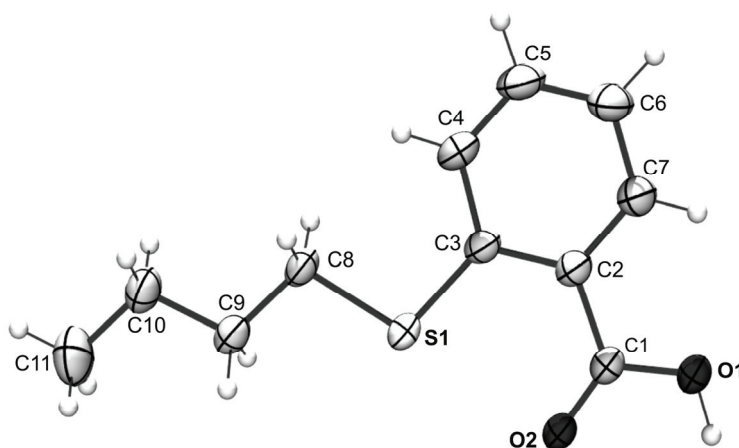
KRISTALNA STRUKTURA S-BUTIL DERIVATA TIOSALICILNE KISELINE

M. Mijajlović^a, **M. Nikolić**^a, **G. Radić**^a, **V. Jevtić**^b, **Z. Ratković**^b, **O. Klisurić**^c,
S. Trifunović^b

^a *Fakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Srbija;* ^b *Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Srbija;* ^c *Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Srbija*
e-mail: marina_kg87@yahoo.com

S-butil derivat tiosalicilne kiseline dobijen je reakcijom alkilovanja tiosalicilne kiseline pomoću odgovarajućeg alkil-halogenida u rastvoru voda-etanol. Kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su sporom kristalizacijom iz sistema DMSO-voda.

Kristalografski podaci: Empirijska formula $C_{11}H_{14}O_2S$, monoklinični sistem, prostorna grupa $P2_1/c$, veličina kristala $0,33 \times 0,28 \times 0,21$ mm $a = 8,0732(3)$, $b = 19,6769(4)$, $c = 8,2291(3)$ Å, $\beta = 119,084(5)^\circ$, $V = 1142,40(7)$ Å³, $Z = 4$, $\mu = 2,30$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (183 parametara) dalo je $R_1 = 0,0363$, $wR_2 = 0,100$, $S = 1,06$ za sve podatke i $R_1 = 0,0345$ za 1898 refleksija sa $I \geq 2\sigma(I)$.



PRESSURE-INDUCED PHASE TRANSITIONS IN COESITE

**A. Černok^a, E. Bykova^a, T. Boffa Ballaran^a, H-P. Liermann^b, M. Hanfland^c,
L. Dubrovinsky^a**

^a Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-95440 Bayreuth, Germany; ^b Photon Sciences, Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany; ^c European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 6 Rue Jules Horowitz, 38000 Grenoble, France
e-mail: Ana.Cernok@uni-bayreuth.de

High-pressure behaviour of coesite was studied on single crystals by means of X-ray diffraction and in situ Raman spectroscopy up to pressures of ~51 GPa and at ambient temperature. We compressed the samples using diamond-anvil cells loaded with neon as pressure-transmitting medium and collected X-ray diffraction data using synchrotron radiation. We find that coesite undergoes two phase transitions, remaining crystalline at least up to ~51 GPa, in contrast to previous results which show amorphization above 30 GPa [1]. The first phase transition (coesite-I to coesite-II) is reversible and occurs around 23 GPa. The second transition (coesite-II to coesite-III) at about 34 GPa is also reversible but involves a large hysteresis. Samples recovered from the highest pressure achieved, ~51 GPa, show Raman spectra of the initial coesite. The structure of the novel polymorph was determined and refined at ~28 and ~31 GPa with final *R* indices of 8 % and 12 %, respectively. Coesite-II has $P2_1/n$ symmetry and a unit cell that is "doubled" along the *b*-axis with respect to that of the initial coesite-I. All Si atoms are in tetrahedral coordination. The displacive phase transition I→II is likely driven by the extreme shortening (0.05 Å or 3.2 %) of the shortest and the most compressible Si1–O1 bond, related to the stiff 180° Si1–O1–Si1 angle. Under compression the linear angle bends, resulting in two independent angles, one of which, however, retains almost linear (~178°). The requirement of this angle to be close to linear likely causes further Si–O compression down to an extremely short distance of ~1.52 Å which prompts subsequent structural changes, with the formation of a triclinic phase at ~34 GPa, coesite-III. The transition to the lowest-symmetry phase, coesite III, is possibly a first-order phase transition that leads to a very distinct structure. The study of the high-pressure behaviour of coesite is important to better constrain the metastable phase diagram of silica.

[1] R.J. Hemley, *High-Pressure Research in Mineral Physics*, (1987) 347-359.

FAZNI PRELAZI U KOUZITU POD VISOKIM PRITISKOM

**A. Černok^a, E. Bykova^a, T. Boffa Ballaran^a, H-P. Liermann^b, M. Hanfland^c,
L. Dubrovinsky^a**

^a Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-95440 Bayreuth, Germany; ^b Photon Sciences, Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY), Notkestraße 85, 22607 Hamburg, Germany; ^c European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 6 Rue Jules Horowitz, 38000 Grenoble, France
e-mail: Ana.Cernok@uni-bayreuth.de

Ponašanje sintetičkog kouzita, SiO₂ na visokim pritiscima (do ~51 GPa) i sobnoj temperaturi ispitivano je metodama rendgenske difrakcije na monokristalu i ramanske spektroskopije. Izvor rendgenskog zračenja bio je sinhrotron PETRA III u Hamburgu. Monokristali su kompresovani u dijamantskoj presi (Diamond-anvil cell) u hidrostatičkoj sredini posredstvom neona. Rezultati pokazuju da kouzit ne podleže amorfizaciji bar do ~51 GPa, prolazeći kroz dva fazna prelaza. Ovi rezultati su suprotni prethodnima koji ukazuju na amorfizaciju kristalne strukture pod pritiscima većim od 30 GPa [1]. Prvi fazni prelaz (kouzit-I u kouzit-II) je reverzibilan i uočen je na oko 23 GPa. Daljim povećavanjem pritiska uočen je drugi fazni prelaz (kouzit-II u kouzit-III) na ~34 GPa, takođe reverzibilan, ali sa velikim histerezisom. Uzorci analizirani nakon dekompresije sa ~51 GPa pokazuju ramanski spektar inicijalnog kouzita-I. Struktura novog polimorfa kouzita-II je rešena i utačnjena korišćenjem podataka sakupljenih na ~28 i ~31 GPa, sa vrednostima *R*-faktora od 8 i 12 %. Kouzit-II poseduje monokliničnu simetriju (prostorna grupa $P2_1/n$) i ima zapreminu jedinične ćelije udvostručenu duž *b*-ose u odnosu na kouzit-I. Svi atomi silicijuma su u tetraedarskom okruženju. Pomerajni fazni prelaz I u II je verovatno prelaz drugog reda, podstaknut izrazitom kompresijom najkraće i najkompresivnije Si1–O1 veze (0,05 Å ili 3,2 %). Ova veza je deo linearnog Si1–O1–Si1 ugla, karakterističnog za strukturu kouzita. Pod povišenim pritiscima linearni ugao se deformiše, tako da nakon faznog prelaza nastaju dva različita Si–O–Si ugla, od kojih jedan ostaje skoro lineran (~178 °). Gotovo linearna geometrija novog ugla omogućava dalju kompresiju Si–O veze, koja dostiže minimalnu vrednost od ~1,52 Å na ~31 GPa. Nestabilnost ove linearne geometrije pospešuje dalje strukturne promene i time formiranje trikliničnog kouzita-III. Fazni prelaz II u III je najverovatnije prelaz prvog reda, kojim se formira polimorf sa strukturom veoma različitom od strukture prethodna dva polimorfa. Fazni prelazi kouzita važni su za bolje razumevanje metastabilnosti u SiO₂ sistemu, koja je izuzetno čest, ali slabo ispitan fenomen.

[1] R.J. Hemley, *High-Pressure Research in Mineral Physics*, (1987) 347–359.

DISORDERED KALSILITE KAlSiO_4

A. Kremenović, P. Vulić

Laboratory of Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Dušina 7, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: akremenovic@rgf.bg.ac.rs

Among five known X-ray powder diffraction (XRPD) patterns of KAlSiO_4 (potassium aluminium orthosilicate) polymorphs that are stable at room temperature two are associated with kalsilite framework topology. In contrast to known kalsilite (space group $P6_3$) synthesized at 1373 K [$a = 5.160(1)$ and $c = 8.632(6)$ Å], the XRPD pattern of a “new” polymorph synthesized at 1273 K [$a = 5.197(1)$ and $c = 8.583(5)$ Å] is characterized by systematic disappearance of $h0l$ and hhl reflections with $l = 2n + 1$. The latter we denoted as disordered kalsilite [1]. The XRPD pattern that corresponds to the disordered kalsilite KAlSiO_4 , is subject of our investigation. The directionality of $(\text{Al,Si})\text{O}_4$ tetrahedra within single six-membered tetrahedral ring building units (S6R) could not be defined. With equal probability for the directionality of each tetrahedra within one S6R [free apex pointing up (U) or down (D)], an undefined sequence of U and D directionalities is needed to describe the S6R building units, Fig. 1.

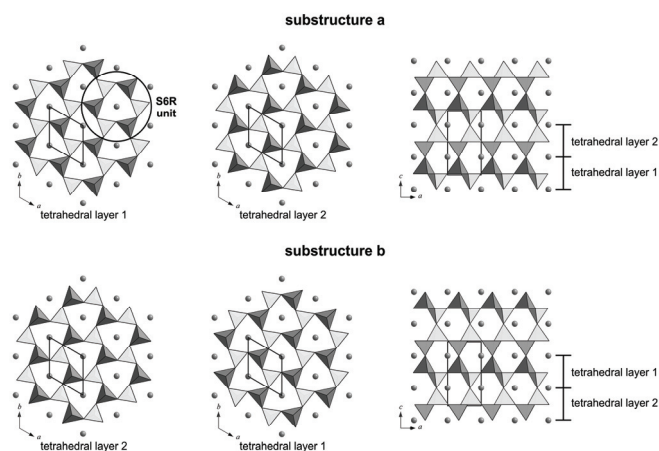


Figure 1. Polyhedral representation of KAlSiO_4 substructures a (upper row) and b (lower row). Single tetrahedral layers (built-up from the S6R units) are projected along c with AlO_4 (dark grey) and SiO_4 (light grey) tetrahedra. K atoms are represented by grey spheres. For both substructures, the stacking of the layers with respect to the unit cell is represented projected along b .

Acknowledgement. Financial support by the Swiss National Science Foundation (SNSF) through the grant IZ73Z0-127961 and Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia through the grant OI 172035 and OI 176016 is gratefully acknowledged.

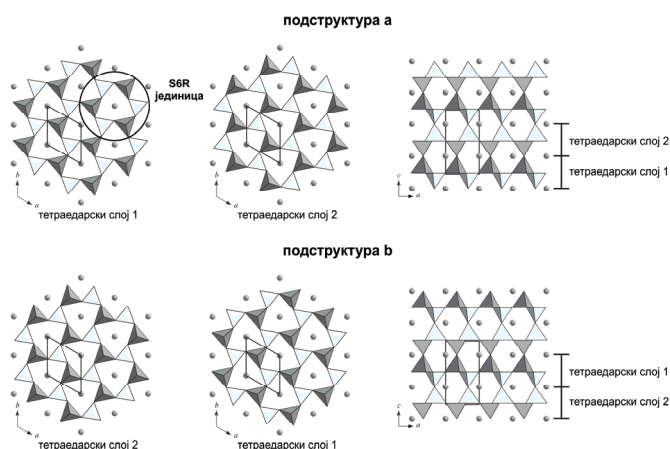
[1] A. Kremenović, P. Vulić, *Acta Cryst. C*, **70** (2014) 256-259.

НЕУРЕЂЕНИ КАЛСИЛИТ KAlSiO_4

А. Кременовић, П. Вулић

Лабораторија за кристалографију, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Бушина 7, 11000 Београд, Србија
e-mail: akremenovic@rgf.bg.ac.rs

Од пет дифрактограма за пет полиморфних модификација калијум алуминијум ортосиликата, састава KAlSiO_4 , који су стабилни на собној температури, два одговарају калсилитској топологији мреже. За разлику од калсилита синтетисаног на 1373 К који кристалише у просторној групи $P6_3$ [$a = 5,160(1)$ и $c = 8,632(6)$ Å], дифрактограм „новог” полиморфа синтетисаног на 1273 К [$a = 5,197(1)$ и $c = 8,583(5)$ Å] карактерише систематско гашење рефлексација $h0l$ и hhl за које су $l = 2n + 1$. Овај „нови” полиморф назвали смо неуређени калсилит [1]. Дифрактограм неуређеног калсилита предмет је нашег истраживања. Усмереност $(\text{Al,Si})\text{O}_4$ тетраедара унутар изграђивачке јединице облика једностраног шесточланог тетраедарског прстена (S6R) није могуће дефинисати. Структуру изграђивачке јединице S6R карактерише једнака вероватноћа усмерености сваког тетраедра на горе или на доле [слободан врх усмерен на горе (U) или доле (D)] тј. недефинисана секвенца U и D усмерености, сл. 1.



Слика 1. Полиедарски приказ калсилитских, KAlSiO_4 , подструктура а (горњи ред) и б (доњи ред). Једнострану тетраедарску слојеви, изграђени од S6R јединица, пројектовани су дуж c -осе. Тамно сиви тетраедри представљају AlO_4 , светло сиви SiO_4 . Атоми калијума приказани су сивим кружићима. За обе подструктуре слагање слојева у односу на јединичну хелију представљено је пројекцијом дуж осе b .

Захвалница. Захваљујемо се на финансијској подршци коју смо добили од Swiss National Science Foundation (SNSF) кроз пројекат IZ73Z0-127961 и Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије кроз пројекте ОИ 172035 и ОИ 176016.

[1] A. Kremenović, P. Vulić, *Acta Cryst. C*, **70** (2014) 256-259.

THE INFLUENCE OF DISSOLUTION AND REFACETING ON {100} FACE GROWTH RATE DISPERSION OF SODIUM CHLORATE CRYSTALS

M. Mitrović, B. Misailović, B. Radiša, A. Žekić

Faculty of Physics, University of Belgrade, Studentski trg 12, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: mico@ff.bg.ac.rs

The effects of partial dissolution and refaceting of sodium chlorate crystals grown from aqueous solution on growth rate distributions are presented. Solutions were saturated at $T_0 = (30.00 \pm 0.02)^\circ\text{C}$. Crystals were nucleated and grown at $T = (28.00 \pm 0.02)^\circ\text{C}$ corresponding to relative solution supersaturation of $\sigma = 0.9\%$.

The growths of 64 sodium chlorate crystals (in the $\langle 100 \rangle$ direction) were observed. Dissolution of crystals was performed at $T_d = (34.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, four hours after the nucleation. At the end of dissolution, crystal sizes in observed directions were reduced for at least 20%. Some crystals were completely dissolved, the others were used as seeds for further growth at the growth temperature T .

Significant growth rate dispersion was occurred even though all the crystals grew under the same external conditions. As is shown earlier [1] the growth rates of majority of the observed crystals changed during the first few hours of growth, and after that period the most of the observed crystals grow at stabilized rates. Statistical analysis of experimental data indicates that {100} face growth rates of sodium chlorate crystals, after refaceting, pertain to one dominant maximum in growth rate distribution.

According to the lattice strain theory of crystal growth [2], the growth rate dispersion is the result of uneven mosaicity among the investigated crystals. This theory does not anticipate the existence of the maxima in the probability of appearance of the crystals of certain values of mosaic spread. Concerning this, lattice strain theory cannot explain the results of performed experiments.

According to the classical concept [3], the dislocation structure of the crystals is the cause of growth rate dispersion occurred. Dissolution and refaceting change the dislocation structure of the crystal faces which reflected in narrow growth rate distributions, *i.e.* a single maximum in the distribution of {100} face growth rates of sodium chlorate crystals, after refaceting.

- [1] A. Žekić, M. Mitrović, S. Elezović-Hadžić, D. Malivuk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (14) (2011) 8726-873.
- [2] R.I. Ristić, J.N. Sherwood, K. Wojciechowski, *J. Cryst. Growth*, **91** (1988) 163.
- [3] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. (London)*, **A243** (1951) 299.

УТИЦАЈ РАСТВАРАЊА И РЕФАЦЕТИРАЊА НА ДИСПЕРЗИЈЕ БРЗИНА РАСТА {100} ПЉОСНИ КРИСТАЛА НАТРИЈУМ-ХЛОРАТА

М. Митровић, Б. Мисаиловић, Б. Радиша, А. Жекић

*Физички факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 11, 11000 Београд,
Србија*
e-mail: mico@ff.bg.ac.rs

У раду су представљени резултати проучавања утицаја делимичног растварања и рефацетирања кристала натријум-хлората раслих из водених раствора на дистрибуције брзина раста. Раствор је засићен на температури $T_0 = (30,00 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$. Нуклеација и раст кристала су се одвијали на температури $T = (28,00 \pm 0,02) ^\circ\text{C}$, то јест при релативном пресићењу раствора $\sigma = 0,9 \%$.

Проучаван је раст 64 кристала натријум-хлората у правцима $\langle 100 \rangle$. Након четири сата од процеса нуклеације температура раста кристала је повећана на $T_d = (34,0 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. На овој температури одвијало се растварање кристала, а по завршетку овог процеса њихова величина је смањена за око 20 %. Неки од проучаваних кристала у потпуности су се растворили, док су преостали наставили да расту под условима истим као пре растварања.

Резултати указују на постојање значајне дисперзије брзина раста, иако су сви проучавани кристали расли на истим макроскопским условима. Као што је већ примећено [1], већина проучаваних кристала мења брзину раста у првих неколико сати, након чега настављају раст тзв. стабилисаним брзинама. Статистичка анализа експериментално добијених података указује на постојање једног максимума у расподели брзина раста {100} пљосни кристала натријум-хлората после растварања.

Према теорији напрезања решетке [2] дисперзија брзина раста кристала је последица неуједначене мозаичности кристала. Ова теорија не предвиђа постојање максимума у вероватноћи појављивања кристала одређеног напрезања решетке и стога не може објаснити резултате реализованих експеримената. Према класичној теорији раста кристала [3], узрок дисперзије је дислокациона структура кристала. Растварање и рефацетирање мењају дислокациону структуру кристалних пљосни што се огледа у ужој дистрибуцији, односно у постојању једног максимума у расподели брзина раста {100} пљосни кристала натријум-хлората после растварања.

[1] A. Žekić, M. Mitrović, S. Elezović-Hadžić, D. Malivuk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (14) (2011) 8726.

[2] R.I. Ristić, J.N. Sherwood, K. Wojciechowski, *J. Cryst. Growth*, **91** (1988) 163.

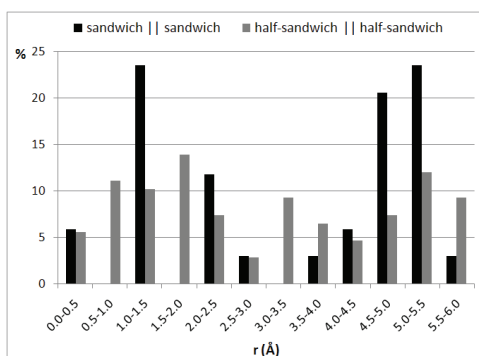
[3] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *Philos. Trans. R. Soc. (London)*, **A243** (1951) 299.

STACKING OR EVEN LARGER DISPLACEMENT? PARALLEL INTERACTIONS OF ORGANOMETALLIC SANDWICHES AND HALF-SANDWICHES

D. Malenov^a, **J. Dragelj**^b, **G. Janjić**^c, **S. Zarić**^{b,d}

^a Innovation Center of the Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^c ICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, 1000 Belgrade, Serbia; ^d Department of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: malenov@chem.bg.ac.rs

Metal-arene complexes, popularly known as sandwich and half-sandwich compounds, are of great importance in areas of materials science and crystal engineering [1]. Their stacking interactions with uncoordinated benzene molecules are stronger than stacking interactions between two benzene molecules [2]. However, there are only a few examples of these interactions in crystal structures.



The CSD was searched in order to investigate parallel interactions between two coordinated benzene molecules. A total of 142 contacts between parallel coordinated benzenes with centroid-centroid distances below 6.0 Å and normal distances between planes below 4.0 Å were found. The distribution of offset values (r) shows that coordinated benzene molecules can form parallel contacts both at small offset values (stacking area, $r < 2.5$ Å) and at large horizontal displacements ($r > 4.5$ Å).

However, benzene molecules within sandwich compounds have much higher tendency towards large horizontal displacements, in comparison to benzenes of half-sandwich compounds.

In order to explain these tendencies, DFT-D calculations of interaction energies were performed on model systems. At stacking horizontal displacements, two sandwich compounds form stronger interaction (−3.78 kcal/mol) than two half-sandwich compounds (−3.29 kcal/mol). However, at large horizontal displacement ($r = 5.0$ Å), interaction energy for two parallel sandwiches is −3.03 kcal/mol (80 % of the strongest interaction energy), and for half-sandwich only −1.53 kcal/mol (47 %). Therefore, two parallel benzene molecules of sandwich compounds prefer interactions at large horizontal displacements, since their interaction energies are substantial, and since this geometry enables them to form additional interactions with molecules from the environment.

[1] G. Pampaloni, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 402-419.

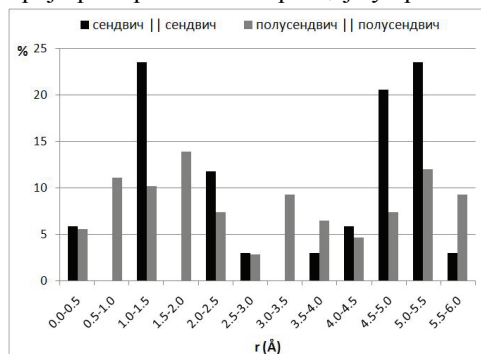
[2] S.T. Mutter, J.A. Platts, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 5391-5399.

СТЕКИНГ ИЛИ ЈОШ ВЕЋА ПОМЕРАЊА? ПАРАЛЕЛНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ ОРГАНОМЕТАЛНИХ СЕНДВИЧА И ПОЛУСЕНДВИЧА

Д. Маленов^а, Ј. Драгељ^б, Г. Јањић^в, С. Зарић^{б,г}

^а Иновациони центар Хемијског факултета, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^б Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^в ИХТМ, Универзитет у Београду, Његошева 12, 11000 Београд, Србија; ^г Депарتمان за хемију, Тексас А&М Универзитет у Катару, П.Ф. 23874, Доха, Катар
e-mail: malenov@chem.bg.ac.rs

Метал-арен комплекси, популарније названи сендвич- и полусендвич-једињења, од великог су значаја у области науке о материјалима и кристалног инжењеринга [1]. Њихове стекинг интеракције са некоординованим молекулима бензена јаче су од стекинг интеракција између два молекула бензена [2]. Међутим, постоји веома мали број примера ових интеракција у кристалним структурама.



такo и на великим померањима ($r > 4,5 \text{ \AA}$). Међутим, молекули бензена који су део сендвич-једињења имају знатно израженију тенденцију ка великим хоризонталним померањима, у поређењу са бензенима у полусендвич-једињењима.

Како би се оваква тенденција објаснила, урађени су DFT-D прорачуни енергија интеракција на модел-системима. На померањима која одговарају стекингу, два сендвич-једињења граде јаче интеракције ($-3,78 \text{ kcal/mol}$) него два полусендвич-једињења ($-3,29 \text{ kcal/mol}$). Међутим, на великим хоризонталним померањима ($r = 5,0 \text{ \AA}$), енергија интеракције између два паралелна сендвич-једињења је $-3,03 \text{ kcal/mol}$ (80 % енергије најјаче интеракције), а за полусендвич-једињења износи само $-1,53 \text{ kcal/mol}$ (47 %). Стога, два паралелна молекула бензена у сендвич једињењима теже интеракцијама на великим хоризонталним померањима, пошто су тада енергије интеракције значајне, а геометрија тих интеракција омогућава да координовани молекули бензена граде додатне интеракције са молекулима из окружења.

CSD је претражена како би се испитале паралелне интеракције између два координована молекула бензена. Пронађено је укупно 142 контакта између паралелних молекула бензена са центроид-центроид растојањима испод $6,0 \text{ \AA}$ и нормалним растојањима између равни испод $4,0 \text{ \AA}$. Расподела хоризонталних померања (r) показује да координовани молекули бензена могу да граде паралелне контакте како на кратким померањима (област стекинга, $r < 2,5 \text{ \AA}$),

[1] G. Pampaloni, *Coord. Chem. Rev.* **254** (2010) 402-419.

[2] S.T. Mutter, J.A. Platts, *Chem. Eur. J.* **16** (2010) 5391-5399.

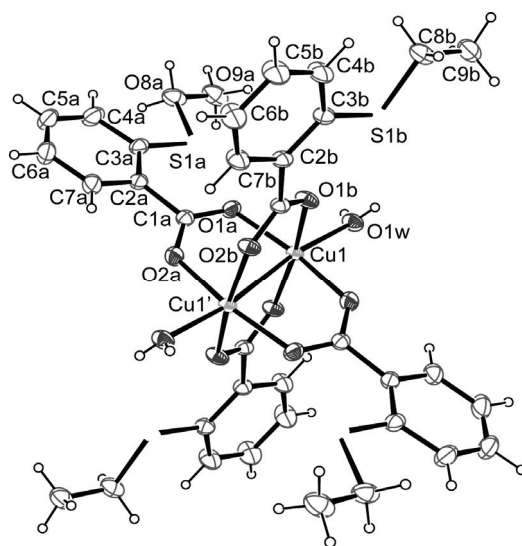
CRYSTAL STRUCTURE OF BINUCLEAR Cu(II) COMPLEX WITH S-ETHYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID

M. Nikolić^a, M. Mijajlović^a, G. Radić^a, V. Jevtić^b, Z. Ratković^b, S. Novaković^c, G. Bogdanović^c, S. Trifunović^b

^a Faculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia; ^c Vinča Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Serbia
email: blizanci87@gmail.com

The binuclear complex of Cu(II) was obtained by direct reaction of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and bidentate ligand S-ethyl-derivative of thiosalicylic acid in molar ratio 1:2. Reaction mixture was heated and mixed on a magnetic stirrer at 40 °C for 4 h. During this period water solution of LiOH was added. Crystals suitable for X-ray measurements were obtained by slow crystallization from water solution after few days.

Crystallographic data: empirical formula $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{CuS}_2$, $M_r = 444.0$, crystal system - triclinic, space group $P\bar{1}$, crystal size $0.36 \times 0.18 \times 0.11$ mm, $a = 7.5102(3)$, $b = 10.8709(5)$, $c = 12.1557(6)$ Å, $\alpha = 83.578(4)$, $\beta = 89.304(3)$, $\gamma = 76.314(4)$ °, $V = 958.09(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1.539$ g cm⁻³, $\mu = 3.875$ mm⁻¹. Crystal structure was solved by direct methods using SIR2002 and refined using SHELXL program: $R_1 = 0.0273$, $wR_2 = 0.0748$, $S = 1.049$ for 245 parameters and 3804 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$.



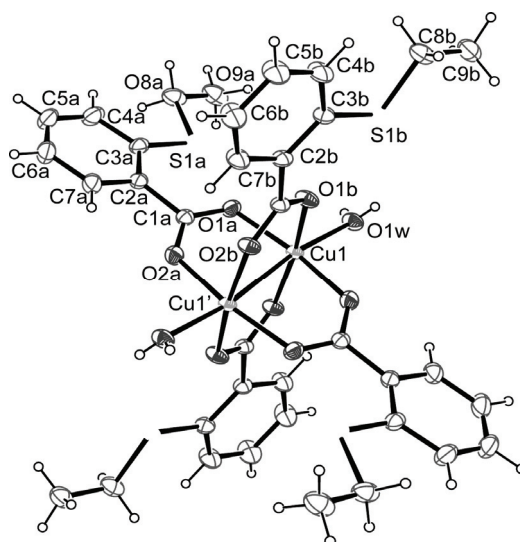
KRISTALNA STRUKTURA BINUKLEARNOG KOMPLEKSA Cu(II) SA S-ETIL DERIVATOM TIOSALICILNE KISELINE

**M. Nikolić^a, M. Mijajlović^a, G. Radić^a, V. Jevtić^b, Z. Ratković^b, S. Novaković^c,
G. Bogdanović^c, S. Trifunović^b**

^a Fakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Srbija; ^b Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Srbija; ^c Institut Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, P.P. 522, 11001 Beograd, Srbija
email: blizanci87@gmail.com

Binuklearni kompleks Cu(II) dobijen je direktnom reakcijom $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i bidentatnog liganda S-etil derivata tiosalicilne kiseline u molaskom odnosu 1:2. Reakciona smeša je zagrevana i mešana na magnetnoj mešalici 4 sata na 40 °C. Tokom tog perioda reakcionoj smeši je dodavan vodeni rastvor LiOH. Kristali kompleksa pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su iz matičnog vodenog rastvora uparavanjem nakon nekoliko dana.

Kristalografski podaci: empirijska formula $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{CuS}_2$, $M_r = 444,0$, kristalni sistem - trikliničan, prostorna grupa $P\bar{1}$, veličina kristala $0,36 \times 0,18 \times 0,11$ mm, $a = 7,5102(3)$, $b = 10,8709(5)$, $c = 12,1557(6)$ Å, $\alpha = 83,578(4)$, $\beta = 89,304(3)$, $\gamma = 76,314(4)$ °, $V = 958,09(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1,539$ g cm⁻³, $\mu = 3,875$ mm⁻¹. Kristalna struktura je rešena primenom direktne metode, SIR2002, a utanjena korišćenjem programa SHELXL: $R_1 = 0,0273$, $wR_2 = 0,0748$, $S = 1,049$ za 245 parametara i 3804 nezavisnih refleksija sa $I > 2\sigma(I)$.



SYNTHESES AND STRUCTURES OF COPPER(II) COMPLEXES WITH DI-2-PIRIDYL KETONE 1-ADAMANTOYLHYDRAZONE

M. Rodić^a, **V. Leovac**^a, **Lj. Vojinović-Ješić**^a, **M. Joksović**^b

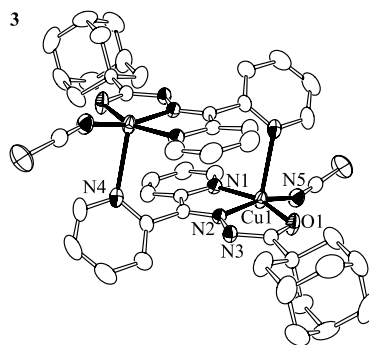
^a Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia; ^b Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia
e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs

Reaction of di-2-pyridyl ketone 1-adamantoylhydrazone (HL) with CuCl₂·2H₂O in MeOH yields complex [Cu₂Cl₂(L)₂] (**1**), and in EtOH/Me₂CO mixture (1:1) [Cu₂Cl₄(HL)]_n (**2**). By reaction of HL, Cu(OAc)₂·H₂O and NH₄NCS in MeOH the [Cu₂(NCS)₂(L)₂] (**3**) is obtained.

The complexes **1** and **3** have centrosymmetrical dimeric structures with copper atoms situated in square pyramidal environments. In complex **1** it is achieved by tridentate coordination of the deprotonated ligand (L) and chloride ion in basal plane, which at the same time have bridging role by occupying apical site in the coordination sphere of copper atom within neighboring subunit. In complex **3** basal plane is made of organic ligand and thiocyanate ion, while apical site is occupied by pyridine nitrogen N4 from neighboring subunit. The repeating unit of polymeric complex **2** contains two copper(II) atoms in different coordination environments. Polyhedron around Cu1 is square-pyramid made of neutral tridentate Schiff base and two chlorido ligands ($\tau_5 = 0.24$), while Cu2 is four-coordinated in flattened tetrahedral arrangement ($\tau_4 = 0.48$) of three chloride atoms and nitrogen N4 atom from organic ligand.

Di-2-pyridyl ketone 1-adamantoylhydrazone is coordinated *via* carbonyl oxygen O1, azomethine nitrogen N2 and pyridine nitrogen N1, whilst in complexes **2** and **3** pyridine nitrogen N4 is also involved in coordination.

Crystallographic data: (**1**) C₄₄H₄₆Cl₂Cu₂N₈O₂, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 10.3416(4), *b* = 7.9457(3), *c* = 24.4513(9), β = 91.487(3)°, *V* = 2008.52(12) Å³, *R* = 3.90, *wR* = 8.52 %, 262 parameters, 4820 reflections. (**2**) C₂₂H₂₄Cl₄Cu₂N₄O, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 6.47031(19), *b* = 18.5905(5), *c* = 20.3177(5) Å, β = 97.597(3)°, *V* = 2422.50(12) Å³, *R* = 4.18, *wR* = 8.58 %, 302 parameters, 5611 reflections. (**3**) C₄₄H₄₆Cu₂N₁₀O₂S₂, monoclinic, *P*2₁/*c*, *a* = 10.9316(3), *b* = 7.3754(2), *c* = 26.0517(5) Å, β = 90.944(2)°, *V* = 2100.12(10) Å³, *R* = 3.96, *wR* = 8.85 %, 280 parameters, 5144 reflections.



SINTEZE I STRUKTURE KOMPLEKSA BAKRA(II) SA 1-ADAMANTOILHIDRAZONOM DI-2-PIRIDIL KETONA

M. Rodić^a, V. Leovac^a, Lj. Vojinović-Ješić^a, M. Joksović^b

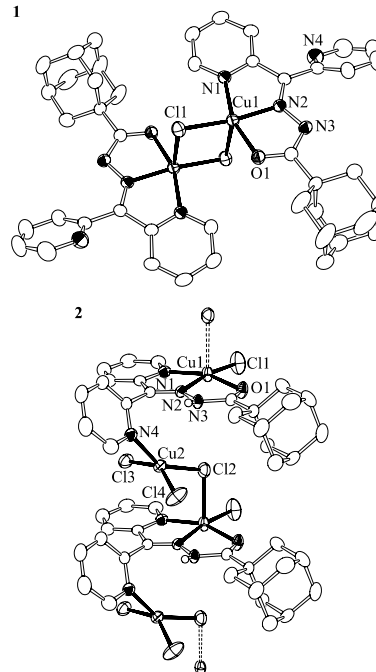
^a Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija; ^b Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Srbija
e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs

Reakcijom 1-adamantoilhidrazon di-2-piridil ketona (HL) sa $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u MeOH dobijen je kompleks $[\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2]$ (**1**), a u smeši EtOH/Me₂CO (1:1) kompleks $[\text{Cu}_2\text{Cl}_4(\text{HL})_n]$ (**2**). Reakcijom HL, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i NH_4NCS u MeOH nastaje $[\text{Cu}_2(\text{NCS})_2(\text{L})_2]$ (**3**).

Kompleksi **1** i **3** imaju centrosimetrične dimerne strukture u kojima se atomi bakra nalaze u kvadratno-piramidalnom okruženju. Ono je u kompleksu **1** ostvareno tridentatnom koordinacijom deprotonovanog liganda (L) i hloridnog jona u osnovi, koji ujedno ima i mostovnu ulogu tako što zauzima apikalno mesto u koordinacionoj sferi atoma bakra iz susedne subjedinice. U kompleksu **3**, osnovu kvadratne piramide čine organski ligand i tiocijanatni jon, dok apikalno mesto zauzima piridinski atom azota N4 iz susedne subjedinice. Ponavljajuća jedinica polimernog kompleksa **2** sadrži dva atoma bakra(II) u različitim koordinacionim okruženjima. Koordinacioni poliedar Cu1 je kvadratna piramida koju čine neutralni ligand HL i dva hlorido liganda ($\tau_5 = 0,24$), dok je poliedar Cu2 spljošteni tetraedar ($\tau_4 = 0,48$) sačinjen od tri atoma hlora i atoma azota N4 iz organskog liganda.

1-Adamantoilhidrazon di-2-piridil ketona se u kompleksu **1** koordinuje preko karbonilnog atoma kiseonika O1, azometinskog atoma azota N2 i piridinskog atoma azota N1, dok se u kompleksima **2** i **3** dodatno i piridinski atom azota N4 uključuje u koordinaciju.

Kristalografski podaci: (**1**) $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_2$, monoklinični sistem, $P2_1/c$, $a = 10,3416(4)$, $b = 7,9457(3)$, $c = 24,4513(9)$ Å, $\beta = 91,487(3)^\circ$, $V = 2008,52(12)$ Å³, $R = 3,90$, $wR = 8,52$ %, 262 parametra, 4820 refleksija. (**2**) $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}$, monoklinični sistem, $P2_1/c$, $a = 6,47031(19)$, $b = 18,5905(5)$, $c = 20,3177(5)$ Å, $\beta = 97,597(3)^\circ$, $V = 2422,50(12)$ Å³, $R = 4,18$, $wR = 8,58$ %, 302 parametra, 5611 refleksija. (**3**) $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cu}_2\text{N}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$, monoklinični sistem, $P2_1/c$, $a = 10,9316(3)$, $b = 7,3754(2)$, $c = 26,0517(5)$ Å, $\beta = 90,944(2)^\circ$, $V = 2100,12(10)$ Å³, $R = 3,96$, $wR = 8,85$ %, 280 parametara, 5144 refleksija.



POSTER PRESENTATIONS
ПОСТЕРСКА СЕКЦИЈА

MOLECULAR BASIS OF RARE COAGULATION DISORDER UNREVEALED BY CRYSTAL STRUCTURE BASED PROTEIN MODELS

D. Francuski, V. Dorđević, I. Pruner, D. Radojković

Institute for molecular genetics and genetical engineering, Belgrade, Serbia
e-mail: djordjef@imgge.bg.ac.rs

Coagulation is a complex process conserved in all mammals. The control over coagulation and bleeding is tightly controlled in this complex network of interacting enzymes and cells. Mutations in enzymes involved in the control of homeostasis lead to serious disorders, from excessive bleeding (like hemophilia) to excessive coagulation (thrombophilia). A central role in this network is taken by the enzyme thrombin. Mutations in this enzyme have been, and are still, studied and the most abundant mutations are routinely analyzed in medical screenings. Some of the important opposite functions of thrombin are the cleavage of fibrinogen into insoluble strands of fibrin (leading to coagulation) and the binding of thrombin to antithrombin (anticoagulation activity). Since the 1930's treatment of various conditions resulting in unwanted coagulation have been conducted with heparin. The underlying molecular mechanism explained by X-ray structure of the complex has been published [1].

We have recently investigated a mysterious case of family history of thrombosis which could not be contributed to known mutations of the genes involved in hemostasis. Finally a mutation in thrombin was identified which lead to the discovery of a novel mechanism [2,3] of the novel coagulation disorder which was not responding properly to heparin treatment.

Using the deposited X-ray structures (from the protein data bank) of thrombin and antithrombin as a starting point in model building, an assessment of mutation impact on intra and intermolecular interactions has been assessed and the molecular mechanism of the coagulation disorder explained.

- [1] W. Li, D. Johnson, C. Esmon, J. Huntington, *Natur. Struct. Mol. Biol.* **11** (2004) 857-862.
- [2] Y. Miyawaki, A. Suzuki, J. Fujita, A. Maki, E. Okuyama, M. Murata, A. Takagi, T. Murate, S. Kunishima, M. Sakai, K. Okamoto, T. Matsushita, T. Naoe, H. Saito, T. Kojima, *New Engl. J. Med.* **366** (2012) 2390-2396.
- [3] V. Djordjevic, M. Kovac, P. Miljic, M. Murata, A. Takagi, I. Pruner, D. Francuski, T. Kojima, D. Radojkovic, *J. Thromb. Haemost.* **11** (2013) 1936-1939.

МОЛЕКУЛАРНИ МЕХАНИЗАМ РЕТКОГ ПОРЕМЕЋАЈА КОАГУЛАЦИЈЕ ЗАСНОВАН НА ПРОТЕИНСКОМ МОДЕЛУ ИЗ КРИСТАЛНИХ СТРУКТУРА

Б. Француски, В. Ђорђевић, И. Прунер, Д. Радојковић

Институт за молекуларну генетику и генетичко инжењерство, Београд, Србија
e-mail: djordjef@imgge.bg.ac.rs

Коагулација је комплексан процес очуван код свих сисара. Систем регулације коагулације и крварења је строго контролисан процес који укључује више ензима и типова ћелија. Мутације у ензимима који су укључени у контролу хемостазе доводе до озбиљних поремећаја, од појачаног крварења (као што је случај у хемофилији) до повећаног ризика од коагулације (тромбофилија). Централно место у овој мрежи ензима заузима тромбин. Мутације овог ензима су одавно, а и даље су, проучаване, а најчешће мутације се рутински анализирају код људи склоних поремећајима хемостазе. Неке од значајних функција тромбина су активација фибрина (сечењем фибриногена у нерастворане ланце фибрина што води ка коагулацији) и везивање антиромбина (антикоагулативна функција). Још од 1930-тих лечење учесталих тромбоза вршено је хепарином. Молекуларни механизам је тек недавно у потпуности објашњен кристалном структуром комплекса тромбин/антиромбин/хепарин [1].

У нашем истраживању смо се сусрели са загонетним случајем тромбозе у једној фамилији који није могао да се доведе у везу ни са једном познатом мутацијом у генима укљученим у хемостазу. Коначно смо идентификовали мутацију у гену тромбина који нас је довео до новог механизма [2,3] овог коагулационог поремећаја који слабо одговара на третман хепарином.

Користећи структуре тромбина и антиромбина добијене рендгенском структурном анализом (похрањене у Протеинску базу података) као почетне структуре за изградњу модела, утицај мутација на интер и интрамолекулске интеракције је испитан и одгонетнут молекуларни механизам поремећаја коагулације.

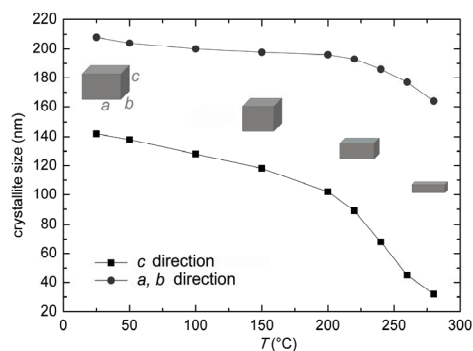
- [1] W. Li, D. Johnson, C. Esmon, J. Huntington, *Natur. Struct. Mol. Biol.* **11** (2004) 857-862.
- [2] Y. Miyawaki, A. Suzuki, J. Fujita, A. Maki, E. Okuyama, M. Murata, A. Takagi, T. Murate, S. Kunishima, M. Sakai, K. Okamoto, T. Matsushita, T. Naoe, H. Saito, T. Kojima, *New Engl. J. Med.* **366** (2012) 2390-2396.
- [3] V. Djordjevic, M. Kovac, P. Miljic, M. Murata, A. Takagi, I. Pruner, D. Francuski, T. Kojima, D. Radojkovic, *J. Thromb. Haemost.* **11** (2013) 1936-1939.

INSIGHT INTO MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT BY THE *XBroad* PROGRAM: CASE OF Al-Zn SOLID SOLUTION AND MULTIFERROIC Ba₂CoTeO₆

M. Bijelić^a, I. Đerđ^b, J. Popović^b, Z. Skoko^a

^a Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb, Bijenička c. 32, Zagreb, 10000, Croatia; ^b Division of Materials Physics, Ruđer Bošković Institute, Bijenička c. 54, Zagreb, 10000, Croatia
e-mail: Igor.Djerdj@irb.hr

Formation of the Al-15 at% Zn solid solution was followed by in-situ X-ray powder diffraction measurements. It was found that the temperature of 200 °C marks an onset of the dissolution of Zn atoms in Al matrix, while the solid solution was formed at 300 °C. Change in the shape of the Zn precipitates during the solid solution formation was analyzed by *XBroad* program [1]. The program provides adequate information about changes in crystallite sizes and/or transformations in shapes during different crystallization/dissolution processes without any prior information on structural features of system under study. It was demonstrated that *XBroad* program is an excellent tool for quick and effective microstructural analysis easily used by material science community regardless of their background in the field of crystallography.



Changes of crystallite dimensions (along the *a*- and *c*-axis) in the whole temperature range, from RT to 280 °C, are shown on Figure. It is fair to assume that Zn atoms which dissolve in the Al matrix are dominantly those that come from the {001} lattice planes of Zn precipitates, so as the solid solution formation process propagates, Zn precipitates become flatter and flatter (along *c*-axis) until they finally diminish completely and solid solution is formed.

Second work case which will be presented is microstructural characterization of Ba₂CoTeO₆- newly prepared compound with application as muliferroic material.

Acknowledgement. I. Dj. acknowledges financial support from the Unity through Knowledge Fund (www.ukf.hr) of the Croatian Ministry of Science, Education and Sports (Grant Agreement No. 7/13). J. P. acknowledges financial help from the Croatian Academy of Sciences and Arts; project “*XBroad*-program for extraction microstructural information”

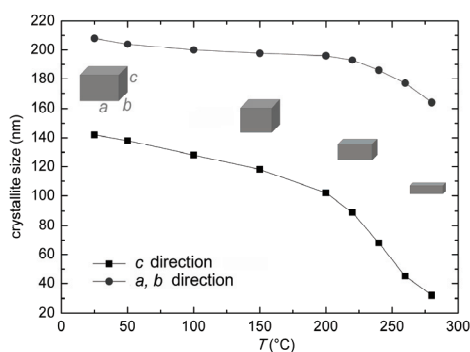
[1] Ž. Skoko, J. Popović, K. Dekanić, V. Kolbas, S. Popović, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 594.

UVID U RAZVOJ MIKROSTRUKTURE PROGRAMOM *XBroad*: SLUČAJ STVARANJA ČVRSTE OTOPINE Al-Zn I MULTIFEROIČNOG Ba₂CoTeO₆

M. Bijelić^a, I. Đerđ^b, J. Popović^b, Ž. Skoko^a

^a Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička c. 32, Zagreb, 10000, Hrvatska; ^b Zavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, 10000, Hrvatska
e-mail: Igor.Djerdj@irb.hr

Stvaranje čvrste otopine Al-15 % Zn praćeno je *in-situ* mjerenjima rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu. Utvrđeno je kako je temperatura od 200 °C upravo temperatura koja označava početak otapanja precipitata Zn u Al matrici, te kako se na 300 °C formira čvrsta otopina. Promjena oblika precipitata Zn tijekom stvaranja čvrste otopine analizirana je programom *XBroad* [1]. Program pruža adekvatne informacije o promjenama veličina i/ili transformacijama u oblicima kristalita tijekom različitih procesa otapanja - kristalizacija. Pokazano je kako je program *XBroad* izvrstan alat za brzo i učinkovito analiziranje mikrostrukture, te se kao takav može jednostavno koristiti u široj znanstvenoj zajednici bez obzira na predznanje iz područja kristalografije.



Promjene dimenzija kristalita (duž osi *a* i *c*) u cijelom rasponu temperature, od sobne do 280 °C priložene su na slici. Logično je pretpostaviti da oni atomi Zn koji se otapaju u Al matrici dolaze s {001} mrežnih ravnina precipitata Zn. Kako proces nastajanja čvrste otopine napreduje, tako precipitati Zn postaju sve tanji (u smjeru osi *c*) sve dok se u potpunosti ne otope u Al matrici.

U radu će također biti prikazani rezultati mikrostrukturnog istraživanja na novom multiferoičnom materijalu, Ba₂CoTeO₆.

Zahvalnica. I. Đ. zahvaljuje za financijsku potporu Unity through Knowledge Fundu (www.ukf.hr) Ministarstava znanosti, obrazovanja i sporta, Republike Hrvatske (grant agreement No. 7/13). J. P. zahvaljuje za financijsku potporu Hrvatskoj akademiji znanosti i umjetnosti; projekt „*XBroad*-program za ekstrakciju mikrostrukturnih informacija“.

[1] Ž. Skoko, J. Popović, K. Dekanić, V. Kolbas, S. Popović, *J. Appl. Cryst.* **45** (2012) 594.

CHARACTERIZATION OF MINE SOILS FORMED ON LOOSE SEDIMENTS FROM THE COPPER MINE OVERBUDEN IN BOR, SERBIA

D. Randelović, P. Vulić, V. Cvetković

Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade
e-mail: dragana.randjelovic@rgf.bg.ac.rs

The Copper mine rock overburden in Bor consists mainly of andesites and their volcanoclastic equivalents. Loose sediments were formed by erosion of surrounding lithologies. Those type of sediments that were supporting vegetation formations were sampled and subjected to pedological and mineralogical analyses. Pseudototal and available contents of chalcophyllic Cu, Zn, As, S and Pb, as well as lithophyllic Cr were determined. This study presents the characterization of mine soils formed on these non-lithified sediments. It also aims to reveal basic connections of analysed parameters in rhizospheric surface soil layer (0–20 cm) and in subsurface soil layer (20–40 cm).

Mineralogical characterization was performed by X-ray diffraction on polycrystalline material using the Rietveld method. With application of X-ray powder diffraction, particularly in the case of the investigated mine soils on Bor overburden, it is possible to get an insight into semi quantitative mineralogical composition of the material in a reliable and fast manner, and thus contribute to its characterization.

Mineralogical analyzes indicate that the loose sediments are compositionally similar to the hydrothermally altered andesites, but certain contribution of fresh andesite lithology and strongly mineralized rocks is also possible. The high share of quartz indicates that the dominant protolith type is hydrothermally altered andesite. Analysis of variance showed statistically significant differences in the contents of available, exchangeable potassium between rhizosphere surface soil layer and deeper soil layer on loose sediments. This is a direct result of increased mineral decomposition in the rhizosphere zone, caused primarily by weathering of biotite and potassium feldspar.

The mine soils formed on these loose sediments show the highest enrichment factors for copper, sulfur and arsenic, both in the rhizosphere surface soil layer and in the subsurface soil layer. The enrichment factors for copper and sulfur are higher in subsurface than in the rhizosphere surface soil layer. A very high correlation for both layers is shown by the contents of pseudototal sulfur and zinc, pseudototal copper and available lead and copper, as well as by available copper and zinc. Pseudo-total contents of copper and zinc, as well as contents of available copper, lead, and zinc are highly correlated with active and potential acidity of the mine soil solution, cation exchangeable capacity and exchangeable potassium content. Pseudo-total and available sulfur contents directly correlate with the electric conductivity within subsurface mine soil layer.

КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ДЕПОСОЛА НЕВЕЗАНИХ СЕДИМЕНАТА ОДЛАГАЛИШТА ОТКРИВКЕ РУДНИКА БАКРА У БОРУ, СРБИЈА

Д. Ранђеловић, П. Вулић, В. Цветковић

Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Бушина 7, 11000 Београд
e-mail: dragana.randjelovic@rgf.bg.ac.rs

На подручју одлагалишта откривке рудника бакра у Бору, које је формирано од андезита и њихових вулканокластичних еквивалената, секундарно су образовани невезани седименти настали претежно еродовањем груса са постојећих литологија на одлагалишту. Делови невезаних седимената на којима се развила самоникла вегетација узорковани су и анализирани минералoшки и педолошки. У њима је одређен псеудоукупни и приступачни садржај халкофилних елемената Cu, Zn, As, S и Pb као и литофилног Sr. Рад приказује карактеризацију депосола формираних на невезаним седиментима, и основне везе између анализираних параметара у слојевима ризосфере (0–20 cm) и дубљим слојевима депосола (20–40 cm).

Минералoшка карактеризација је урађена рендгенском дифракцијом на поликристалном материјалу користећи Ритвелдову методу. Применом рендгенске дифракције на праху, посебно у случају испитиваних депосола борског одлагалишта, може се поуздано и брзо добити увид у семиквантитативни минералoшки састав материјала и на тај начин извршити његова ближа карактеризација.

Минералoшке анализе указују на то да је састав невезаних седимената најприближнији саставу хидротермално промењених андезита, при чему је приметан и допринос литологија свежих андезита и интензивно минерализованих стена. Високо учешће кварца указује на доминантни тип протолита, јер је ова фаза у значајним количинама присутна једино у хидротермално промењеним андезитима. Анализа варијансе показала је статистички значајне разлике у садржају приступачног, лакоизмењивог калијума између слоја ризосфере и дубљег слоја депосола невезаних седимената, што је директна последица појачаног распадања минерала у зони ризосфере, и то у првом реду биотита и калијских фелдспата.

Депосоли невезаних седимената показују највеће факторе обогаћења за бакар, сумпор и арсен, и то како у слоју ризосфере тако и у доњем слоју депосола. Фактори обогаћења за бакар и сумпор виши су у доњем него у ризосферном слоју депосола. Веома високу корелацију у оба слоја показују садржаји укупног сумпора и укупног цинка, потом укупног бакра и приступачног олова и бакра, као и приступачног бакра и приступачног цинка. Псеудо-укупни садржаји бакра и цинка, као и приступачни садржаји бакра, олова, и цинка високо корелишу са активном и потенцијалном киселошћу раствора депосола, капацитетом разменљивих катјона и приступачним калијумом. Вредности садржаја псеудо-укупног и приступачног сумпора у директној су корелацији са електричном кондуктивношћу дубљег слоја депосола.

DEPENDENCE OF GROWTH RATE DISPERSION OF SODIUM CHLORATE CRYSTALS ON INITIAL CONDITIONS OF DISSOLUTION

M. Mitrović, B. Misailović, B. Radiša, A. Žekić

Faculty of Physics, University of Belgrade, Studentski trg 12, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: mico@ff.bg.ac.rs

The effects of initial conditions of sodium chlorate crystals partial dissolution on growth rate distributions are presented. Crystals were grown from aqueous solution saturated at $T_0 = (31.00 \pm 0.02)$ °C. Nucleation and growth of crystals were performed at the growth temperature $T = (28.00 \pm 0.02)$ °C corresponding to relative solution supersaturation of $\sigma = 1.3$ %.

The growths of 253 sodium chlorate crystals (in the $\langle 100 \rangle$ direction) at the temperature T were observed. Dissolution of crystals was performed at $T_d = (34.0 \pm 0.1)$ °C, thirty minutes after nucleation. Numerous of observed crystals completely dissolved, while remaining 164 were used as seeds for further growth at the temperature T .

Results of previous investigations of growth rate dispersion of sodium chlorate crystals in $\langle 100 \rangle$ direction show that growth rates of majority of the observed crystals changed during the first few hours of growth (initial growth rates), and after that period the most of the observed crystals grow at stabilized rates [1]. Also, the results of investigation of the influence of partial dissolution on sodium chlorate crystal stabilized growth rates indicate the existence of one dominant maximum in the growth rate distributions in $\langle 100 \rangle$ direction.

Results of investigation presented herewith show that observed crystals grow at different initial rates in range 0–250 nm s⁻¹. Dissolution of crystals 30 minutes after the nucleation significantly affects dispersion of initial growth rates and groups the rates within a single peak, similarly to dissolution of crystals grown at stabilized rates.

Further investigations of influence of dissolution of different systems will enable more complete frame for analysis of occurred phenomenon.

- [1] A. Žekić, M. Mitrović, S. Elezović-Hadžić, D. Malivuk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50(14)** (2011) 8726.

ЗАВИСНОСТ ДИСПЕРЗИЈА БРЗИНА РАСТА КРИСТАЛА НАТРИЈУМ-ХЛОРАТА ОД ПОЧЕТНИХ УСЛОВА РАСТВОРАЊА

М. Митровић, Б. Мисаиловић, Б. Радиша, А. Жекић

*Физички факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12, 11000 Београд,
Србија
e-mail: mico@ff.bg.ac.rs*

У раду су представљени резултати проучавања утицаја почетних услова делимичног растварања кристала натријум-хлората раслих из водених раствора на дистрибуције брзина њиховог раста. Раствор је засићен на температури $T_0 = (31,00 \pm 0,02)$ °С. Нуклеација и раст кристала су се одвијали на температури $T = (28,00 \pm 0,02)$ °С, односно релативном пресићењу раствора $\sigma = 1,3$ %.

Проучаван је раст 253 кристала у $\langle 100 \rangle$ правцима. Након 30 минута од нуклеације посматрани кристали су растварани на температури $T_d = (34,0 \pm 0,1)$ °С. Многи од проучаваних кристала су се у потпуности растворили, док је преосталих 163 наставило раст под условима истим као пре растварања.

Резултати истраживања дисперзија брзина раста кристала натријум-хлората у $\langle 100 \rangle$ правцима показали су да већина проучаваних кристала мења брзину раста у првих неколико сати (почетна брзина раста кристала), након чега настављају раст тзв. стабилисаним брзинама [1]. Такође, истраживање утицаја делимичног растварања кристала натријум-хлората на дисперзије стабилисаних брзина раста (4 сата након нуклеације) указују на постојање само једног доминантног максимума у расподели брзина у $\langle 100 \rangle$ правцима.

Резултати представљених истраживања показују да проучавани кристали расту веома различитим почетним брзинама у опсегу од $0\text{--}250$ nm s⁻¹. Растварање кристала натријум хлората 30 минута након нуклеације значајно мења дисперзију почетних брзина раста и групише брзине под један доминантан пик, слично као након растварања кристала раслих стабилисаним брзинама.

Даља истраживања утицаја растварања на дисперзије брзина раста различитих система даће потпуније податке за анализу уочене појаве.

[1] А. Žekić, М. Mitrović, S. Elezović-Hadžić, D. Malivuk, *Ind. Eng. Chem. Res.* **50**(14) (2011) 8726.

Ag⁺-DOPED HYDROXYAPATITE: CELL PARAMETERS, MORPHOLOGY, THERMAL AND SPECTRAL PROPERTIES

Ž. Radovanović^a, Đ. Veljović^a, L. Radovanović^a, R. Petrović^b, Đ. Janačković^b

^a Innovation centre of Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia; ^b Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia
e-mail: zradovanovic@tmf.bg.ac.rs

Synthetic hydroxyapatite (HAp) [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂] is very similar to the inorganic part of bones and the dentine of teeth. Consequently, it has well known biocompatibility and bioactivity, and it is nontoxic in any quantity and osteoconductive. HAp is used as a powder and as a coating for metal implants, compact and scaffolds [1,2]. However, during incorporation of filler HAp or HAp-covered implants in the living body, infection by pathogenic microorganisms can appear. To prevent this situation and the need for a second operation, the implants are treated by biocidal metal ions or antibiotics. Use of antibiotics is not suitable because their effect is not long-lasting and microorganisms can develop resistance. HAp powders doped with Ag⁺ (0.2 and 0.4 mol % as compared to Ca) were synthesized by a hydrothermal method in order to obtain biomaterial with an antimicrobial effect [3]. Obtained powders were analysed by field emission scanning electron microscopy, X-ray diffraction, atomic absorption and energy-dispersive X-Ray spectroscopy. Also, the antimicrobial activity of Ag⁺-doped HAp against different pathogens: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Candida albicans* was evaluated *in vitro*. The results showed that the obtained powders had good antimicrobial activity. As a supplement to characterization of Ag⁺ doped HAp powders, in the present study, the following data were presented: cell parameters, which are determined by Jade 5 software starting with data from PDF card 09-0482 for refinement, thermal analysis curves and vibrational spectra obtained by fourier transform infrared spectroscopy.

Acknowledgement. The authors wish to acknowledge the financial support for this research from the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia through project III 45019.

- [1] S.V. Dorozhkin, *Biomatter*, **1** (2011) 3-56.
- [2] L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 1705-1728.
- [3] Ž. Radovanović, B. Jokić, Đ. Veljović, S. Dimitrijević, V. Kojić, R. Petrović, Đ. Janačković, *Appl. Surf. Sci.* doi. 10.1016/j.apsusc.2014.04.066.

HIDROKSIAPATIT DOPIRAN Ag^+ -JONIMA: PARAMETRI JEDINIČNE ĆELIJE, MORFOLOGIJA, TERMALNA I SPEKTRALNA SVOJSTVA

Ž. Radovanović^a, Đ. Veljović^a, L. Radovanović^a, R. Petrović^b, Đ. Janačković^b

^a *Inovacioni Centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija;* ^b *Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija*
e-mail: zradovanovic@tmf.bg.ac.rs

Sintetički hidroksiapatit (HAp) $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ je veoma sličan neorganskom delu kosti i dentina zuba. HAp je poznat kao materijal dobre biokompatibilnosti i bioaktivnosti, netoksičan je u bilo kojoj količini i osteokonduktivan. HAp se koristi kao prah, za neparavanje metalnih implanata, kao kompakt i kao scaffold [1,2]. Međutim, tokom hirurške intervencije i ugradnje HAp-a kao punioca ili HAp-om prekrivenih implanata u tela, može se razviti infekcija patogenim mikroorganizmima. Da bi se predupredila takva situacija i potreba za drugom operacijom, implantni materijal se tretira biocidnim jonima metala ili antibioticima. Korišćenje antibiotika nije pogodno jer se pokazalo da njihovo dejstvo nije dugoročno i mikroorganizmi mogu razviti otpornost. Prahovi HAp-a dopirani sa Ag^+ (0,2 i 0,4 mol % u odnosu na Ca) su sintetisani hidrotermalnom metodom u cilju dobijanja biomaterijala sa antimikrobnim dejstvom [3]. Dobijeni prahovi su analizirani visoko rezolucionim skenirajućim elektronskim mikroskopom, rendgenskom difrakcionom analizom, atomskom apsorpcionom i energetskom disperzionom rendgenskom spektroskopijom. Takođe, antimikrobna aktivnost Ag^+ -dopiranih HAp-a protiv različitih patogena: *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* i *Candida albicans* ispitana je *in vitro*. Rezultati su pokazali da dobijeni prahovi imaju dobru antimikrobnu aktivnost. Kao dodatak karakterizaciji Ag^+ -dopiranih HAp prahova, u ovoj studiji, sledeći podaci su prezentovani: parametri jedinične ćelije, koji su određeni upotrebom programa Jade 5 polazeći od podataka iz kartice PDF 09-0482 za utučnjavanje, krive dobijene termalnom analizom i infracrveni vibracioni spektri.

Zahvalnica. Autori žele da se zahvale Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja za finansiranje istraživanja kroz projekat III 45019.

[1] S.V. Dorozhkin, *Biomatter*, **1** (2011) 3-56.

[2] L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* **81** (1998) 1705-1728.

[3] Ž. Radovanović, B. Jokić, Đ. Veljović, S. Dimitrijević, V. Kojić, R. Petrović, Đ. Janačković, *Appl. Surf. Sci.* doi. 10.1016/j.apsusc.2014.04.066.

THE INCLUSION COMPLEX OF NAPROXEN:2-HYDROXYPROPYL- β -CYCLODEXTRIN AND PHOTOSTABILITY

S. Ilić-Stojanović ^a, V. Nikolić ^a, Lj. Nikolić ^a, A. Zdravković ^b, A. Kapor ^c,
S. Petrović ^d, A. Tačić ^a

^a University of Niš, Faculty of Technology, Bulevar Oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Serbia; ^b Vocational High School for Textiles, Vilema Pušmana 17, 16000 Leskovac, Serbia; ^c University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Serbia; ^d University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia
e-mail: ilicsnezana@tf.ni.ac.rs

Naproxen is a substance from the group of non-steroidal anti-inflammatory drug that is widely used in clinical practice. This is a low soluble and photosensitive molecule which is transforming under the light influence by giving pharmacologically inactive products [1,2]. The aim of this work is the preparation of the inclusion complex of naproxen with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HP- β -CD) to improve the physical and chemical properties of naproxen [3].

The molecular inclusion complexes of naproxen: HP- β -CD were prepared using the coprecipitation method in the solid state, with the molar ratio of 1:1. The structure of obtained complex was characterized by using different methods of FTIR, ¹H NMR, UV-VIS and XRD. Corresponding physical mixture of naproxen with HP- β -CD, were analyzed by the above methods. The inclusion complex diffractogram patterns doesn't contain peaks that are characteristic for pure naproxen, they are more similar to HP- β -CD diffractogram. This points to the molecular encapsulation of naproxen in the HP- β -CD cavity. The absence of characteristic peaks of naproxen in the FTIR spectra of this complex indicates the formation of supramolecular structure by the type of inclusion. Photostability of naproxen in pure form and in the molecular inclusion complex with HP- β -CD was monitored using FTIR and UV-VIS methods. Photostability testing of naproxen using UV-VIS method indicate degradation to aromatic ketone, 2-acetyl-6-methoxynaphthalene. FTIR analysis showed that the degradation of naproxen starts after 15 days of exposure to daylight. Also, naproxen is protected from photodegradation for a period of 30 days by the molecular encapsulation.

Acknowledgement. This paper form part of projects TR-34012 and OI-172065 financed by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.

[1] L.J. Martínez, J.C. Scaiano, *Photochem. Photobiol.* **68** (1998) 646-651.

[2] J. Mielcarek, *Die Pharmazie*, **51** (1996) 477-479.

[3] S.E. Brown, J.H. Coates, C.J. Easton, S.F. Lincoln, Y. Luo, A.K.W. Stephens, *Aust. J. Chem.* **4** (1991) 855-862.

INKLUZIONI KOMPLEKS NAPROKSEN:2-HIDROKSIPROPIL- β -CIKLODEKSTRIN I FOTOSTABILNOST

S. Ilić-Stojanović^a, V. Nikolić^a, Lj. Nikolić^a, A. Zdravković^b, A. Kapor^c,
S. Petrović^d, A. Tačić^a

^a Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Bulevar Oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Srbija; ^b Visoka strukovna škola za tekstil, Vilema Pušmana 17, 16000 Leskovac, Srbija; ^c Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Srbija; ^d Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija
e-mail: ilicsnezana@tf.ni.ac.rs

Naproxsen je supstanca iz grupe nesteroidnih antiinflamatornih lekova koja ima široku primenu u kliničkoj praksi. Molekul naproksena je slabo rastvoran i fotoosetljiv, pod uticajem svetlosti se transformiše u farmakološki neaktivne proizvode [1,2]. Cilj ovog rada je izrada inkluzionog kompleksa naproksen:2-hidroksipropil- β -ciklodekstrin (HP- β CD) radi poboljšanja fizičkih i hemijskih svojstava naproksena [3].

Molekulski inkluzioni kompleks naproksen: HP- β -CD pripremljen je metodom koprecipitacije u čvrstom stanju u molskom odnosu 1:1. Struktura dobijenog kompleksa okarakterisana je korišćenjem metoda FTIR, ¹H NMR, UV-VIS i XRD. Odgovarajuća fizička smeša naproksena i HP- β -CD je analizirana navedenim metodama. Difraktogram inkluzionog kompleksa naproksen:HP- β -CD ne sadrži pikove koji su karakteristični za difraktogram naproksena, a pokazuje sličnost sa difraktogramom HP- β -CD. Ovo ukazuje na molekularnu inkapsulaciju naproksena u šupljine HP- β -CD. Odsustvo karakterističnih pikova naproksena u FTIR spektru kompleksa ukazuje na formiranje supramolekularne strukture po tipu inkluzije. Fotostabilnost naproksena u čistom obliku i u molekulskom inkluzionom kompleksu sa HP- β -CD je praćena pomoću FTIR i UV-VIS metoda. Ispitivanje fotostabilnosti naproksena UV-VIS metodom ukazuje na degradaciju do aromatičnog ketona, 2-acetil-6-metoksinaftalena. FTIR analizom je dokazano da degradacija naproksena počinje nakon 15 dana od izlaganja dnevnoj svetlosti. Takođe, naproxsen je molekularnom inkapsulacijom zaštićen od fotodegradacije za period od 30 dana.

Zahvalnica. Rad je deo istraživanja u okviru projekata MNTR TR-34012 i OI-172065 koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

[1] L.J. Martínez, J.C. Scaiano, *Photochem. Photobiol.* **68** (1998) 646-651.

[2] J. Mielcarek, *Die Pharmazie*, **51** (1996) 477-479.

[3] S.E. Brown, J.H. Coates, C.J. Easton, S.F. Lincoln, Y. Luo, A.K.W. Stephens, *Aust. J. Chem.* **4** (1991) 855-862.

IMPACT OF METAL COORDINATION ON AMIDE SYNTHONS IN ISONICOTINAMIDE COMPLEXES

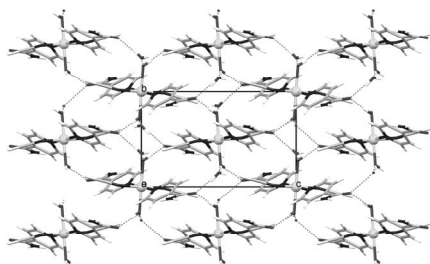
Z. Popović, M. Đaković

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zagreb, Horvatovac 102a,
HR-10 000 Zagreb, Croatia*

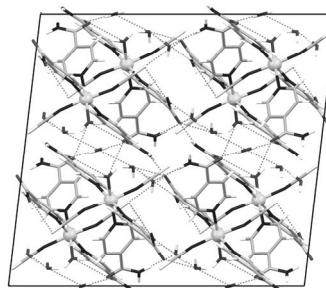
e-mail: zpopovic@chem.pmf.hr

The design of supramolecular architectures by self-assembly of small building blocks has become a major research area owing to its potential for practical applications [1]. Although in crystal engineering the metal–ligand bond plays a determining role, dictating the resultant supramolecular topology of the metal–organic frameworks (MOFs), the secondary interactions, such as hydrogen bonding, π – π interactions, etc. also have a significant influence in shaping the final architecture. The self-assembly of coordination frameworks is also highly affected by various other parameters such as the dynamic nature of the metal–ligand bonds, structural preferences of the metal ions, nature of ligating topologies of the ligand, metal–ligand ratio, nature of counter ions and various experimental conditions (solvents, pH, temperature, crystallization methods). Therefore, it is still difficult to predict the final outcome and much work has to be done to improve our understanding of all the factors influencing the final supramolecular architecture. Pyridinecarboxamide ligands have been used as effective tools to organize metal building blocks into extended assemblies by combining their metal coordinating ability, robust hydrogen-bonding ability and π – π stacking between aromatic rings [2].

Employing the mentioned strategy we synthesized and structurally determined the following complexes: $[\text{Co}(\text{isn})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{isn})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) $[\text{Co}(\text{isn})_3(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**), where isn = isonicotinamide. In all three structures there is a lack of self-complementary amide-amide dimeric $R^2_4(8)$ or catemeric C(4). Instead, $R^4_6(12)$ hexamers are found in **1** and **2**, and $R^2_4(8)$ tetramers in **3**, and an additional very complicated hydrogen bonding 3D-framework is resulted, due to participation of crystal water molecules.



Crystal packing of **1** and **2** viewed down
the *a* axis



Crystal packing of **3** viewed down
the *b* axis

[1] B.H. Northrop *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 1554.

[2] M. Đaković *et al.*, *CrystEngComm*, **13** (2011) 5863.

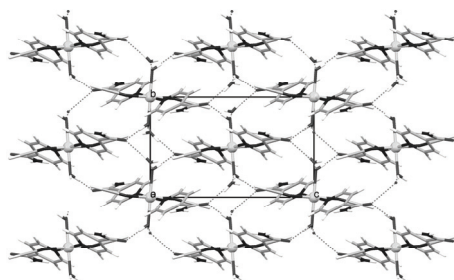
UTJECAJ KOORDINACIJE METALA NA AMIDNE SINTONE U IZONIKOTINAMIDNIM KOMPLEKSIMA

Z. Popović, M. Đaković

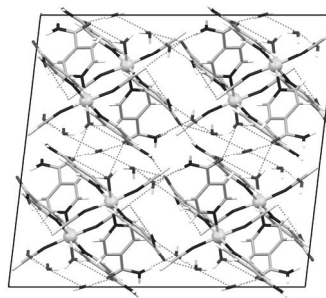
*Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu,
Horvatovac 102a, HR-10 000 Zagreb, Hrvatska
e-mail: zpopovic@chem.pmf.hr*

Mnoga aktuelna istraživanja posvećena su dizajnu supramolekulskih struktura zbog njihove potencijalne praktične primjene [1]. U kristalnom inženjeringu odlučujuću ulogu nosi veza metal–ligand jer diktira konačnu topologiju supramolekulske tvorevine (MOFs), ali i sekundarne interakcije, kao što su vodikove veze, π – π interakcije i dr. također imaju značajan udjel u oblikovanju konačne strukture. Na samoudruživanje građevnih jedinica utječu i različiti drugi parametri poput dinamičke prirode metal–ligand veza, strukturne preferencije metalnih iona, priroda ligantne topologije, omjer metal–ligand, priroda pratećih iona, kao i različiti eksperimentalni uvjeti (otapalo, pH, temperatura, metoda kristalizacije). Zbog toga je još uvijek teško predvidjeti konačni ishod, te se još mnogo mora raditi na unaprijeđenju našeg razumijevanja svih faktora koji utječu na finalnu supramolekulsku strukturu. Piridinkarboksamidni ligandi pokazali su se vrlo efikasnim alatima pri organizaciji metalnih građevnih blokova u proširene strukture kombiniranjem koordinacijskih mogućnosti metala, robustnošću ostvarivih vodikovih veza i π – π interakcijama među aromatskim prstenovima [2].

Koristeći gornju strategiju, sintetizirali smo i strukturno karakterizirali sljedeće komplekse: $[\text{Co}(\text{isn})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[\text{Ni}(\text{isn})_2(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) i $[\text{Co}(\text{isn})_3(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (**3**), gde je isn = izonikotinamid. Ni u jednoj strukturi nisu pronađeni komplementarni amid-amid dimeri $R^2_4(8)$ ili kateteri C(4). Zapravo, u **1** i **2** pronađeni su $R^4_6(12)$ heksameri, a u **3** $R^2_4(8)$ tetrameri, dok je 3D-supramolekulska struktura ostvarena dodatnim vrlo složenim vodikovim vezama koje grade molekule kristalnih voda.



Kristalno pakiranje u **1** i **2** uzduž a-osi



Kristalno pakiranje u **3** uzduž b-osi

[1] B.H. Northorp *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **42** (2009) 1554.

[2] M. Đaković *et al.*, *CrystEngComm*, **13** (2011) 5863.

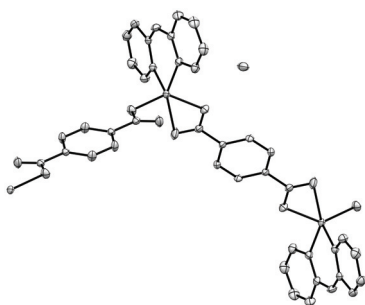
ZIGZAG METAL-ORGANIC POLYMER: (2,2'-DIPYRIDYLAMINE)(TEREPHTHALATO)ZINC(II) HYDRATE

L. Radovanović^a, J. Rogan^b, D. Poleti^b

^a Innovation Centre of Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: lradovanovic@tmf.bg.ac.rs

Anions of terephthalic (1,4-benzenedicarboxylic) acid, tpht^{2-} , act as a potential polydentate and bridging ligands in metal-organic framework structures. COO groups are usually coordinated either in mono-, bi- or polydentate ways, while the simultaneous presence of two differently coordinated tpht ions is very uncommon [1]. As a continuation of our previous studies [2], the title complex has been hydrothermally synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction, elemental and TG/DSC analysis and FT-IR spectroscopy.

The structure (Fig. 1) consists of $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})]$ complex units (dipya is 2,2'-dipyridylamine) and one solvent water molecule. There are two independent tpht : one tpht is coordinated as bis-monodentate and another as bis-chelate ligand. In this way, zigzag polymeric chains are formed (Fig. 2). The coordination geometry around Zn(II) atom can be described as deformed square pyramid. The water molecule is triply hydrogen bonded connecting even three adjacent chains and leading to the formation of 3D framework structure. Further stabilization of the structure occurs through edge-to-face C-H... π interactions among H atom from bis-monodentate tpht in one chain and aromatic ring from bis-chelate tpht in neighboring chain ($\text{H}\cdots\text{Cg}$ distance 2.892 Å).



Crystal data: $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{Zn}_4\text{N}_{12}\text{O}_{20}$, $M_r = 1674.8$, monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 9.875(2)$, $b = 14.371(3)$, $c = 12.264(3)$ Å, $\beta = 95.87(3)^\circ$, $V = 1731.3(6)$ Å³, $Z = 1$, $F(000) = 856$, $\rho_x = 1.606$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.455$ mm⁻¹. The refinement on F^2 (264 parameters) yielded $R_1 = 0.0478$, $wR_2 = 0.0704$, $S = 1.043$ for all data, and $R_1 = 0.0345$ for 2604 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$.

Figure 1. The asymmetric unit of $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$.

- [1] Y.B. Go, X. Wang, E.V. Anokhina, A.J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 5360-5367;
J. Tao, M.L. Tong, X.M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 3669-4674.
[2] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, G. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré, D.M. Petrović, *Polyhedron*, **19** (2000) 1415-1421.

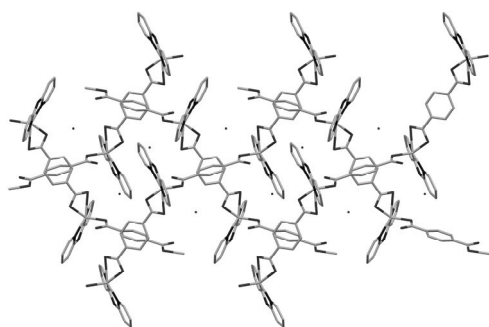
CIK-CAK METAL-ORGANSKI POLIMER: (2,2'-DIPYRIDILAMIN)(TEREFTALATO)CINK(II)-HIDRAT

L. Radovanović^a, J. Rogan^b, D. Poleti^b

^a Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; ^b Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija
e-mail: lradovanovic@tmf.bg.ac.rs

U metal-organskim umreženim strukturama anjoni tereftalne (1,4-benzendikarboksilne) kiseline, tpht²⁻, predstavljaju potencijalne polidentatne i mostovne ligande. COO⁻-grupe su najčešće koordinirane na mono-, bi- ili polidentatni način, dok je istovremeno prisustvo dva različito koordinirana tpht-jona veoma retko [1]. Kao nastavak naših ranijih istraživanja [2], hidrotermalnom sintezom dobijen je navedeni kompleks i okarakterisan rendgenskom strukturnom, elementarnom i TG/DSC analizom i IC-spektroskopijom.

Struktura (sl. 1) se sastoji od [Zn(dipya)(tpht)] kompleksnih jedinki (dipya je 2,2'-dipiridilamin) i nekoordiniranog molekula vode. Postoje dva nezavisna tpht liganda: jedan je koordiniran kao bis-monodentatni, a drugi kao bis-helatni ligand. Na taj način se formiraju cik-cak polimerni lanci (sl. 2). Geometrija oko atoma Zn(II) može se opisati kao deformisana kvadratna piramida. Molekul vode gradi tri vodonične veze povezujući čak tri susedna lanca i formirajući 3D strukturu. Dalja stabilizacija strukture odvija se pomoću „edge-to-face” C–H... π interakcija između H-atoma bis-monodentatnog tpht u jednom lancu i aromatičnog prstena bis-helatnog tpht u susednom lancu (H...Cg rastojanje iznosi 2,892 Å).



Kristalografski podaci: C₇₂H₆₀Zn₄N₁₂O₂₀,
M_r = 1674,8, monoklinični sistem,
prostorna grupa P2₁/n, a = 9,875(2),
b = 14,371(3), c = 12,264(3) Å,
 β = 95,87(3)°, V = 1731,3(6) Å³, Z = 1,
F(000) = 856, ρ_x = 1,606 g cm⁻³,
 μ (Mo K α) = 1,455 mm⁻¹. Utačnjavanje sa
F² (264 parametara) dalo je R₁ = 0,0478,
wR₂ = 0,0704, S = 1,043 za sve podatke, i
R₁ = 0,0345 za 2604 refleksija sa I \geq 2 σ (I).

Slika 2. Projekcija lanaca na bc-ravan.

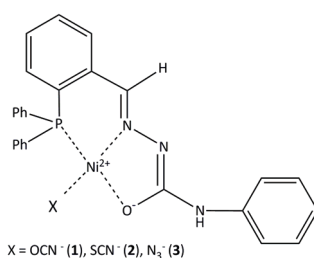
- [1] Y.B. Go, X. Wang, E.V. Anokhina, A.J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **43** (2004) 5360-5367;
J. Tao, M.L. Tong, X.M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2000, 3669-4674.
[2] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, G. Bogdanović, A. Spasojević-de Biré, D.M. Petrović, *Polyhedron*, **19** (2000) 1415-1421.

SQUARE-PLANAR COMPLEXES OF Ni(II) WITH 2-(DIPHENYLPHOSPHINO) 4-PHENYLSEMICARBAZONE

B. Čobeljić^a, A. Pevec^b, I. Turel^b, M. Milenković^a, K. Andelković^a

^a Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenia
e-mail: bozidar@chem.bg.ac.rs

Three square-planar Ni(II) complexes [NiL(OCN)] (**1**), [NiL(NCS)] (**2**) and [NiL(N₃)] (**3**) with the condensation derivative of 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde and 4-phenylsemicarbazide (HL) have been synthesized (Scheme 1). The crystal structures of all three complexes were determined by X-ray crystal analysis. The main crystallographic data for complex **1**, **2** and **3** are given, respectively: formula C₂₇H₂₁N₄NiO₂P, formula weight 523.16, crystal size 0.35 × 0.02 × 0.02 mm, monoclinic, space group *P*2₁/*c*, *a* = 7.18840(10), *b* = 15.1949(2), *c* = 21.7013(2) Å, β = 95.4390(10)°, *V* = 2359.70(5) Å³, *Z* = 4, ρ_x = 1.473 g cm⁻³, refinement on *F*² (322 parameters and 4792 independent reflections) yielded *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.0293, *wR*₂(*F*²) = 0.0785, *S* = 1.029; formula C₂₇H₂₁N₄NiOPS, formula weight 539.22, crystal size 0.30 × 0.20 × 0.15 mm, monoclinic, space group *Pn*, *a* = 9.8241(4), *b* = 8.0651(3), *c* = 15.5431(8) Å, β = 90.300(5)°, *V* = 1231.50(9) Å³, *Z* = 2, ρ_x = 1.454 g cm⁻³, refinement on *F*² (322 parameters and 1950 independent reflections) yielded *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.0303, *wR*₂(*F*²) = 0.0783, *S* = 0.999; formula C₂₆H₂₁N₆NiOP, formula weight 523.17, crystal size 0.40 × 0.15 × 0.05 mm, triclinic, space group *P* $\bar{1}$, *a* = 9.1467(8), *b* = 11.6862(9), *c* = 12.5247(7) Å, α = 70.736(7), β = 68.842(7), γ = 75.028(7)°, *V* = 1163.77(15) Å³, *Z* = 2, ρ_x = 1.493 g cm⁻³, refinement on *F*² (322 parameters and 4759 independent reflections) yielded *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.0468, *wR*₂(*F*²) = 0.1413, *S* = 1.050.



Scheme 1. Complexes of Ni(II) with 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde
4-phenylsemicarbazone

KVADRATNO-PLANARNI KOMPLEKSI Ni(II) SA 2-(DIFENILFOSFINO)BENZALDEHID 4-FENILSEMIKARBAZONOM

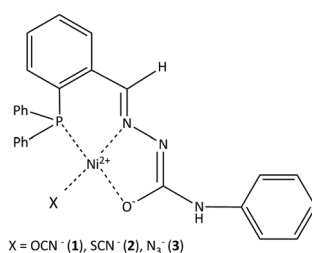
B. Čobeljić^a, A. Pevec^b, I. Turel^b, M. Milenković^a, K. Anđelković^a

^a *Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija;*

^b *Fakultet za hemiju i hemijsku tehnologiju, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija*

e-mail: bozidar@chem.bg.ac.rs

Sintetisana su tri kvadratno-planarna kompleksa Ni(II) [NiL(OCN)] (**1**), [NiL(SCN)] (**2**) i [NiL(N₃)] (**3**) sa kondenzacionim proizvodom 2-(difenilfosfino)benzaldehida i 4-fenilsemikarbazida (HL) (shema 1). Rendgenskom strukturnom analizom određena je kristalna struktura sva tri kompleksa. Osnovni kristalografski podaci za komplekse **1**, **2** i **3** dati su respektivno: formula C₂₇H₂₁N₄NiO₂P, molekulska masa 523,16, veličina kristala 0,35 × 0,02 × 0,02 mm, monokliničan, prostorna grupa P2₁/c, a = 7,18840(10), b = 15,1949(2), c = 21,7013(2) Å, β = 95,4390(10)°, V = 2359,70(5) Å³, Z = 4, ρ_x = 1,473 g cm⁻³, utičnjavanje sa F² (322 parametara i 4792 nezavisne refleksije) dalo je R[F² > 2σ(F²)] = 0,0293, wR₂(F²) = 0,0785, S = 1,029; formula C₂₇H₂₁N₄NiOPS, molekulska masa 539,22, veličina kristala 0,30 × 0,20 × 0,15 mm, monokliničan, prostorna grupa Pn, a = 9,8241(4), b = 8,0651(3), c = 15,5431(8) Å, β = 90,300(5)°, V = 1231,50(9) Å³, Z = 2, ρ_x = 1,454 g cm⁻³, utičnjavanje sa F² (322 parametra i 1950 nezavisnih refleksija) dalo je R[F² > 2σ(F²)] = 0,0303, wR₂(F²) = 0,0783, S = 0,999; formula C₂₆H₂₁N₆NiOP, molekulska masa 523,17, veličina kristala 0,40 × 0,15 × 0,05 mm, trikliničan, prostorna grupa P1̄, a = 9,1467(8), b = 11,6862(9), c = 12,5247(7) Å, α = 70,736(7), β = 68,842(7), γ = 75,028(7)°, V = 1163,77(15) Å³, Z = 2, ρ_x = 1,493 g cm⁻³, utičnjavanje sa F² (322 parametara i 4759 nezavisnih refleksija) dalo je R[F² > 2σ(F²)] = 0,0468, wR₂(F²) = 0,1413, S = 1,050.



Shema 1. Kompleksi Ni(II) sa 2-(difenilfosfino)benzalhid 4-fenilsemikarbazonom

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL BEHAVIOR OF Cu(II) AND Zn(II) COMPLEXES WITH (*E*)-2-[*N'*-(1-PYRIDIN-2-YL-ETHYLIDENE)HYDRAZINO]ACETIC ACID (aphaOH). CRYSTAL STRUCTURE OF [Zn₂(aphaO)₂Cl₂].

T. Todorović^a, O. Klisurić^b, K. Anđelković^a, N. Filipović^c

^a Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Department of physics, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Serbia; ^c Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Nemanjina 6, 11000 Belgrade, Serbia.

e-mail: tamarat@chem.bg.ac.rs

Copper(II) and zinc(II) complexes with condensation derivative of 2-acetylpyridine and hydrolyzed ethyl hydrazinoacetate were synthesized by one pot reaction. Crystal structure of zinc(II) complex was determined by single crystal X-ray diffraction analysis. The compound crystallizes in triclinic space group $P\bar{1}$ with the following lattice parameters: $a = 7.9449(7)$, $b = 8.8623(8)$, $c = 9.4347(7)$ Å, $\alpha = 69.711(7)$, $\beta = 71.303(7)$, $\gamma = 64.926(9)$ °. In this binuclear complex (Figure 1), the ligand is coordinated *via* pyridine and imine nitrogen atoms, while carboxylate oxygen atom acts as a bridge between two metal centers. The fifth coordination site is occupied by a chloride ion, giving rise to a distorted square pyramidal geometry around each zinc(II) ion. The crystal packing is dominated by intermolecular hydrogen bonds between the NH groups and non-coordinated carbonyl oxygen atoms that give rise to infinite 1-D chains. The stacking interactions between neighboring pyridine fragments expand 1-D chains into 2-D supramolecular layers which are further interlinked into a 3-D framework by intermolecular C–H...Cl hydrogen bonds. The molecular structure of copper(II) complex was determined on the basis of combined results of elemental analysis, infra-red and electron paramagnetic resonance spectroscopy, molar conductivity, mass spectrometry, as well as measurements of the magnetic moment. Thermal behavior of both complexes was studied by means of thermogravimetric analysis coupled with mass spectrometer.

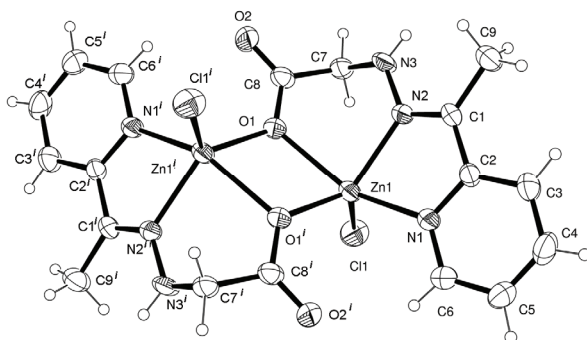


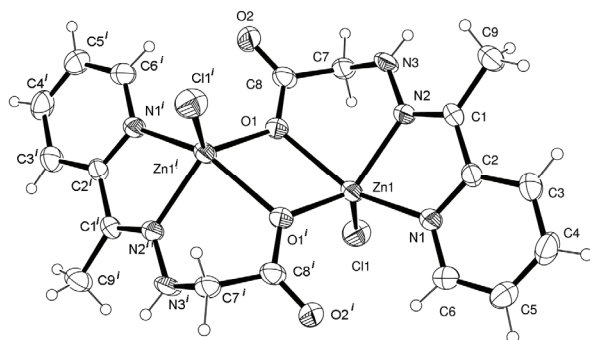
Figure 1. Molecular structure of [Zn₂(aphaO)₂Cl₂]. The ellipsoids are drawn on the 50 % probability level, hydrogen atoms at arbitrary size. Equivalent atoms are generated by the transformation $-x + 1, -y, -z + 1$.

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I TERMIČKO PONAŠANJE
KOMPLEKSA Cu(II) I Zn(II) SA (E)-2-[N'-(1-PIRIDIN-2-IL-
ETILIDEN)HIDRAZINO]SIRČETNOM KISELINOM (alphaOH).
KRISTALNA STRUKTURA [Zn₂(alphaO)₂Cl₂].**

T. Todorović^a, O. Klisurić^b, K. Anđelković^a, N. Filipović^c

^a Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija; ^b Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Srbija; ^c Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6, 11000 Beograd, Srbija
e-mail: tamarat@chem.bg.ac.rs

Kompleksi bakra(II) i cinka(II) sa kondenzacionim proizvodom 2-acetilpiridina i hidrolizovanog etil-hidrazinoacetata dobijeni su templatnom sintezom. Kristalna struktura kompleksa cinka(II) određena je primenom rendgenske strukturne analize. Kompleks kristališe u trikliničnom kristalnom sistemu, u prostornoj grupi $P\bar{1}$, sa sledećim parametrima jedinične ćelije: $a = 7,9449(7)$, $b = 8,8623(8)$, $c = 9,4347(7)$ Å, $\alpha = 69,711(7)$, $\beta = 71,303(7)$, $\gamma = 64,926(9)^\circ$. U binuklearnom kompleksu cinka(II) (slika 1) ligand je koordinovan preko piridinskog i iminskog atoma azota, dok se karboksilatni atom kiseonika nalazi u mostu koji povezuje dva metalna centra. Peto koordinaciono mesto zauzimaju atomi hlora. Kompleks je distorgovane kvadratno-piramidalne geometrije. Kristalno pakovanje je bazirano na intermolekulskim vodoničnim interakcijama između NH grupa i nekoordinovanog karbonilnog atoma kiseonika, usled čega se formiraju supramolekulski 1D lanci. Steking interakcije između piridinskih fragmenata odgovorne su za formiranje slojeva koji se intermolekulskim C–H...Cl interakcijama povezuju u 3D mrežu. Molekulska struktura kompleksa bakra(II) određena je primenom elementalne analize, IC i EPR spektroskopije, konduktometrije, masene spektrometrije, kao i merenjem magnetnog momenta. Termičko ponašanje oba kompleksa proučavano je primenom TG-MS.



Slika 1. Molekulska struktura [Zn₂(alphaO)₂Cl₂]. Termalni elipsoidi su prikazani sa 50 % verovatnoće, dok su atomi vodonika proizvoljne veličine. Primenom transformacije i ($i = -x + 1, -y, -z + 1$) dobijaju se ekvivalentni atomi u strukturi.

BARIUM COPPER(II) DIARSENATE, BaCuAs₂O₇

S. Kováč^a, Lj. Karanović^a, A. Wittwer^b, T. Đorđević^b

^a University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Laboratory for Crystallography, Dušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria
e-mail: sabinakovac@yahoo.com

The compound, BaCuAs₂O₇, was prepared by hydrothermal method (Teflon-lined steel autoclave, 9 days, autogeneous pressure, $T_{\max} = 473$ K, pH = 3). It crystallized as prismatic blue-green crystals up to 0.08 mm in length. The crystal structure was determined using single-crystal X-ray diffraction data (CCD detector, MoK α radiation, 298 K, $\theta_{\max} = 26.36^\circ$). The refinement on F^2 with 101 parameters and 1294 unique reflections yielded $R_1 = 0.0260$, $wR_2 = 0.0569$ and $R_1 = 0.0242$ for 1229 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$. Crystal data: space group $P2_1/n$, $a = 5.7343(11)$, $b = 8.4722(17)$, $c = 13.071(3)$ Å, $\beta = 91.12(3)^\circ$, $V = 634.9(2)$ Å³, $Z = 4$.

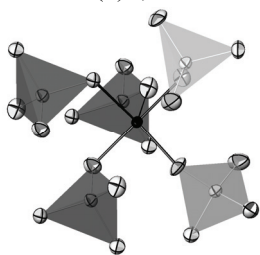


Figure 1. Five AsO₄ tetrahedra (light grey As1O₄, dark grey As2O₄) from different As₂O₇ groups around CuO₅ square pyramid.

The crystal structure belongs to the α -Ca₂P₂O₇ structure family ([1,2] and references therein). It is characterized by a 3D framework formed from corner-sharing CuO₅ square pyramids and As₂O₇ groups. In the AsO₄ tetrahedra the longest As–O bonds are to the bridging O4 oxygen atom and As1–O4–As2 angle is 125.2(2)°. The average $\langle \text{As–O} \rangle$ bond lengths are 1.686(4) and 1.696(4) Å for As1O₄ and As2O₄, respectively. The mean $\langle \text{Cu–O} \rangle$ distance is 2.0579(4) Å. The longest Cu–O_{apical} distance [2.381(4) Å] contributes to the bond valence sum by about 8 % and clearly indicates square pyramidal (4+1) coordination of Cu. Each of the square pyramids around the Cu is shared with a different As₂O₇ group (Fig. 1). Ba atoms are located in the tunnels, which are formed by the edges of two square pyramids and three arsenate tetrahedra (Fig. 2). Ba atoms are coordinated with nine oxygen atoms, with an average $\langle \text{Ba–O} \rangle$ bond length of 2.821 Å. The sum of bond valences of the Ba atom suggests a slight oversaturation if all nine ligands are considered ($\sum v_{ij} = 2.21$ v.u.), but similar to the value 2.23 calculated for BaCoAs₂O₇ [2].

Acknowledgement. The authors gratefully acknowledge financial support by the Austrian Science Foundation (Grant V203-N19) and the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Grant III45007).

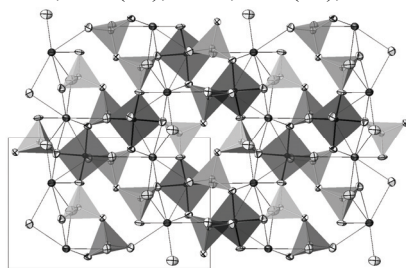
[1] T. Đorđević, *Acta Cryst.* **E64** (2008) i57.

[2] T. Mihajlović, U. Kolitsch, H. Effenberger, *J. Alloys Compd.* **379** (2004) 103-109.

БАРИЈУМ-БАКАР(II)-ДИАРСЕНАТ, $\text{BaCuAs}_2\text{O}_7$ С. Ковач^а, Ј. Карановић^а, А. Витвер^б, Т. Ђорђевић^б

^аУниверзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, Лабораторија за кристалографију, Ђушина 7, 11000 Београд, Србија; ^бUniversität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria
e-mail: sabinakovac@yahoo.com

Једињење, $\text{BaCuAs}_2\text{O}_7$, добијено је хидротермалном методом (тефлоном обложени челични аутоклави, 9 дана, аутогени притисак, $T_{\text{max}} = 473 \text{ K}$, $\text{pH} = 3$). Кристалише у виду призматичних плавозелених кристала, величине до 0,08 mm. Прикупљени су дифракциони подаци на монокристалу (МоК α рендгенско зрачење, CCD равни детектор, 298 K, $\theta_{\text{max}} = 26,36^\circ$). Утачњавањем 101 параметра добијени су следећи R-фактори: $R_1 = 0,0260$, $wR_2 = 0,0569$ за укупно 1294 рефлексije и $R_1 = 0,0242$ за 1229 рефлексija са $I \geq 2\sigma(I)$. Кристалографски подаци: просторна група $P2_1/n$, $a = 5,7343(11)$, $b = 8,4722(17)$, $c = 13,071(3) \text{ \AA}$, $\beta = 91,12(3)^\circ$, $V = 634,9(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$.



Слика 2. Атоми Ва (црни) у тунелима дуж осе a . Термални елипсоиди нацртани су са степеном вероватноће од 90 %.

Кристална структура припада фамилији структура $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ([1,2] и тамо наведена литература). Структура представља 3D-мрежу сачињену од квадратних пирамида CuO_5 које су рогљевима повезане са As_2O_7 -групама. У тетраедрима AsO_4 најдужа As-O растојања су са мостовним O_4 , а угао As1-O4-As2 је $125,2(2)^\circ$. Просечна $\langle \text{As-O} \rangle$ растојања су $1,686(4)$ за As1O_4 и $1,696(4) \text{ \AA}$ за As2O_4 . Просечна дужина везе $\langle \text{Cu-O} \rangle$ износи $2,0579(4) \text{ \AA}$. Најдуже растојање $\text{Cu-O}_{\text{апикални}}$ [$2,381(4) \text{ \AA}$] доприноси суми валенци веза са приближно 8 % и јасно указује на квадратно-

пирамидалну (4+1) координацију Cu . Сваки од пет кисеоника из координационог полиедра бабра везан је за различите As_2O_7 -групе (сл. 1). Атоми Ва смештени су у тунелима које формирају ивице две квадратне пирамиде и три AsO_4 -тетраедра (сл. 2). Атоми Ва координисани су са девет кисеоника са просечним $\langle \text{Ba-O} \rangle$ растојањем $2,821 \text{ \AA}$. Сума валенци веза за Ва у координацији девет увећана је и износи $2,21 \text{ в.ј.}$, што је блиско вредности $2,23$ израчунатој у $\text{BaCoAs}_2\text{O}_7$ [2].

Захвалница. Аутори се захваљују Аустријском фонду за науку (пројекат V203-N19) и Министарству просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (пројекат III45007).

[1] Т. Ђорђевић, *Acta Cryst.* **E64** (2008) i57.

[2] Т. Миајловић, U. Kolitsch, H. Effenberger, *J. Alloys Compd.* **379** (2004) 103-109.

IONOTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF (C₆H₁₁N₂)₂(Cu₅Br₇)

T. Đorđević^a, D. Poleti^b, Lj. Karanović^c

^a *Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria;* ^b *University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia;* ^c *University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Laboratory for Crystallography, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia*
e-mail: tamara.djordjevic@univie.ac.at

During the probation work on synthesizing inorganic arsenites and arsenates using ionic liquids as solvents, a novel compound (C₆H₁₁N₂)₂(Cu₅Br₇) has been synthesized under ionothermal conditions using 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide (= emimBr = C₆H₁₁N₂Br) as ionic solvent in mixture with Ba(OH)₂·8H₂O, Cu(OH)₂·2H₂O, As₂O₅ and distilled water. Its crystal structure is orthorhombic (space group *Pnma*, *a* = 12.7362(25), *b* = 20.4807(41), *c* = 10.0377(20) Å, *V* = 2618.3(9) Å³, *Z* = 4) and consists of (Cu₅Br₇)²⁻ anions arranged in zigzag chains, which are surrounded by emim⁺ cations (Fig. 1).

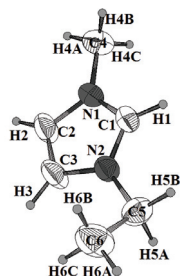


Figure 1. The emim⁺ cation with the atomic numbering scheme. Thermal ellipsoids are drawn at the 50 % probability level.

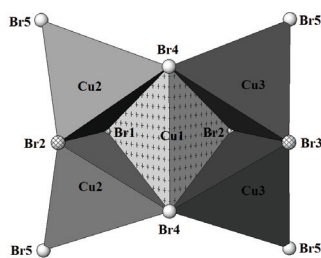


Figure 2. Fivenuclear (Cu₅Br₇)²⁻ structural unit built up of edge-shared CuBr₄ tetrahedra.

The crystal structure consists of structural units where five tetrahedrally coordinated copper(I) atoms (one Cu1 in special position with half occupancy, two Cu2 and two Cu3) share edges (Fig. 2). Three of five unique Br atoms also occupy special positions with half occupancy. The units are further joined in the zigzag {(Cu₅Br₇)²⁻}_n chains, which are parallel to the *a* axis.

The Cu–Br bond distances in distorted CuBr₄ tetrahedra are between 2.3667(10) and 3.0284(12) Å, while Br–Cu–Br angles vary from 94.65(3) to 120.70(4)°. The negative charge on (Cu₅Br₇)²⁻ units is balanced by two (emim)⁺ cations, which are connected *via* weak C1–H1⋯Br2 and C2–H2⋯Br4 hydrogen bonds (Fig. 3).

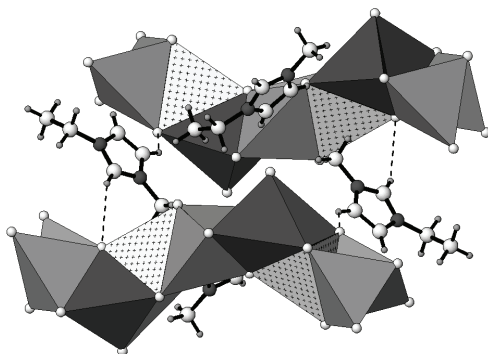
Acknowledgement. The authors gratefully acknowledge financial supports by the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant V203-N19) and the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Grant III45007).

ЈОНОТЕРМАЛНА СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА (C₆H₁₁N₂)₂(Cu₅Br₇)

Т. Ђорђевић^a, Д. Полети^b, Љ. Карановић^b

^a *Universität Wien, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria;* ^b *Универзитет у Београду, Технолошко-металушки факултет, Карнегијева 4, 11000 Београд, Србија;* ^c *Универзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, Лабораторија за кристалографију, Ђушина 7, 11000 Београд, Србија*
e-mail: tamara.djordjevic@univie.ac.at

У циљу испитивања јонских течности као могућих растварача за добијање арсенита и арсената, добијено је ново једињење (C₆H₁₁N₂)₂(Cu₅Br₇) јонотермалном синтезом у 1-етил-3-метил-имидазолијум-бромиду (= emimBr = C₆H₁₁N₂Br) као растварачу у присуству Ва(ОН)₂·8Н₂О, Cu(ОН)₂·2Н₂О, As₂О₅ и дестиловане воде. Кристална структура је ромбична (просторна група *Pnma*, *a* = 12,7362(25), *b* = 20,4807(41), *c* = 10,0377(20) Å, *V* = 2618,3(9) Å³, *Z* = 4) и састоји се од ањона (Cu₅Br₇)²⁻ који су повезани у цик-цак ланце окружене катјонима emim⁺ (сл. 1).



Слика 3. Структура посматрана дуж *c*-осе са цик-цак ланцима везаним водоничним везама за катјоне emim⁺.

Основну структурну јединицу чини пет тетраедарски координираних атома бакра(I) (један Cu1 у специјалном положају, два Cu2 и два Cu3). Три од пет атома Br такође се налазе у специјалним положајима (сл. 2). Тетраедри у структурној јединици деле заједничке ивице. Суседне структурне јединице повезане су у цик-цак ланце формуле {(Cu₅Br₇)²⁻}_n паралелне *a*-оси.

Растојања Cu–Br у деформисаним CuBr₄ тетраедрима налазе се у интервалу од 2,3667(10) до 3,0284(12) Å, а углови Br–Cu–Br крећу се од 94,65(3) до 120,70(4) °. Негативно наелектрисање тетраедарских (Cu₅Br₇)²⁻ ланаца уравнотежено је позитивним наелектрисањем два катјона (emim)⁺, који су за ланце везани slabим водоничним везама C1–H1…Br2 и C2–H2…Br4 (сл. 3).

Захвалница. Аутори се захваљују Аустријском фонду за науку (пројекат V203-N19) и Министарству просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (пројекат III45007).

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF POTASSIUM-
(MALAMIDO-N,N'-DIPROPIONATO)PALLADIUM(II) HYDRATE,
C₉H₁₂K₂N₂O₇Pd**

E. Mrkalić^a, G. Pelosi^b, Z. Matović^a

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Dipartimento di Chimica Parco/Area delle Scienze 17A 43124 Parma, Italy
email: emrkalic@kg.ac.rs

In this paper we synthesized amide-containing chelate ligand, derivate of malonic acid and appropriate Pd(II) complex. The corresponding Pd(II) complex was prepared by equimolar reaction of K₂[PdCl₄] and neutralized ligand. Here, we report the X-ray of the molecular structure.

Each asymmetric unit contains one formula unit, consisting of: a two anionic Pd-complex, two cations-K and a one water oxygen atom. Both of palladium(II) ions are four coordinated. Pd(II) ion coordinates two deprotonated amide nitrogen atoms and two deprotonated carboxylic oxygen. The distances are within the range of 1.982(2) and 2.039(1) Å. The *cis* angles at the palladium(II) ion range from 83.73(4) to 92.51(5)° and the *trans* angles from 175.99(5). Naturally, the distance between palladium and amide-nitrogen (1.982 Å) is shorter than the distance between palladium and oxygen (2.039 Å) as expected. This indicates stronger interaction of Pd(II) with ionized amide nitrogens than with oxygen [1]. Crystal data: monoclinic, space group *P2₁/m*, *a* = 4.222(3), *b* = 17.471(11), *c* = 9.368(6) Å, *β* = 97.404(1)°, *V* = 685.2(10) Å³, *Z* = 4, *ρ* = 2.156 g cm⁻³, *μ* = 1.996 mm⁻¹. The refinement on *F*² (440 parameters and 11082 independent reflections) yielded final *R* = 0.0192 (*I* ≥ 2σ(*I*)), *wR* = 0.021, *S* = 1.042.

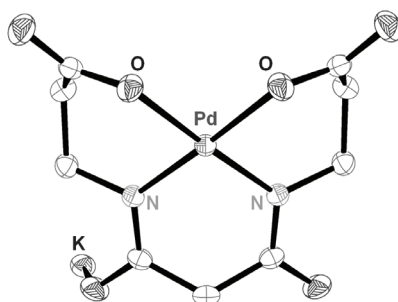


Figure 1. ORTEP plot for molecule C₉H₁₂K₂N₂O₇Pd

[1] Z.D. Matović, E. Mrkalić, G. Bogdanović, V. Kojić, A. Meetsma, R. Jelić, *J. Inorg. Biochem.* **121** (2013) 134-144.

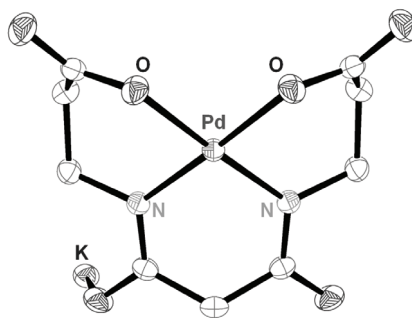
**СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА КАЛИЈУМ-
-(МАЛАМИДО-*N,N'*-ДИПРОПИОНАТО)-ПАЛАДИЈУМ(II)-
-ХИДРАТА, $C_9H_{12}K_2N_2O_7Pd$**

Е. Мркалић^a, G. Pelosi^b, З. Матовић^a

^a *Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, Радоја Домановића 12, 34000 Крагујевац, Србија;* ^b *Dipartimento di Chimica Parco/Area delle Scienze 17A 43124 Parma, Italy*
email: emrkalic@kg.ac.rs

У овом раду синтетисали смо лиганд карбоксамидног типа, дериват малонске киселине и одговарајући паладијум(II)-комплекс. Одговарајући паладијум(II)-комплекс синтетисан је у реакцији еквимоларних количина $K_2[PdCl_4]$ и неутралисаног лиганда. Овде саопштавамо молекуларну структуру.

Свака асиметрична јединица садржи по једну јединицу формуле, која се састоји од: два анјонска Pd-комплекса, два катјона-К и једног атома кисеоника из воде. Оба паладијум(II)-јона су тетракоординована. Pd(II)-јон координује два депротонована амидна атома азота и два депротонована карбоксилатна атома кисеоника. Растојања су у рангу 1,982(2) – 2,039(1) Å. *Cis* углови паладијум(II)-јона су у рангу од 83,73(4) до 92,51(5) ° и *trans* углови 175,99(5). Очекивано, растојање између паладијума и азота (1,982 Å) је краће од растојања између паладијума и кисеоника (2,039 Å). Ово указује на јачу интеракцију између паладијума и азота [1]. Кристалографски подаци: кристални систем – моноклинични, просторна група $P2_1/m$, $a = 4,222(3)$, $b = 17,471(11)$, $c = 9,368(6)$ Å, $\beta = 97,404(1)$ °, $V = 685,2(10)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 2,156$ g cm⁻³, $\mu = 1,996$ mm⁻¹. Утачавање са F^2 (440 параметара и 11082 независних рефлексија) дало је $R = 0,0192$ ($I \geq 2\sigma(I)$), $wR = 0,021$, $S = 1,042$.



Слика 1. Молекуларна структура $C_9H_{12}K_2N_2O_7Pd$

[1] Z.D. Matović, E. Mrkalić, G. Bogdanović, V. Kojić, A. Meetsma, R. Jelić, *J. Inorg. Biochem.* **121** (2013) 134-144.

**SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF *cis*-equatorial-
SODIUM (ETHYLENEDIAMINE-*N,N,N'*-
TRIACETATO)CHLORIDORHODATE(III) MONOHYDRATE,
Na[RhCl(ed3a)]·H₂O**

M. Jeremić^a, P. Comba^b, H. Wadepohl^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany
email: mjeremic@kg.ac.rs

This complex was prepared by the procedure applied to make Rh(III) complexes with hexadentate edta-type ligands [1]. Ca₃(ed3a)₂·12H₂O (1.99 g; 0.0025 mol) was dissolved in 15 ml of water and solution of 0.60 g (0.015 mol) NaOH in 5 ml of water was added. Ca(OH)₂ precipitate was separated by filtration and in filtrate was added the solution of 1.05 g (0.005 mol) RhCl₃·xH₂O in 5 ml of water. The resulting mixture was stirred at 145 °C for 7 h. After cooling to room temperature, the yellow solution was filtered off and the filtrate was passed through a column supplied with the QAE A-25 Sephadex in the Cl⁻ form. After elution with 0.1 M NaCl, two yellow bands were detected in the column. The first eluate was evaporated and desalted by passage through a Sephadex G-10 column. The elute was evaporated to ca. 3 ml and *cis*-equatorial-Na[Rh(ed3a)Cl]·H₂O was crystallized after adding ethanol and cooling the solution in a refrigerator. Crystal data: monoclinic, space group *P*2₁/*c*, crystal size 0.1895 × 0.0717 × 0.0192 mm, *a* = 13.4003(6), *b* = 6.9326(3), *c* = 14.9772(8) Å, β = 115.328(6)°, *V* = 1257.62(12) Å³, *Z* = 4, ρ = 2.168 g cm⁻³, μ = 13.639 mm⁻¹, *R* = 0.0511, *wR* = 0.0810.

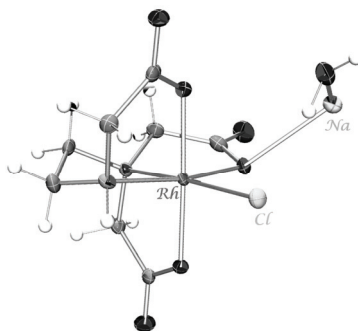


Figure 1. Asymmetric unit of *cis*-equatorial-Na[RhCl(ed3a)]·H₂O complex

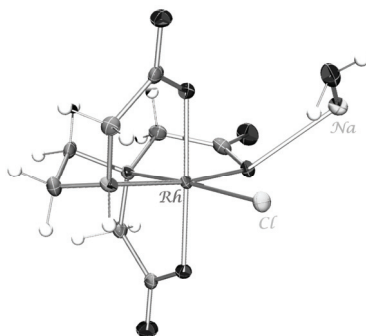
[1] U. Rychlewska, M.I. Djuran, M.M. Vasojević, D.D. Radanović, V.M. Ristanović, D.J. Radanović, *Inorg. Chim. Acta*, **328** (2002) 218-228.

**СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА *cis*-equatorial-
-НАТРИЈУМ-(ЕТИЛЕНДИАМИН-*N,N,N'*-
-ТРИАЦЕТАТО)ХЛОРИДОРОДАТ(III)-МОНОХИДРАТА,
Na[RhCl(ed3a)]·H₂O**

М. Јеремич^a, Р. Comba^b, Н. Wadepohl^b

^a *Институт за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, Радоја Домановића 12, 34000 Крагујевац, Србија;* ^b *Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany*
e-mail: mjeremic@kg.ac.rs

Овај комплекс је синтетисан по процедури која је примењена за добијање Rh(III) комплекса са EDTA типом лиганата хексадентатног типа [1]. У 15 ml воде растворено је 1,99 g (0,0025 mol) Ca₃(ed3a)₂·12H₂O и овом раствору је додат раствор NaOH добијен растварањем 0,60 g (0,015 mol) у 5 ml воде. Талог Ca(OH)₂ одвојен је цеђењем и у филтрат је додат раствор добијен растварањем 1,05 g (0,005 mol) RhCl₃·xH₂O у 5 ml воде. Добијена смеша је загревана на 145 °C за време од 7 h. После хлађења до собне температуре, жути раствор је процеђен и нанет на колону која је напуњена јонским измењивачем Sephadex QAE A-25 у СГ облику. Након елуирања са 0,1 M NaCl, детектоване су две жуте траке. Прва трака је упарена и со је уклоњена помоћу SEPHADEX G-10 колоне. Такав раствор је упарен до запремине од 3 ml и комплекс *cis*-equatorial-Na[Rh(ed3a)Cl]·H₂O кристалисан додатком етанола и хлађењем у фрижидеру. Кристалографски подаци: моноклинични систем, просторна група *P2₁/c*, величина кристала 0,1895 × 0,0717 × 0,0192 mm, *a* = 13,4003(6), *b* = 6,9326(3), *c* = 14,9772(8) Å, *β* = 115,328(6) °, *V* = 1257,62(12) Å³, *Z* = 4, *ρ* = 2,168 g cm⁻³, *μ* = 13,639 mm⁻¹, *R* = 0,0511, *wR* = 0,0810.



Слика 1. Асиметрична јединица *cis*-equatorial-Na[RhCl(ed3a)]·xH₂O комплекса

[1] U. Rychlewska, M.I. Djuran, M.M. Vasojević, D.D. Radanović, V.M. Ristanović, D.J. Radanović, *Inorg. Chim. Acta*, **328** (2002) 218-228.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF METHYL 2-METHYL-2-(2-OXOTETRAHYDROFURAN-3-YL)-4- THIAZOLIDINE-4-CARBOXYLATE

**V. Jevtić^a, S. Trifunović^a, D. Stojković^a, G. Radić^b, N. Vuković^b, S. Sukdolak^b,
S. Novaković^c, G. Bogdanović^c**

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Faculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Serbia; ^c Vinča Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Serbia
e-mail: glodjovicv@yahoo.com

Synthesis: 1.00 g (0.0078 mmol) of 2-acetyl butyrolactone, 1.34 g (0.0078 mmol) of the methyl ester of cysteine hydrochloride and 0.79 g (0.0078 mmol) of triethylamine were mixed. The system was subjected to an ultrasonic bath for a period of 4 h at a temperature of 40 °C. After the reaction, the product was dissolved in 40 ml of chloroform and a liquid-liquid extraction in a separating funnel was performed (three times 40 ml of chloroform and 30 ml of water). The organic layer was separated from the aqueous layer and dried over anhydrous sodium sulfate. Then the sodium sulfate was separated by filtration on a Büchner funnel and the chloroform solution was evaporated to dryness. The obtained product was dissolved in methanol and the purity was checked by TLC method (toluene: ethyl acetate = 1:1). White crystals suitable for X-ray analysis were obtained from the mother solution after 24 hours.

Crystallographic data: orthorhombic crystal system, space group $P2_12_12_1$, crystal size $0.30 \times 0.24 \times 0.20$ mm, $a = 8.9804(2)$, $b = 10.9344(2)$, $c = 12.2062(5)$ Å, $V = 1198.59(4)$ Å³, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1.359$ g cm⁻³, $\mu = 0.269$ mm⁻¹. The refinement on F^2 (151 parameters and 2872 independent reflections) yielded final $R_1/wR_2(I \geq 2\sigma) = 0.0362/0.0901$, $R_1/wR_2(\text{all data}) = 0.0396/0.0924$.

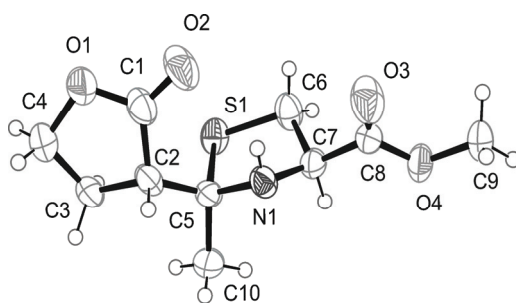


Figure 1. ORTEP plot for molecule of methyl 2-methyl-2-(2-oxotetrahydrofuran-3-yl)-4-thiazolidine-4-carboxylate

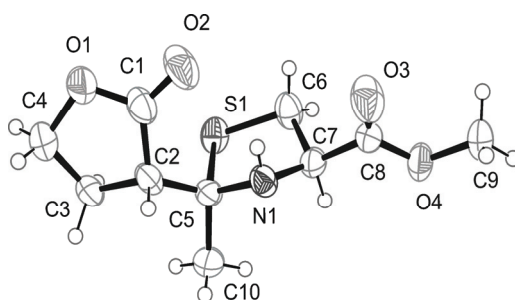
SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA METIL 2-METIL-2-(2-OKSOTETRAHIDROFURAN-3-IL)TIAZOLIDIN-4-KARBOKSILATA

V. Jevtić^a, S. Trifunović^a, D. Stojković^a, G. Radić^b, N. Vuković^b, S. Sukdolak^b, S. Novaković^c, G. Bogdanović^c

^a Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Srbija; ^b Fakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Srbija; ^c Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, p.p. 522, 11001 Beograd, Srbija
e-mail: glodjovicv@yahoo.com

Sinteza: Odmeri se 1,00 g (0,0078 mmol) 2-acetil butirolaktona, 1,34 g (0,0078 mmol) hidrohlorida metil estra cisteina i 0,79 g (0,0078 mmol) trietilamina. Sistem se tretira u ultrazvučnom kupatilu u periodu od 4 h na temperaturi od 40 °C. Po završetku reakcije proizvod se rastvara u 40 ml hloroforma i vrši tečno-tečna ekstrakcija u levku za odvajanje (3 puta 40 ml hloroforma i 30 ml vode). Organski sloj se odvaja od vodenog i suši preko anhidrovanog natrijum-sulfata. Potom se natrijum-sulfat odvoji ceđenjem na Bihnerovom levku, a hloroformski rastvor upari do suva. Dobijeni proizvod se rastvara u metanolu, a čistoća se proverava TLC metodom (smeša toluen:etilacetat = 1:1). Beli kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su posle 24 sata iz matičnog rastvora.

Kristalografski podaci: rombičan, prostorna grupa $P2_12_12_1$, veličina kristala (mm) $0,30 \times 0,24 \times 0,20$, $a = 8,9804(2)$, $b = 10,9344(2)$, $c = 12,2062(2)$ Å, $V = 1198,59(4)$ Å³, $Z = 4$, $D_{\text{calc}} = 1,359$ g cm⁻³, $\mu = 0,269$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (151 parametar i 2872 nezavisne refleksije) dalo je $R_1/wR_2(I \geq 2\sigma) = 0,0362/0,0901$, $R_1/wR_2(\text{svi podaci}) = 0,0396/0,0924$.



Slika 1. Molekulska struktura metil 2-metil-2-(2-oksotetrahidrofuran-3-il)thiazolidin-4-karboksilata

STRUCTURAL ANALYSIS OF *trans*(O₅)-[Na(H₂O)₃][Rh(ed3ap)] COMPLEX

V. Matović^a, M. Vasojević^b, Z. Matović^b

^a Institute for public health, Nikole Pašića 1, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Faculty of Science, Department of Chemistry, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia
e-mail: vesna.matovic@izjzkg.rs

In this paper, the structure of the *trans*(O₅) isomer of rhodium(III) complex with ethylenediamine-*N,N',N'*-triacetate-*N'*-3-propionic acid (H₄ed3ap) was studied (Figure 1). The complex was obtained upon synthesis of the H₄ed3ap ligand by the condensation method. The asymmetric unit of the complex has the formula [Na(H₂O)₃][Rh(ed3ap)] with anionic part [Rh(ed3ap)]⁻ and hydrated sodium cation complex. *Trans*(O₅)-[Rh(ed3ap)]⁻ ion contain rhodium atom in a slightly distorted octahedral N₂O₄ environment. Sodium ion is surrounded by O₆ chromophore (three water molecules and three carboxylate oxygen atoms) building an irregular octahedron. The complex ion contains two five-membered glycinato rings in axial position, while remaining glycinato and six membered β-propionato rings occupy equatorial position dictating *trans*(O₅) isomer.

Crystal data: $T = 100(2)$ K, $\lambda = 0.71073$ Å, Space group orthorhombic, $P2_12_12_1$, unit cell parameters: $a = 8.7006(3)$, $b = 11.2207(6)$, $c = 16.8707(9)$ Å, $V = 1647.03(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_c = 1.945$ g cm⁻³, final R indices [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0171$, $wR_2 = 0.0363$.

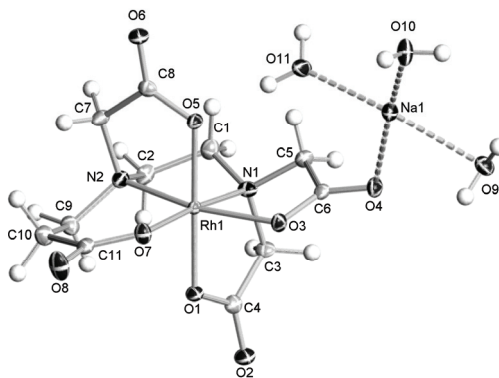


Figure 1. Asymmetric unit of *trans*(O₅)-[Na(H₂O)₃][Rh(ed3ap)] complex

[1] Vesna D. Miletić, *PhD Dissertation*, Faculty of Science, University of Kragujevac, 2009.

СТРУКТУРНА АНАЛИЗА КОМПЛЕКСА *trans*(O₅)-[Na(H₂O)₃][Rh(ed3ap)]

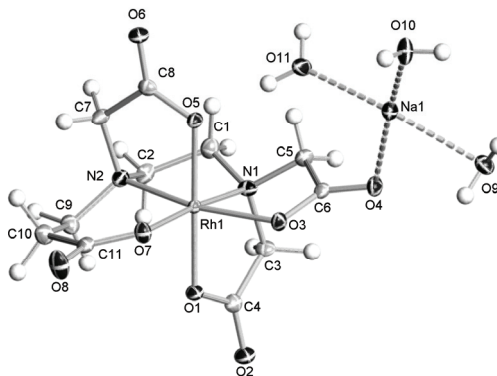
В. Матовић^a, М. Васојевић^b, З. Матовић^b

^a Институт за јавно здравље, Николе Пашића 1, 34000 Крагујевац, Србија;

^b Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, Радоја Домановића 12, 34000 Крагујевац, Србија
e-mail: vesna.matovic@izjzkg.rs

У овом раду изучавана је структура *trans*(O₅) изомера комплекса родијума(III) са етилендиамин-*N,N,N'*-триацетато-*N'*-3-пропионском киселином (слика 1). Комплекс је добијен након синтезе лиганда кондензационом методом [1]. Асиметрична јединица комплекса има формулу [Na(H₂O)₃][Rh(ed3ap)] унутар које разликујемо анјонски комплекс [Rh(ed3ap)]⁻ и хидратисани катјон натријума. *trans*(O₅)-[Rh(ed3ap)]⁻-јон садржи атом родијума у незнатно дисторгованом октаедарском N2O4 окружењу. Јон натријума окружен је O6 хромофором (три молекула воде и три карбоксилна атома кисеоника) и гради неправилан октаедар. Комплексни јон садржи два петочлана глицинато прстена у аксијалном положају, док преостали глицинато и шесточлани β-пропионато заузимају екваторијални положај диктирајући *trans*(O₅) изомер.

Кристалографски подаци: $T = 100(2)$ K, $\lambda = 0,71073$ Å, просторна група ромбична, $P2_12_1$, параметри ћелије: $a = 8,7006(3)$, $b = 11,2207(6)$, $c = 16,8707(9)$ Å, $V = 1647,03(14)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_c = 1,945$ g cm⁻³, коначни R индекси [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0,0171$, $wR_2 = 0,0363$.



Слика 1. Асиметрична јединица комплекса *trans*(O₅)-[Na(H₂O)₃][Rh(ed3ap)]

[1] Vesna D. Miletić, *Doktorska disertacija*, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kraгујевцу, 2009.

ELECTROSTATIC POTENTIALS OF NUCLEIC BASES AND GEOMETRIES OF C–H/O INTERACTIONS

D. Veljković^a, J. Andrić^b, V. Medaković^a, S. Zarić^{a,c}

^a Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 16, P.O.Box 158, 11001 Belgrade, Serbia; ^b Innovation center of the Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^c Department of Chemistry, Texas A & M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: vdusan@chem.bg.ac.rs

Hydrogen-bonding interactions play a prominent role in chemical and biochemical processes. They represent fundamental stabilizing forces in biomolecules, like proteins and nucleic acids [1]. Studies have shown that even weak hydrogen bonds like C–H/O interactions are of great importance in biological systems [2]. The C–H/O interaction energies can vary from very weak, –0.3 kcal/mol, to very strong, stronger than –4.0 kcal/mol. In our previous work, we showed that the interaction energy of C–H/O interactions of aromatic C–H donors depends on the aromatic ring substituent's and on the acceptor [3,4].

In this work, we present results on C–H/O interactions of water molecule with nucleic bases molecules. The results are based on analysis of the data in the Cambridge Structural Database (CSD) and on quantum chemical calculations.

The results of the *ab initio* calculations are in accord with the CSD data and show that the bifurcated C–H/N–H interactions are stronger than linear interactions and bifurcated C–H/C–H interactions for all nucleic bases. To understand calculated energies of C–H/O interactions and unexpected results that linear interactions are stronger than bifurcated C–H/C–H interactions, electrostatic potential maps for nucleic base molecules were calculated. The calculated electrostatic potentials are in accord with the calculated interaction energies and geometries observed in crystal structures. These results can be very important for molecular recognition of DNA and RNA.

[1] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41** (2002) 48-76.

[2] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 441-449.

[3] D.Ž. Veljković, G.V. Janjić, S.D. Zarić, *CrystEngComm*, **13** (2011) 5005-5010.

[4] J.Lj. Dragelj, G.V. Janjić, D.Ž. Veljković, S.D. Zarić, *CrystEngComm*, **15** (2013) 10481-10489.

ЕЛЕКТРОСТАТИЧКИ ПОТЕНЦИЈАЛИ НУКЛЕИНСКИХ БАЗА И ГЕОМЕТРИЈЕ C–H/O ИНТЕРАКЦИЈА

Д. Вељковић^а, Ј. Андрић^б, В. Медаковић^а, С. Зарић^{а,в}

^а Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^б Иновациони центар Хемијског факултета, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^в Department of Chemistry, Texas A & M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: vdusan@chem.bg.ac.rs

Водонично везивање игра важну улогу у хемијским и биохемијским процесима. Водоничне везе су фундаменталне стабилишуће интеракције у многим биомолекулима, као што су протеини и нуклеинске киселине [1]. Истраживања су показала да и слабе водоничне везе попут C–H/O интеракција имају велики значај у биолошким системима [2]. Енергије C–H/O интеракција могу да варирају од веома слабих, $-0,3$ kcal/mol, до веома јаких, преко $-4,0$ kcal/mol. У нашим претходним радовима показали смо да енергије C–H/O интеракција ароматичних C–H донора зависе од супституента на ароматичном прстену и од акцептора [3,4].

У овом раду приказани су резултати за C–H/O интеракције између молекула воде и молекула нуклеинских база. Резултати се заснивају на анализи података из Кембричке банке кристалографских података и на квантно хемијским прорачунима.

Резултати *ab initio* прорачуна су у сагласности са подацима из Кембричке банке података и показују да су бифурковане C–H/N–H интеракције јаче од линеарних и бифуркованих C–H/C–H интеракција за све нуклеинске базе. Да би се разумеле вредности енергија C–H/O интеракција и неочекивани резултати по којима су линеарне интеракције јаче од бифуркованих C–H/C–H интеракција, израчунате су мапе електростатичког потенцијала за молекуле нуклеинских база. Израчунате мапе су у сагласности са израчунатим енергијама интеракције и геометријама у кристалним структурама. Ови резултати могу бити веома значајни за молекулско препознавање молекула ДНК и РНК.

[1] T. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **41** (2002) 48-76.

[2] G.R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **29** (1996) 441-449.

[3] D.Ž. Veljković, G.V. Janjić, S.D. Zarić, *CrystEngComm*, **13** (2011) 5005-5010.

[4] J.Lj. Dragelj, G.V. Janjić, D.Ž. Veljković, S.D. Zarić, *CrystEngComm*, **15** (2013) 10481-10489.

WHAT ARE THE PREFERRED HORIZONTAL DISPLACEMENTS OF AROMATIC-AROMATIC INTERACTIONS?

D. Ninković^a, J. Andrić^a, S. Malkov^b, S. Zarić^{c,d}

^a Innovation Center of the Department of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Department of Mathematics, University of Belgrade, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia; ^c Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^d Department of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: dragannin@yahoo.com

A study of crystal structures from the Cambridge Structural Database (CSD) and DFT calculations reveals that parallel pyridine-pyridine and benzene-pyridine interactions at large horizontal displacements (offsets) can be important, similar to parallel benzene-benzene interactions [1].

In the crystal structures from the CSD preferred parallel pyridine-pyridine interactions were observed at a large horizontal displacement (4.0–6.0 Å) and not at an offset of 1.5 Å with the lowest calculated energy. The calculated interaction energies for pyridine-pyridine and benzene-pyridine dimers at a large offset (4.5 Å) are about 2.2 and 2.1 kcal/mol, respectively [2].

The data from protein structures from the Protein Data Bank also indicate the importance of aromatic-aromatic interactions at large horizontal displacements (offsets). In the proteins stacking interactions of phenylalanine residue show preference for large offsets (3.5–5.0 Å), while the calculations show substantially strong interactions, about –2.0 kcal/mol. The calculated data are in agreement with the data on phenyl-phenyl geometries in proteins. Calculations also show that for some benzene-benzene orientations the difference in energy between minimum on the potential curve and large offsets is relatively small (< 0.5 kcal/mol). Substantial attraction at large offset values is a consequence of the balance between repulsion and dispersion [1]. That is, dispersion at large offsets is reduced, however, repulsion is also reduced at large offsets, resulting in attractive interactions.

These results can be very important in recognizing the significance of aromatic-aromatic interactions at large horizontal displacements (offsets) in proteins.

[1] D.B. Ninković, G.V. Janjić, D.Ž. Veljković, D.N. Sredojević, S.D. Zarić
ChemPhysChem, **12** (2011) 3511-3514.

[2] D.B. Ninković, J.M. Andrić, S.D. Zarić, *ChemPhysChem*, **13** (2012) 1-8.

КОЈА СУ ПРЕФЕРЕНТНА ХОРИЗОНТАЛНА ПОМЕРАЊА АРОМАТИЧНО-АРОМАТИЧНИХ ИНТЕРАКЦИЈА?

Д. Нинковић^а, Ј. Андрић^а, С. Малков^б, С. Зарић^{в,г}

^а Иновациони центар Хемијског факултета, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^б Математички факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^в Хемијски факултет Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^г Департман за хемију, Тексас А&М Универзитет у Катару, П.Ф. 23874, Доха, Катар
e-mail: dragannin@yahoo.com

Проучавање кристалних структура из Кембричке структурне банке података (CSD) и DFT прорачуни показују да су паралелне пиридин-пиридин и бензен-пиридин интеракције на великим померањима (офсетима) веома значајне, што је слично са паралелним бензен-бензен интеракцијама [1].

У кристалним структурама из CSD-а, најзаступљеније паралелне пиридин-пиридин интеракције су примећене на великим хоризонталним померањима (4,0–6,0 Å) а не на офсету од 1,5 Å, који је одговарао најнижој израчунатој енергији. Израчунате вредности за енергију интеракције пиридин-пиридин и бензен-пиридин димера на великом офсету (4,5 Å) су око 2,2 и 2,1 kcal/mol [2].

Подаци из структура протеина добијених претрагом Протеинске банке података (PDB) такође назначују важност ароматично-ароматичних интеракција на великим хоризонталним померањима (офсетима). У протеинима стекинг интеракције фенилаланинских остатака показују тежњу ка великим офсетима (3,5–5,0 Å), док прорачуни показују значајну интеракцију, од око –2,0 kcal/mol. Подаци који су добијени прорачунима су у сагласности са подацима о геометријама фенил-фенил интеракција у протеинима. Прорачуни такође показују да је за неке бензен-бензен оријентације разлика у енергији између минимума на потенцијалној кривој и на великим офсетима релативно мала (< 0,5 kcal/mol). Значајна привлачна интеракција на великим офсетима је последица равнотеже између одбијања и дисперзије. Дакле, дисперзија на великим офсетима је смањена, као и репулзија, што резултује привлачним интеракцијама.

Ови резултати могу да буду врло значајни за препознавање ароматично-ароматичних интеракција на великим хоризонталним померањима (офсетима) у протеинима.

[1] D.B. Ninković, G.V. Janjić, D.Ž. Veljković, D.N. Sredojević, S.D. Zarić
ChemPhysChem, **12** (2011) 3511-3514.

[2] D.B. Ninković, J.M. Andrić, S.D. Zarić, *ChemPhysChem*, **13** (2012) 1-8.

THE INFLUENCE OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURES IN CRYSTALS ON INTERACTIONS OF WATER MOLECULES AND AROMATIC RINGS

G. Janjić^a, V. Medaković^b, J. Blagojević^b, D. Vojislavljević-Vasilev^c, S. Zarić^{b,d}

^a *Institut of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia;* ^b *Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia;* ^c *Innovation center, Department of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia;* ^d *Department of Chemistry, Texas A & M University at Qatar P.O. Box 23874 Doha, Qatar.*
e-mail: janjic_goran@chem.bg.ac.rs

The studies showed that interactions of water molecules and aromatic species have a important role in systems, such as biomolecules and materials. Therefore, these interactions have been the subject of extensive experimental and theoretical investigations.

The interactions of non-coordinated and coordinated water molecule with a C₆-aromatic ring were studied by analyzing data in the Cambridge Structural Database (CSD) and by quantum chemical calculations. The results of crystallographic analysis show that water/aromatic contacts prefer parallel to OH/ π interactions, regardless of whether the water molecule is coordinated or not, indicating importance of parallel interactions [1-3]. The results show a slightly larger number of interactions of non-coordinated water with parallel-down orientation than interactions with parallel-up orientation, while the fraction of parallel-down orientation of coordinated water is substantially larger. The parallel interactions of non-coordinated and coordinated water preferably occur at large offsets.

The results of calculations reveal influence of water coordination to a metal ion: the interactions are stronger with aqua complexes, than with non-coordinated water, even if the aqua complex is neutral. The interactions of positively charged complexes are significantly stronger than the interactions of the neutral complex and increase with increasing charge.

The parallel interactions at large offsets are significantly weaker than interactions with water molecule above the rings. This suggests that supramolecular structures in crystals have very important influence on the geometries of water/aromatic interactions, since in parallel interactions both water and aromatic ring have better possibility to form additional simultaneous interactions.

- [1] G.V. Janjić, D.Ž. Veljković, S.D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 2680-2683.
- [2] D.Z. Vojislavljević-Vasilev, G.V. Janjić, V.B. Medaković, J.P. Blagojević, S.D. Zarić, *ChemPhysChem*, (2014) accepted.
- [3] D.Z. Vojislavljević, G.V. Janjić, D.B. Ninković, A. Kapor, S.D. Zarić, *CrystEngComm*, **15** (2013) 2099-2105.

УТИЦАЈ СУПРАМОЛЕКУЛСКИХ СТРУКТУРА У КРИСТАЛИМА НА ИНТЕРАКЦИЈИ ВОДЕ И АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА

**Г. Јањић^а, В. Медаковић^б, Ј. Благојевић^б, Д. Војислављевић-Василев^в,
С. Зарић^{б,г}**

^а *Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду, Његошева 12, 11000 Београд, Србија;* ^б *Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија;* ^в *Иновациони центар, Хемијски факултет, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија;* ^г *Department of Chemistry, Texas A & M University at Qatar P.O. Box 23874 Doha, Qatar*
e-mail: janjic_goran@chem.bg.ac.rs

Истраживања су показала да интеракције молекула воде са ароматичним врстама имају јако важну улогу у системима попут биомолекула и материјала. Стога су ове интеракције биле предмет бројних експерименталних и теоријских студија.

Интеракције некоординованог и координованог молекула воде са ароматичним прстеновима проучаване су анализом података добијених из Кембричке банке кристалографских података и квантно-хемијским прорачунима. Резултати кристалографске анализе показали су да молекули воде и ароматични прстенови показују већу тежњу ка паралелним него ка ОН/π интеракцијама, независно да ли је вода координована или не, што упућује на значај паралелних интеракција [1-3]. Код интеракција са некоординованом водом постоји незнатно већи број контаката са *parallel-down* него са *parallel-up* оријентацијом, док је удео контаката са *parallel-down* оријентацијом знатно већи код интеракција са координованом водом. Паралелне интеракције координованог и некоординованог молекула воде се претежно јављају са великим офсет вредностима.

Резултати прорачуна показују да постоји утицај координације молекула воде за јон метала: интеракције координоване воде су јаче, чак и када је аква комплекс неутралан. Интеракције позитивно наелектрисаних комплекса су знатно јаче од интеракција неутралних комплекса, а јачина интеракција расте са порастом наелектрисања комплекса.

Паралелне интеракције са великим офсет вредностима су значајно слабије од интеракција са молекулом воде изнад прстена. Ово указује да супрамолекулска структура у кристалима има битан утицај на геометрију интеракција између молекула воде и ароматичног прстена, јер код паралелних интеракција и молекул воде и ароматични прстен имају већу могућност за формирање додатних интеракција.

[1] G.V. Janjić, D.Ž. Veljković, S.D. Zarić, *Cryst. Growth Des.* **11** (2011) 2680-2683.

[2] D.Z. Vojislavljević-Vasilev, G.V. Janjić, V.B. Medaković, J.P. Blagojević, S.D. Zarić, *ChemPhysChem*, (2014) accepted.

[3] D.Z. Vojislavljević, G.V. Janjić, D.B. Ninković, A. Kapor, S.D. Zarić, *CrystEngComm*, **15** (2013) 2099-2105.

ORIENTATIONS OF AQUA LIGANDS IN CRYSTAL STRUCTURE OF TETRAHEDRAL COMPLEXES

M. Misini ^a, J. Andrić ^b, S. Zarić ^{a, c}

^a Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia;

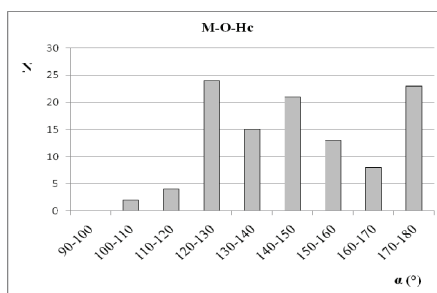
^b Innovation center, Department of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia;

^c Department of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar

e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Many properties of metal complexes depend on orientations of ligands. For example the orientations of axial ligands of heme are considered to have a strong influence on the function of heme cofactors in proteins [1]. The orientation of coordinated molecules or ions depends on crystal field stabilization effects and on intramolecular interactions with other ligands [2].

In this work, we elucidate the influence of charge of metal complex and different halogen ligands on orientation of aqua ligands in tetrahedral complexes. The Cambridge Structural Database (CSD) was searched for all tetrahedral complexes that have at least one aqua ligand coordinated to a metal ion. Orientations of aqua ligands, in these complexes, in respect to metal ion, are defined by M–O–Hc angle. The distribution of M–O–Hc angle values shows peaks in intervals 120–130, 140–150 and 170–180 °. We also performed calculations on tetrahedral complexes of zinc. The results of *ab initio* calculations showed that orientation of aqua ligands depends on the charge of the complex. For neutral complex [ZnCl₂(H₂O)₂], the M–O–Hc angle is 140 °, and for charged complexes, [ZnCl(H₂O)₃]⁺ and [Zn(H₂O)₄]²⁺, these angles are 150 and 180 °, which is in agreement with the results obtained from the CSD search. Also, different halogen ligand types do not affect the orientation of aqua ligands in these complexes. For complexes [ZnF(H₂O)₃]⁺, [ZnCl(H₂O)₃]⁺, [ZnBr(H₂O)₃]⁺ and [ZnI(H₂O)₃]⁺, values of M–O–Hc angles are 150 °, for all complexes.



- [1] A. Rakić, V.B. Medaković, S.D. Zarić, *J.Inorg. Biochem.* **100** (2006) 133-142; V. Medaković, S.D. Zarić, *Inorg. Chim. Acta*, **349** (2003) 1-5.
 [2] G.V. Janjić, M.K. Milčić, S.D. Zarić, *Chemical Papers*, **63** (2009) 298-305; M. Milčić, S.D. Zarić, *Eur. J.Inorg. Chem.* **8** (2001) 2143-2150.

ORIJENTACIJA AKVA LIGANADA U KRISTALNIM STRUKTURAMA TETRAEDARSKIH KOMPLEKSA METALA

M. Misini ^a, J. Andrić ^b, S. Zarić ^{a, c}

^a Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija;

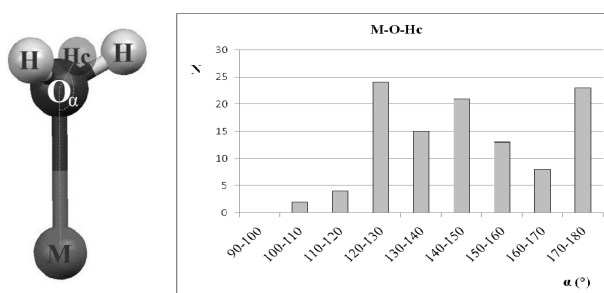
^b Inovacioni centar Hemijskog fakulteta, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija;

^c Departman za hemiju, Teksas A&M univerzitet u Kataru, P.F. 23874, Doha, Katar

e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Poznato je da mnoge osobine kompleksa metala zavise od orijentacije liganada. Na primer, smatra se da orijentacije aksijalnih liganada kod hema imaju snažan uticaj na njegovu funkciju u proteinima [1]. Orijehtacija koordinovanih molekula ili jona zavisi od efekata stabilizacije kristalnog polja i od unutarmolekulskih interakcija sa ostalim ligandima [2].

Ovde smo prikazali uticaj naelektrisanja kompleksa metala i različitih halogenih liganada na orijentaciju akva liganada u tetraedarskim kompleksima. Pretražili smo Kembričku kristalografsku banku podataka za sve tetraedarske komplekse koji imaju najmanje jedan akva ligand koordinovan za jon metala. Orijehtacije akva liganada u ovim kompleksima u odnosu na jon metala definisane su M–O–Hc uglom. Raspodela vrednosti M–O–Hc ugla pokazuje tri maksimuma u intervalima 120–130, 140–150 i 170–180°. Urađeni su i *ab initio* proračuni na tetraedarskim kompleksima cinka. Rezultati proračuna su pokazali da naelektrisanje kompleksa ima veliki uticaj na orijentaciju akva liganada. Za neutralni kompleks [ZnCl₂(H₂O)₂] ugao M–O–Hc iznosi 140°, a za naelektrisane komplekse [ZnCl(H₂O)₃]⁺ i [Zn(H₂O)₄]²⁺, ovi uglovi su 150 i 180°, što je u saglasnosti sa maksimumima dobijenim pretragom. Pored toga, pokazalo se da na orijentaciju akva liganda ne utiče priroda halogenog liganda. Za komplekse [ZnF(H₂O)₃]⁺, [ZnCl(H₂O)₃]⁺, [ZnBr(H₂O)₃]⁺ i [ZnI(H₂O)₃]⁺, vrednosti M–O–Hc uglova u sva četiri slučaja iznose 150°.



- [1] A. Rakić, V.B. Medaković, S.D. Zarić, *J.Inorg. Biochem.* **100** (2006) 133-142; V. Medaković, S.D. Zarić, *Inorg. Chim. Acta*, **349** (2003) 1-5.
 [2] G.V. Janjić, M.K. Milčić, S.D. Zarić, *Chemical Papers*, **63** (2009) 298-305; M. Milčić, S.D. Zarić, *Eur. J.Inorg. Chem.* **8** (2001) 2143-2150.

ACCEPTOR ABILITIES OF THE SULFUR ATOM IN THE THIOSEMICARBAZIDE MOLECULE. DFT STUDY

B. Francuski^a, **Đ. Francuski**^b, **S. Novaković**^a, **G. Bogdanović**^a

^a Vinča Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Serbia; ^b Institute for molecular genetics and genetical engineering, Vojvode Stepe 444a, 11010 Belgrade, Serbia

e-mail: bodraskovic@vinca.rs

Supramolecular association is often mediated by hydrogen bonds. In the field of supramolecular chemistry the thiosemicarbazide molecule ($\text{NH}_2\text{-NH-C(=S)NH}_2$) is interesting due to the number of donor N–H groups when compared to the overall molecular surface. Thiosemicarbazides contain also four possible acceptors of hydrogen bonds, three nitrogens as conventional acceptors and a sulfur which was till recently considered as weak hydrogen bond acceptor.

In the present work we have continued the study of electronic properties of sulfur in the derivative of thiosemicarbazides. We have compared the experimental electronic properties [1] of 4-methyl-3-thiosemicarbazide (MeTSC) with theoretically calculated properties obtained from structure factors calculated: from experimental geometries, isolated monomers (A and B), model systems of MeTSC dimers and model systems of MeTSC/MeOH and acetone/MeOH model systems. All theoretical calculations were performed with CRYSTAL09 [2] program with B3LYP method and 6-31G** basis set.

The deformational map of electronic density, topology of total electron density and electrostatic potential of the theoretical models with experimental geometries coincide with the experimental results [1]. The experimental crystal packing of MeTSC consists of two independent molecules, A and B, in the asymmetric unit with slightly different geometries. As these two molecules participate in eight D–H...S hydrogen bonds (four per molecule in the asymmetric unit) the impact of each of these interactions on the electron density around the sulfur atom was investigated. We found the resulting cohesive energy of interacting pairs to ranged from $-0,16$ kcal/mol to $-5,66$ kcal/mol.

Finally we were interested in the comparison of electron properties of a conventional hydrogen bond acceptor (represented with oxygen) and electron properties of sulfur. For this purpose cohesive energies of constructed theoretical systems MeTSC/MeOH and acetone/MeOH were compared.

[1] B.M. Francuski, S.B. Novaković, G.A. Bogdanović, *CrystEngComm*, **13** (2011) 3580-3591.

[2] R. Dovesi, V.R. Saunders, R. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL09; University of Torino: Torino, 2009.

PROUČAVANJE AKCEPTORSKIH SPOSOBNOSTI ATOMA SUMPORA U MOLEKULU TIOSEMIKARBAZIDA PRIMENOM DFT METODE

B. Francuski^a, Đ. Francuski^b, S. Novaković^a, G. Bogdanović^a

^a Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, p.p. 522, 11001 Beograd, Srbija; ^b Institut za molekularnu genetiku i genetičko inženjerstvo, Univerzitet u Beogradu, Vojvode Stepe 444a, 11010 Beograd, Srbija
e-mail: bodraskovic@vinca.rs

U oblasti supramolekulske hemije asocijacija molekula je često posredovana građenjem vodoničnih veza. Sa ovog aspekta, molekul tiosemikarbazida ($\text{NH}_2\text{-NH-C(=S)NH}_2$) je interesantan jer ima relativno veliki broj donornih N-H grupa, u odnosu na malu površinu molekula, sa kojima može da učestvuje u građenju vodoničnih veza. S druge strane, tiosemikarbazidi sadrže i četiri moguća akceptora vodoničnih veza, tri atoma azota kao konvencionalni akceptori i atom sumpora koji je do skora smatran slabim akceptorom.

U ovom radu, kao nastavak našeg proučavanja elektronskih karakteristika atoma sumpora u derivatima tiosemikarbazida, uporedili smo eksperimentalno dobijene rezultate [1] sa rezultatima dobijenim na osnovu teorijski izračunatih strukturnih faktora: za molekul 4-metil-3-tiosemikarbazid (MeTSC) u eksperimentalnoj geometriji, za izolovane monomere (A i B), model sisteme dimera MeTSC-a, model sisteme MeTSC/MeOH i aceton/MeOH. Svi teorijski proračuni su urađeni pomoću programa CRYSTAL09 [2], koristeći B3LYP metod i 6-31G** bazis set.

Deformacione mape elektronske gustine, topologija totalne gustine, kao i elektrostatički potencijal teorijskih modela molekula MeTSC-a su u skladu sa rezultatima dobijenim eksperimentalnom analizom [1]. S obzirom da u kristalnom pakovanju MeTSC-a, nezavisni molekuli A i B, grade međusobno osam D-H...S interakcija (oba molekula iz asimetrične jedinice grade po 4 interakcije) hteli smo da proverimo kakav uticaj svaka od tih interakcija ima ponaosob na elektronsku gustinu atoma sumpora. Topološkom analizom su za svih osam dimera nađene kritične tačke D-H...S veza, a energetskim propačunima je utvrđeno da se kohezijska energija dimera kreće od $-0,16$ kcal/mol do $-5,66$ kcal/mol.

Za poređenje klasičnog akceptora vodonika u vodoničnim vezama i atoma sumpora u tiosemikarbazidima, konstruisali smo teorijske model sisteme MeTSC/MeOH i aceton/MeOH i uporedili njihove kohezijske energije.

[1] B.M. Francuski, S.B. Novaković, G.A. Bogdanović, *CrystEngComm*, **13** (2011) 3580-3591.

[2] R. Dovesi, V.R. Saunders, R. Roetti, R. Orlando, C.M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I.J. Bush, P. D'Arco, M. Llunell, CRYSTAL09; University of Torino: Torino, 2009.

USE OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA TO MODEL THE MOLECULAR STRUCTURES AND FUNCTIONS OF 17 β -HSD OXIDOREDUCTASES

J. Plavša, M. Nedeljković, E. Petri

Department of Biology, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Serbia
e-mail: Jovana.Plavs@dbe.uns.ac.rs; Edward.Petri@dbe.uns.ac.rs

17 β -Hydroxysteroid dehydrogenases (17 β -HSDs) are oxidoreductase enzymes which catalyze (NAD/NADPH-dependent) reduction/oxidation of steroids at C17, regulating the concentration of the active form of biological hormones via inter-conversion of ketone/alcohol forms. Because the levels of steroidal hormones, such as androgens and estrogens, are important in breast cancer, prostate cancer, endometriosis and osteoporosis; understanding the structural basis of 17 β -HSD function is essential for designing small molecule regulators for the treatment of these diseases. Because these enzymes are evolutionarily conserved, comparative structural analysis of this family of proteins could improve our understanding of biological processes in a range of species. However, X-ray crystal structures have been solved for only some 17 β -HSDs. Here we use high-resolution X-ray crystallographic data, homology modeling and *de novo* structure prediction to analyze the structural basis of human 17 β -HSD enzymes. We focus on the enzyme pairs 17 β -HSD1 /17 β -HSD2 which regulate active estrogen levels; and 17 β -HSD3/17 β -HSD2, which regulate active testosterone levels. We present *de novo* structural models of 17 β -HSD2 and 17 β -HSD3, which provide structural information on cofactor preference, enzyme catalysis and substrate specificity. Molecular models are compared with the X-ray crystal structure of 17 β -HSD1 and other oxidoreductases. Molecular docking is used to study ligand binding and inhibitor specificity. Our results could be potentially useful for the design of novel 17 β -HSD inhibitors.

Acknowledgement. Supported by Ministry of Education, Science and Technological Development Republic of Serbia (Project ON172021 and ON173014).

UPOTREBA KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA ZA MODELOVANJE MOLEKULARNIH STRUKTURA I FUNKCIJA 17 β -HSD OKSIDOREDUKTAZE

J. Plavša, M. Nedeljković, E. Petri

Departman za biologiju, Prirodno-matematički Fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija
e-mail: Jovana.Plavs@dbe.uns.ac.rs; Edward.Petri@dbe.uns.ac.rs

17 β -Hidroksisteroid dehidrogenaze (17 β -HSDs) su oksidoreduktaze, enzimi koji katališu (NAD/NADPH-zavisnu) redukciju/oksidaciju steroida na atomu C17, i na taj način regulišu koncentraciju aktivne forme bioloških hormona inter-konverzijom keto i alkoholnih grupa. Obzirom da nivoi steroidnih hormona, kao što su androgeni i estrogeni, igraju bitnu ulogu u progresiji raka dojke i prostate, endometriozii i osteoporozii, razumevanje strukturnih osnova funkcije 17 β -HSD je od esencijalne važnosti za dizajn malih molekularnih regulatora, terapeutika za navedene bolesti. Zbog toga što su ovi enzimi evoluciono očuvani, komparativna strukturna analiza familije ovih proteina mogla bi da upotpuni naše razumevanje bioloških procesa u različitim vrstama. Međutim, kristalne strukture rešene su za svega nekoliko 17 β -HSD enzima. U ovom radu koristimo kristalografske podatke visoke rezolucije, homologo modelovanje i *de novo* predviđanje strukture da bi analizirali strukturne osnove delovanja humanih 17 β -HSD enzima. Fokusirali smo se na parove 17 β -HSD1/17 β -HSD2 koji regulišu nivo aktivnog estrogena i 17 β -HSD3/17 β -HSD2, koji regulišu nivo aktivnog testosterona. Ovde prikazujemo *de novo* strukturne modele 17 β -HSD2 i 17 β -HSD3, koji obezbeđuju strukturne informacije o kofaktorima, katalizi i specifičnosti supstrata. Molekularni modeli upoređeni su sa kristalnim strukturama 17 β -HSD1 i drugih oksidoreduktaza. Molekularni doking korišćen je za proučavanje vezivanja liganda i specifičnosti. Naši rezultati mogli bi biti korisni u dizajnu novih 17 β -HSD inhibitora.

Zahvalnica. Realizaciju rada finansiralo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekti ON172021 i ON173014).

IN MEMORIAM

**Dr. Ilija Krstanović, professor
(1927 - 2011)**



In November 2011, our professor Ilija Krstanović died. He spent full 42 years at the University of Belgrade - Faculty of Mining and Geology and the institutions from which this faculty was derived. In 1951, immediately after graduation, he began his teaching and academic career and passed all ranks from teaching assistant to full professor. He laid the foundations of X-ray crystallography at the Faculty of Natural Sciences and Mathematics at University of Belgrade. He has taught at several members of University of Belgrade: Faculty of Chemistry, Faculty of Physics, Faculty of Physical-chemistry and Faculty of Mining and Geology. It is his credit that the first modern X-ray crystallographic laboratory was established in Yugoslavia, equipped with the very first automatic single crystal diffractometer and modern computers. He diligently worked on improving the crystallography science through scientific research, education of young scientists and equipment in our Laboratory for X-ray crystallography. He left behind a modern laboratory, high rank teachers and researchers, and a number of associates who have continued work on the development of crystallography. He will be remembered as a person dedicated to his work, with a cheerful spirit, mild manner and tolerant attitude toward students and colleagues.

Ilija Krstanović graduated at Group of Mineralogy and Petrography, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, University of Belgrade in 1951. He defended his doctoral thesis titled „X-ray examination of the structure of the minerals from zircon and monazite group” at the same University in 1961. He was on specialization in the United States at two universities (Pennsylvania State University from 1959 to 1961 and University of Chicago from 1965 to 1966). He has published more than 40 articles in international scientific journals and over 50 papers and communications in national scientific journals. Numerous results of professor Ilija Krstanović, especially in the study of crystal structures and new materials, particularly minerals of the serpentine group, attracted significant attention from the international scientific community. He was the longtime head of the Department of Crystallography, manager of research projects and sub-projects, the honorary president of the Serbian Crystallographic Society. He retired in 1993. He has collaborated with a number of colleagues in the country and abroad.

Members of the Department and the Laboratory of Crystallography
Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade

**Dr Ilija Krstanović, profesor
(1927 - 2011)**



Novembra 2011. godine preminuo je naš profesor Ilija Krstanović. Puno 42 godine proveo je na Beogradskom univerzitetu - na Rudarsko-geološkom fakultetu i na institucijama iz kojih je ovaj fakultet proistekao. Od 1951. godine, kada je odmah po diplomiranju započeo svoju nastavnu i akademsku karijeru, prošao je sva zvanja, od asistenta do redovnog profesora. Postavio je temelje rendgenske kristalografije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Predavao je na: Hemijskom, Fizičkom, Fizičko-hemijskom i Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Njegovom zaslugom formirana je prva moderna rendgenska laboratorija za kristalografiju u Jugoslaviji koja je posedovala prvi automatski difraktometar za monokristal i moderne računare. Predano je radio na unapređenju kristalografije kroz naučni rad, razvoj mladih kadrova i opremanje laboratorije za rendgensku kristalografiju. Iza sebe je ostavio savremenu laboratoriju, nastavnike i istraživače visokog ranga, kao i brojne saradnike koji su nastavili rad na razvoju kristalografije. Ostaće upamćen kao osoba posvećena svom poslu, vedrog duha, blage naravi i tolerantnog stava prema studentima i kolegama.

Ilija Krstanović diplomirao je na Mineraloško-petrografskoj grupi Prirodno-matematičkog fakulteta u Beogradu 1951. godine. Odbranio je doktorsku tezu pod naslovom „Rendgensko ispitivanje strukture minerala grupe cirkona i monacita” na istom fakultetu 1961. godine. Bio je na specijalizaciji u Americi na dva univerziteta (1959-1961 Pennsylvania State University i 1965-1966 University of Chicago). Objavio je više od 40 radova u inostranim naučnim časopisima i preko 50 radova i saopštenja u domaćim časopisima. Mnogobrojni rezultati profesora Ilije Krstanovića, posebno u proučavanju struktura kristala i novih materijala, a naročito minerala iz grupe serpentina, ostali su zapaženi u međunarodnoj naučnoj javnosti. Bio je dugogodišnji šef Katedre za kristalografiju, rukovodilac više naučnih projekata i potprojekata, počasni predsednik Srpskog kristalografskog društva. Penzionisan je 1993. godine. Sarađivao je sa brojnim kolegama u zemlji i inostranstvu.

Članovi Katedre i Laboratorije za kristalografiju
Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

**Dr. Radovan Dimitrijević, professor
(1947 - 2010)**



On July 7th, 2010 our colleague, teacher and friend Radovan Ž. Dimitrijević suddenly passed away. During a long and fruitful career he has left an indelible mark on the Department of Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade. He was committed to students and dedicated to his work and the profession. He worked enthusiastically and diligently on the development of Laboratory for Crystallography and education of young scientists. He has cooperated with a number of colleagues at home and abroad. He will be remembered as an honest and hard-working man.

Radovan Dimitrijević was born on May 31st, 1947 in Belgrade, where he finished elementary school, high school and graduated. In the class of 1966 he enrolled at the Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade. He graduated in 1971 at the Department of Mineralogy and Crystallography of the same Faculty, where in 1973 he was appointed as teaching assistant to the subject Crystallography. He defended the master thesis titled „Structure of the sorption complexes on the aluminosilicate network of the synthetic zeolite A” in 1978 at the same University. During 1979 he spent a month at the ETH, Zurich, Switzerland. He defended the PhD thesis titled „Crystal structure of nitrate inclusion complexes in zeolite A and ion exchange mechanism in cationic positions” in 1985 at the Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, thus was awarded the title of doctor of geological science in the field of crystallography. In the same year he was elected as assistant professor for the subject Crystallography at the Institute for Mineralogy, Crystallography, Petrology and Geochemistry, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade. For associate professor of Crystallography he was elected in 1995. He also participated in the formation of a number of scientists from various fields of science that are directly or indirectly related to crystallography. He has published more than 75 scientific papers in peer reviewed international journals and 50 papers and communications in domestic journals. He participated in the drafting of a dozen research projects for Ministry of Science and Technology of the Republic of Serbia, as well as 14 studies. He was a member of the Serbian Geological Society, Serbian Crystallographic Society and Serbian Physico-chemical Society.

Members of the Department and the Laboratory of Crystallography
Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade

**Dr Radovan Dimitrijević, profesor
(1947 - 2010)**



Dana 7. jula 2010. godine iznenada je preminuo naš kolega, profesor i prijatelj Radovan Ž. Dimitrijević. Tokom duge i plodonosne karijere ostavio je neizbrisiv trag na Katedri za kristalografiju Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Predan i posvećen svom poslu i pozivu požrtvovano je radio na razvoju Laboratorije za kristalografiju i obrazovanju mladih kadrova. Sarađivao je sa brojnim kolegama u zemlji i inostranstvu. Ostaće upamćen kao častan i vredan čovek.

Radovan Dimitrijević rođen je 31. maja 1947. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu školu, gimnaziju i maturirao. Školske 1966/67. godine upisao je Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu. Diplomirao je 1971. godine na Rudarsko-geološkom fakultetu na Smeru za mineralogiju i kristalografiju, gde je 1973. godine izabran za asistenta za predmet Kristalografija. Magistarsku tezu pod naslovom „Strukture sorpcionih kompleksa na alumosilikatnoj mreži sintetičkog zeolita A” odbranio je 1978. godine na istom fakultetu. Tokom 1979. godine proveo je mesec dana na studijskom boravku na ETH u Cirihi, Švajcarska. Doktorsku tezu pod naslovom „Kristalne strukture nitratnih inkluzionih kompleksa A zeolita i mehanizam izmene jona u katjonskim pozicijama” odbranio je 1985. godine na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, čime je stekao naziv doktora geoloških nauka u naučnoj oblasti kristalografije. Iste godine izabran je za docenta za predmet pod istim nazivom na Institutu za Mineralogiju, kristalografiju, petrologiju i geohemiju Rudarsko-geološkog fakulteta. Za vanrednog profesora za predmet Kristalografija izabran je 1995. godine. Učestvovao je u formiranju većeg broja naučnika iz različitih naučnih oblasti koje su u direktnoj ili indirektnoj vezi sa kristalografijom. Objavio je više od 75 naučnih radova i 50 radova i saopštenja u domaćim časopisima i zbornicima. Učestvovao je u izradi desetak naučnih projekata Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srbije i 14 studija. Bio je član Srpskog geološkog društva, Srpskog kristalografskog društva i Srpskog fizičko-hemijskog društva.

Članovi Katedre i Laboratorije za kristalografiju
Rudarsko-geološkog fakulteta Univerziteta u Beogradu