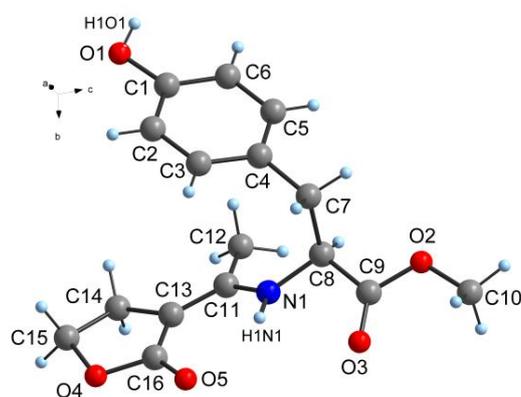


СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

XXII КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова

22nd CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts



Смедерево-Smederevo
2015

XXII КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова

22nd 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:

Срећко Трифуновић – Srećko Trifunović

Уредник – Editor:

Срећко Трифуновић – Srećko Trifunović

Технички уредник – Technical editor:

Верица Јевтић – Verica Jevtić

уз помоћ – with help of:

Данијела Стојковић – Danijela Stojković
Гордана Радић – Gordana Radić

Издавање ове публикације омогућено је финансијском помоћи Природно-
-математичког факултета, Универзитета у Крагујевцу.

This publication is financially supported by the Faculty of Science, University of
Kragujevac.

Српско кристалографско друштво – Serbian Crystallographic Society

ISBN 978-86-912959-2-9

Штампа – Printing

Копирница ДУГА
Крагујевац - Kragujevac

Тираж – Copies: 70

Крагујевац – Kragujevac
2015



SRPSKO KRISTALOGRAFSKO DRUŠTVO
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

**XXII КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

**22nd CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

Научни одбор – Scientific Committee:

др Дејан Полети, ТМФ, Београд - Dr. Dejan Poleti, 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, INN „VINČA”, Belgrade
др Горан Богдановић, ИНН „ВИНЧА”, Београд - Dr. Goran Bogdanović, INN „VINČA”, Belgrade
др Слађана Новаковић, ИНН „ВИНЧА”, Београд - Dr. Slađana Novaković, INN „VINČA”, Belgrade

Организациони одбор – Organizing Committee:

Срећко Трифуновић, ПМФ, Крагујевац – Srećko Trifunović, Faculty of Science, Kragujevac
Верица Јевтић, ПМФ, Крагујевац - Verica Jevtić, Faculty of Science, Kragujevac
Гордана Радић, Факултет Медицинских наука, Крагујевац – Gordana Radić, Faculty of Medical Sciences, Kragujevac
Данијела Стојковић, ПМФ, Крагујевац – Danijela Stojković, Faculty of Science, Kragujevac

САДРЖАЈ – CONTENTS

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА – PLENARY LECTURES.....	10
<u>Ivan Potočňák, Peter Vranec, Sayed A. Drweesh</u> <i>Pd AND 3d METAL COMPLEXES WITH DERIVATIVES OF QUINOLIN-8-OL..</i>	11
Sergey V. Krivovichev <i>SIMPLICITY AND COMPLEXITY IN THE WORLD OF INORGANIC CRYSTAL STRUCTURES.....</i>	13
Duřanka D. Radanović <i>METAL(II) I METAL(III) KOMPLEKSI SA DIAMINOPOLIKARBOKSILATNIM LIGANDIMA 1,3-PDTA-TIPA- KRISTALOGRAFSKA PERSPEKTIVA.....</i>	14
Duřanka D. Radanović <i>METAL(II) AND METAL(III) COMPLEXES WITH DIAMINOPOLYCARBOXYLATE 1,3-PDTA-TYPE LIGANDS - A CRYSTALLOGRAPHIC PERSPECTIVE.....</i>	16
Tamara Todorović <i>SELENOSEMIKARBAZONI I NJIHOVI KOMPLEKSI: OD STRUKTURE DO AKTIVNOSTI.....</i>	18
Tamara Todorović <i>SELENOSEMICARBAZONES AND CORRESPONDING COMPLEXES: FROM STRUCTURE TO ACTIVITY.....</i>	20
САОПШТЕЊА – ORAL PRESENTATIONS.....	22
<u>P. Dabić, P. Vulić, V. Kahlenberg, A. Kremenović</u> <i>KRISTALOHEMIJA NEKIH SILIKATA RETKIH ZEMALJA SINTETISANIH METODOM KF FLUKSA.....</i>	23
<u>P. Dabić, P. Vulić, V. Kahlenberg, A. Kremenović</u> <i>CRYSTAL CHEMISTRY OF SOME KF FLUX GROWN REE-SILICATES.....</i>	24
<u>Duřan P. Malenov, Goran V. Janjić, Sneřana D. Zarić</u> <i>GEOMETRIJA PROTIV ENERGIJE: TRIMERI BEZENA U KRISTALNIM STRUKTURAMA MALIH I MOLEKULA SREDNJE VELIČINE.....</i>	25
<u>Duřan P. Malenov, Goran V. Janjić, Sneřana D. Zarić</u> <i>GEOMETRY VS. ENERGY: BENZENE TRIMERS IN CRYSTAL STRUCTURES</i>	

OF SMALL AND MEDIUM-SIZED MOLECULES.....	26
L. Radovanović, J. Rogan, D. Poletić <i>KRISTALNA STRUKTURA NOVOG HETERONUKLEARNOG POLIMERA</i> <i>[Cu₂Mn(C₈H₄O₄)₃(C₁₀H₉N₃)₂]_n.....</i>	27
L. Radovanović, J. Rogan, D. Poletić <i>CRYSTAL STRUCTURE OF HETERONUCLEAR COORDINATION POLYMER</i> <i>[Cu₂Mn(C₈H₄O₄)₃(C₁₀H₉N₃)₂]_n.....</i>	28
J. Popović, A. Đurišić, M. Bijelić, I. Đerđ, Z. Popović, S. Brkić, Ž. Skoko <i>CoMn₂O₄ – NOVI NAPREDNI ANODNI MATERIJAL U</i> <i>Li-IONSKIM BATERIJAMA.....</i>	29
J. Popović, A. Đurišić, M. Bijelić, I. Đerđ, Z. Popović, S. Brkić, Ž. Skoko <i>HIGH PERFORMANCE OF CoMn₂O₄ AS AN ADVANCED ANODE MATERIAL</i> <i>IN LITHIUM ION BATTERY.....</i>	30
B. Simović, D. Poletić, A. Dapčević, G. Branković, A. Matković, A. Golubović^c <i>POBOLJŠANA FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST SREBROM</i> <i>MODIFIKOVANIH ZnO NANOPRAHOVA DOBIJENIH SOLVOTERMALNIM</i> <i>POSTUPKOM.....</i>	31
B. Simović, D. Poletić, A. Dapčević, G. Branković, A. Matković, A. Golubović <i>ENHANCED PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Ag MODIFIED ZnO</i> <i>NANOPOWDERS PREPARED BY THE SOLVOTHERMAL METHOD.....</i>	32
Тамара Ђорђевић <i>M1^{1+,2+}-M2^{2+,3+}-(H)-ARSENITI: ТРЕНУТНИ СТАТУС И КРИСТАЛНА</i> <i>СТРУКТУРА Na₄Cd₇(AsO₃)₆.....</i>	33
Tamara Đorđević <i>M1^{1+,2+}-M2^{2+,3+}-(H)-ARSENITES: PRESENT STATUS AND THE CRYSTAL</i> <i>STRUCTURE OF Na₄Cd₇(AsO₃)₆.....</i>	34
ПОСТЕРСКА СЕКЦИЈА - POSTER PRESENTATIONS.....	35
Д. Ж. Вељковић, В. Б. Медаковић, С. Д. Зарић <i>ЕЛЕКТРОСТАТИЧКИ ПОТЕНЦИЈАЛИ И КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ:</i> <i>СЛУЧАЈ CH/O ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ КООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА</i> <i>ВОДЕ И АРОМАТИЧНИХ CH ДОНОРА.....</i>	36
Д. Ж. Вељковић, В. Б. Медаковић, С. Д. Зарић <i>ELECTROSTATIC POTENTIAL AND CRYSTAL STRUCTURES: CASE OF</i> <i>CH/O INTERACTIONS BETWEEN COORDINATING WATER MOLECULE AND</i> <i>AROMATIC CH DONOR.....</i>	37

Б. Радиша, Б. Мисаиловић, А. Жекић, М. Митровић <i>ЗАВИСНОСТ БРЗИНА РАСТА МАЛИХ КРИСТАЛА НАТРИЈУМ-ХЛОРАТА</i> <i>ОД РЕЛАТИВНОГ ПРЕСИЂЕЊА РАСТВОРА.....</i>	38
B. Radiša, B. Misailović, A. Žekić, M. Mitrović <i>DEPENDENCE OF SMALL SODIUM CHLORATE CRYSTALS GROWTH</i> <i>RATES ON RELATIVE SUPERSATURATION OF THE SOLUTION.....</i>	39
<u>Danijela Lj. Stojković, Verica V. Jevtić, Nenad Vuković, Milena Vukić,</u> Gordana P. Radić, Ivan Potočnjak, Srećko R. Trifunović <i>SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA 2-ACETILBUTIROLAKTONA SA METIL</i> <i>ESTROM L-TIROZINA.....</i>	40
<u>Danijela Lj. Stojković, Verica V. Jevtić, Nenad Vuković, Milena Vukić,</u> Gordana P. Radić, Ivan Potočnjak, Srećko R. Trifunović <i>SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 2-ACETYLBUTYROLACTONE</i> <i>WITH METHYL ESTER OF L-TYROSINE.....</i>	41
<u>Gordana P. Radić, David. Capucci, Alessia Bacchi, Danijela Lj. Stojković,</u> Verica V. Jevtić, Nenad Vuković, Milena Vukić, Katarina Anđelković, Srećko R. Trifunović <i>SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA PALADIJUM(II) KOMPLEKSA SA</i> <i>METIL 2-(1-(2,4-DIOKSOHROMAN-3-ILIDEN)ETILAMINO)ACETATOM.....</i>	42
<u>Gordana P. Radić, Davide Capucci, Alessia Bacchi, Danijela Lj. Stojković,</u> Verica V. Jevtić, Nenad Vuković, Milena Vukić, Katarina Anđelković, Srećko R. Trifunović <i>SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF PALLADIUM(II) COMPLEX</i> <i>WITH METHYL 2-(1-(2,4-DIOXOCHROMAN-3-</i> <i>-YLIDENE)ETHYLAMINO)ACETATE.....</i>	43
<u>G. Janjić, S. Jelić, M. Radibratović, M. Milčić</u> <i>PRIMENA KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA U ISPITIVANJU INTERAKCIJA</i> <i>FLUORA U KRISTALNIM STRUKTURAMA MALIH MOLEKULA.....</i>	44
<u>G. Janjić, S. Jelić, M. Radibratović, M. Milčić</u> <i>THE APPLICATION OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA FOR STUDY OF</i> <i>INTERACTIONS OF FLUORINE ATOM IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF</i> <i>SMALL MOLECULES.....</i>	45
<u>J. Андрић, Г. Јањић, М. Миловановић, С. Д. Зарић</u> <i>ПРИВЛАЧНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ НЕВОДОНИЧНО БЕЗАНИХ МОЛЕКУЛА</i> <i>ВОДЕ.....</i>	46
<u>J. Andrić, G. Janjić, M. Milovanović, S. D. Zarić</u> <i>ATTRACTIVE INTERACTIONS BETWEEN NON-HYDROGEN-BONDED</i> <i>WATER MOLECULES.....</i>	47

J. M. Vujić, A. Hatzidimitriou, S. R. Trifunović, A. Geronikaki, D. Papagiannopoulou <i>KRISTALNA STRUKTURA RENIJUM(I) KOMPLEKSA SA NOVIM TIAZOL TIPOM LIGANDA.....</i>	48
J. M. Vujić, A. Hatzidimitriou, S. R. Trifunović, A. Geronikaki, D. Papagiannopoulou <i>CRYSTAL STRUCTURE OF RHENIUM(I) COMPLEX WITH NEW THIAZOLE TYPE LIGAND.....</i>	49
A. Lazić, L. Radovanović, J. Rogan, G. Ušćumlić <i>SINTEZA, STRUKTURA I SVOJSTVA</i> <i>3-BENZIL-CIKLOPENTANSPIRO-5-HIDANTOINA.....</i>	50
A. Lazić, L. Radovanović, J. Rogan, G. Ušćumlić <i>SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF</i> <i>3-BENZYL-CYCLOPENTANESPIRO-5-HYDANTOIN.....</i>	51
Марија Јеремих, Зоран Матовић, Емина Мркалић, Peter Comba, Hubert Wadepohl <i>СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА cis-equatorial-</i> <i>АКВАЕТИЛЕНДИАМИН-N,N,N'-ТРИАЦЕТАТОРОДИЈУМ(III)</i> <i>МОНОХИДРАТА, [Rh(ed3a)H₂O]xH₂O.....</i>	52
Marija Jeremić, Zoran Matović, Emina Mrkalić, Peter Comba, Hubert Wadepohl <i>SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF cis-equatorial-</i> <i>AQUAETHYLENEDIAMINE-N,N,N'-TRIACETATORHODIUM(III)</i> <i>MONOHYDRATE, [Rh(ed3a)H₂O]xH₂O.....</i>	53
M. V. Rodić, M. M. Radanović, V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović <i>POLIMORFI SALICILIDEN-AMINOGVANIDIJUM NITRATA.....</i>	54
M. V. Rodić, M. M. Radanović, V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović <i>POLYMORPHS OF SALICYLIDENE-AMINOGUANIDIUM NITRATE.....</i>	55
M. Radibratović, S. Pušara, G. Janjić, M. Milčić <i>PRIMENA KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA DOBIJENIH IZ PROTEINSKE</i> <i>BANKE PODATAKA U ISPITIVANJU INHIBITORA Na⁺/K⁺-ATP-aze.....</i>	56
M. Radibratović, S. Pušara, G. Janjić, M. Milčić <i>THE APPLICATION OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA OBTAINED FROM THE</i> <i>PROTEIN DATA BANK IN THE STUDY OF INHIBITORS OF Na⁺/K⁺-ATPase..</i>	57
Н. Читаковић, М. Тадић <i>МАГНЕТНА СВОЈСТВА НАНОЧЕСТИЧНОГ ФЕРИ-ОКСИДА</i>	

<i>У АМОРФНОЈ АЛУМИНИЈУМСКОЈ МАТРИЦИ</i>	58
N. Čitaković, M. Tadić <i>MAGNETIC PROPERTIES OF IRON OXIDE NANOPARTICLES IN AN AMORPHOUS ALUMINA MATRIX</i>	59
И. С. Антонијевић, Д. П. Маленов, С. Д. Зарић <i>КРИСТАЛОГРАФСКА И КВАНТНО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ПАРАЛЕЛНИХ ИНТЕРАКЦИЈА У ДИМЕРУ ТЕТРАТИАФУЛВАЛЕНА</i>	60
I. S. Antonijević D. P. Malenov, S. D. Zarić <i>CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF PARALLEL INTERACTION IN TETRATHIAFULVALENE DIMER</i>	61
М. Б. Буквић, М. Ђендић, З. Д. Матовић, О. Клисурић <i>СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА [Ru(η^6-p-cymene)Cl₂(5-MAPyCN-ITZ)] H₂O</i>	62
М. В. Ђукић, М. Ћендић, З. Д. Матовић, О. Клисурић <i>SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF COMPLEX [Ru(η^6-p-cymene)Cl₂(5-MAPyCN-ITZ)] H₂O</i>	63
N. Danilović, A. Janićijević, B. Čabrić <i>KRISTALIZACIONA KLUPA</i>	64
N. Danilović, A. Janićijević, B. Čabrić <i>CRYSTALLIZATION BENCH</i>	65
J. Љ. Драгељ Д. М. Божиновски, И. М. Станковић, Д. Ж. Велковић, С. Д. Зарић <i>C-H/O ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА У ПРОТЕИНИМА: КРИСТАЛОГРАФСКА СТУДИЈА</i>	66
J. Lj. Dragelj, D. M. Božinovski, I. Stanković, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić <i>C-H/O INTERACTIONS OF AROMATIC RINGS IN PROTEINS: CRYSTALLOGRAPHIC STUDY</i>	67
M. Milenković, B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, K. Andelković <i>KRISTALNE STRUKTURE HLORIDO I IZOCIJANATO KOMPLEKSA Ni(II) SA KONDENZACIONIM PROIZVODOM 2-(DIFENILFOSFINO) BENZALDEHIDA I ŽIRAROVOG T REAGENSA</i>	68
M. Milenković, B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, K. Andelković <i>CRYSTAL STRUCTURES OF CHLORIDO AND ISOCYANATO Ni(II) COMPLEXES WITH CONDENSATION PRODUCT OF 2-(DIPHENYLPHOSPHINO)BENZALDEHYDE AND GIRARD'S T REAGENT</i>	69

<u>С. Ковач, Т. Ђорђевић, Љ. Карановић</u> <i>НОВИ АРСЕНАТ $SrNi_2(AsO_4)_2(H_2O)_2$ ЦУМКОРИТСКОГ ТИПА СТРУКТУРЕ.</i>	70
<u>S. Kovač, T. Đorđević, Lj. Karanović</u> <i>A NEW ARSENATE $SrNi_2(AsO_4)_2(H_2O)_2$ RELATED TO TSUMCORITE.....</i>	71
Тамара Ђорђевић, Јелена Роган, Милица Косовић, Eugen Libowitzky, Gerald°Giester, Жељко Јаћимовић <i>КРИСТАЛНА СТРУКТУРА ДИНУКЛЕАРНОГ 4-НИТРО-3-ПИРАЗОЛ КАРБОКСИЛАТ БАКАР(II) КОМПЛЕКСА, $[Cu_2(C_4HN_3O_4)_2(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$.....</i>	72
Tamara Đorđević, Jelena Rogan, Milica Kosović, Eugen Libowitzky, Gerald°Giester, Željko Jaćimović <i>CRYSTAL STRUCTURE OF DINUCLEAR 4-NITRO-3-PYRAZOLE CARBOXYLATO COPPER(II) COMPLEX, $[Cu_2(C_4HN_3O_4)_2(H_2O)_6] \cdot 2H_2O$.....</i>	73

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА
PLENARY LECTURES

Pd AND 3d METAL COMPLEXES WITH DERIVATIVES OF QUINOLIN-8-OL

Ivan Potočný^a, Peter Vranec^a, Sayed A. Drweesh^{a,b}

^aDepartment of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, P. J. Šafárik University, Moyzesova 11, 04154 Košice, Slovakia; ^bDepartment of Inorganic Chemistry, National Research Centre, P.O. 12622, 33 Elbohoth St., Dokki, Giza, Egypt.
email: ivan.potocnak@upjs.sk

Complexes of general formulae $[M(XQ)_2]$, $[M(XQ)_2(H_2O)_2]$, $[M(XQ)_3]$, $[Pd(XQ)_2]$ and $Cat[PdCl_2(XQ)]$, where M is a 3d metal, Cat is a monovalent cation (K^+ , Cs^+ , $NH_2(CH_3)_2^+$ or protonated molecule of HQ or XQ) and XQ are biologically active derivatives of quinolin-8-ol (HQ): 5-chloro-quinolin-8-ol (ClQ), 5,7-dichloro-quinolin-8-ol (dClQ), 5,7-dibromo-quinolin-8-ol (dBrQ), 5-chloro-7-iodo-quinolin-8-ol and 5-nitro-quinolin-8-ol (NQ) were prepared as potential anticancer agents. All complexes were characterized by IR spectroscopy, while X-ray structure analysis was performed on complexes in a crystalline form. XQ molecules are bidentately coordinated to the central atoms by oxygen atom after the deprotonation of XQ hydroxyl group in phenolic part, and nitrogen atom of XQ pyridine part. $[M(XQ)_2]$ and $[Pd(XQ)_2]$ complexes are square planar *trans*-complexes (Fig. 1a), while two chloride ligands in square planar $Cat[PdCl_2(XQ)]$ complexes are *cis*-coordinated (Fig. 1b). Two water molecules in octahedral $[M(XQ)_2(H_2O)_2]$ complexes are in *trans*-positions (Fig. 1c) and three XQ molecules in $[M(XQ)_3]$ complexes are coordinated in a *mer*-geometry (Fig. 1d). The structures are stabilized by hydrogen bonds and π - π interaction.

Acknowledgement: This work was supported by the Slovak Research and Development Agency under contract No. SK-SRB-2013-0004 and by the VEGA grant 1/0598/14. S.A.D. thanks The National Scholarship Programme of the Slovak Republic for the financial support during his stay at P. J. Šafárik University in Košice.

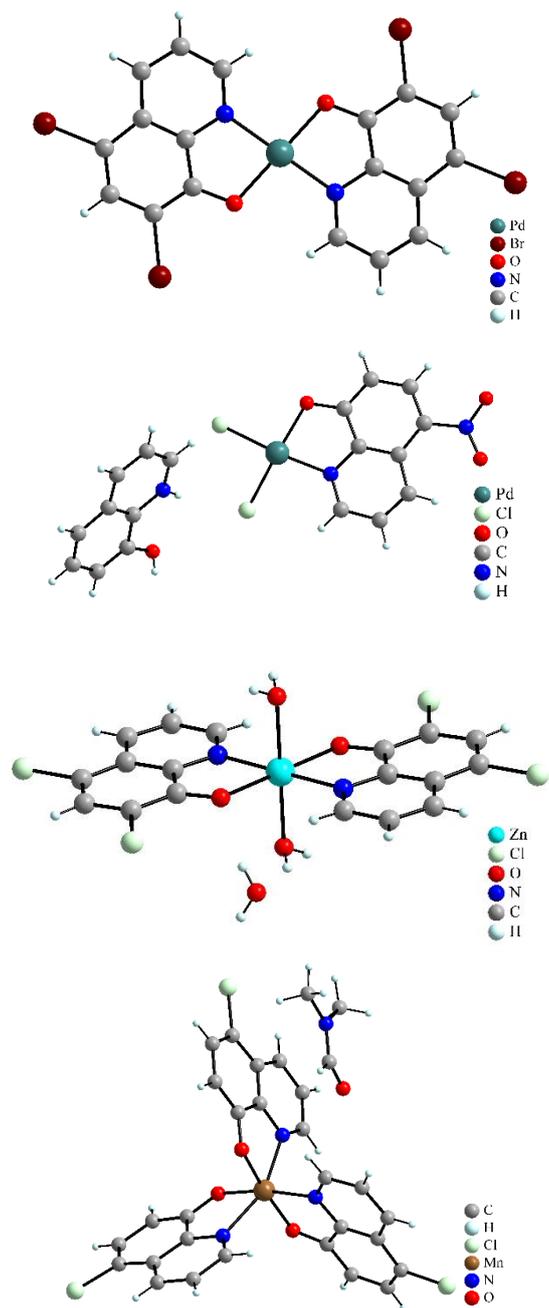


Figure 1. Structures of a) [Pd(dBrQ)₂], b) HQH[PdCl₂(NQ)], c) [Zn(dClQ)₂(H₂O)₂]·2H₂O and d) [Mn(ClQ)₃]·DMF (from top to bottom).

SIMPLICITY AND COMPLEXITY IN THE WORLD OF INORGANIC CRYSTAL STRUCTURES

Sergey V. Krivovichev

*Department of Crystallography, St. Petersburg State University, University Emb. 7/9,
199034 St. Petersburg Russia*

The description of a particular inorganic crystal structure as 'simple' or 'complex' is typical among crystallographers. Intuitively, the level of complexity is well-understood. However, till the recent time, the rigorous theory of structural complexity of crystals was absent. The use of Shannon information measures advocated in [1-3] provides a simple and easy-to-handle method to estimate complexity on the basis of the Shannon information amount either per atom or per unit cell.

The quantitative measures of complexity based upon information are quite useful to understand a number of phenomena related to the evolution of crystalline matter in nature or experiment: (a) the general trend of simplification of crystal structures with increasing temperature; (b) kinetically favored formation of metastable modifications (Goldsmith 'simplicity' principle); (c) fluctuations of complexity along the phase transitions [4]; (d) micro-scale evolution of mineral paragenetic associations; (e) global-scale mineral evolution.

[1] S. V. Krivovichev, Topological complexity of crystal structures: a quantitative approach. *Acta Crystallogr. A* 68 (2012) 393-398.

[2] S. V. Krivovichev, Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Miner. Mag.* 77 (2013) 275-32.

[3] S. V. Krivovichev, Which inorganic structures are the most complex? *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 654-66.

[4] A. Aliev, V. M. Kovrugin, M. Colmont, C. Terryn, M. Huve, O. I. Siidra, S. V. Krivovichev, O. Mentre, Revised bismuth chloroselenite system: evidence of a noncentrosymmetric structure with a giant unit cell. *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 3026-3034.

METAL(II) I METAL(III) KOMPLEKSI SA DIAMINOPOLIKARBOKSILATNIM LIGANDIMA 1,3-PDТА-TIPA - KRISTALOGRAFSKA PERSPEKTIVA

D. D. Radanović¹

*Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za hemiju, Univerzitet u Beogradu,
Njegoševa 12, P. fah 473, 11000 Beograd 6, Srbija;
e-mail: radanovic@chem.bg.ac.rs*

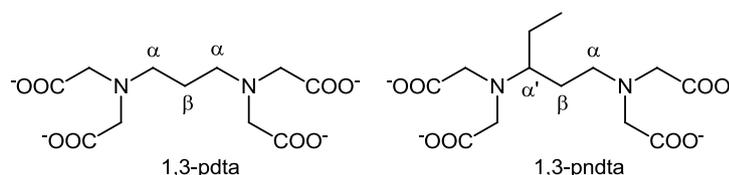
Raznovrsne koordinacione sposobnosti heksadentatnih liganada 1,3-pdta-tipa (Šema 1), koji sadrže dva tercijarna azotova atoma i četiri karboksilne grupe, omogućavaju formiranje različitih strukturnih tipova koji se kreću od zasebnih (ili 0D) kompleksa [1-3] do 1D [1e, 3,4], 2D [3-5] i 3D [4, 6-13] polimernih kompleksnih vrsta. Ligand 1,3-pdta funkcioniše kao heksadentatni ligand u oktaedarskim i pentagonalno-bipiramidalnim kompleksima $([M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{II}(1,3\text{-pdta})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1] i $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{II}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [1f, 1g]), koji grade izostrukturalne serije u kristalima, i u $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [1e] kompleksu kvadratno-antiprizmatične geometrije. Međutim, u $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ [12] kompleksu i njemu izostrukturalnom $\{[\text{Ba}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ kompleksu, kao i u drugoj kristalnoj formi kompleksa stroncijuma $([\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_{3,5}]_n$ [13]) ustanovljen je bis-tridentatni način koordinacije 1,3-pdta liganda. Promena načina koordinacije u $M(\text{II})$ -1,3-pdta kompleksnom sistemu od heksadentatnog do bis-tridentatnog je posledica relativno jako napetih veza oko helatnih N atoma prisutnih u $M(\text{II})$ -1,3-pdta kompleksnom sistemu koji sadrži veliki sferno simetrični metalni jon visokog koordinacionog broja.

1,3-Pentandiamin-*N,N,N',N'*-tetraacetatni jon (1,3-pndta) koji je strukturno sličan 1,3-pdta ligandu poseduje stereo centar na jednom od α -ugljenikovih atoma, stoga pri heksadentatnoj koordinaciji sa jonima metala teorijski može da gradi četiri dijastereoizomera: Δ - $[M(3R-1,3\text{-pndta})]^{n-}$, Δ - $[M(3S-1,3\text{-pndta})]^{n-}$, Λ - $[M(3R-1,3\text{-pndta})]^{n-}$ i Λ - $[M(3S-1,3\text{-pndta})]^{n-}$. Dva od četiri dijastereoizomera: Δ - $[M(3R-1,3\text{-pndta})]^{n-}$ i Λ - $[M(3S-1,3\text{-pndta})]^{n-}$ su zapažena u kristalima oktaedarskih $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$ [2], $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^{-}$ [4] i $[\text{Co}(1,3\text{-pndta})]^{-}$ [3] kompleksa. Ovi stereoizomeri zahtevaju ekvatorijalnu poziciju etil grupe na centralnom šestočlanom diaminskom helatnom prstenu koji zauzima konformaciju λ *uvijena-lađa* u $\Delta(R)$ izomeru i δ *uvijena-lađa* u $\Lambda(S)$ izomeru (gde R i S oznake označavaju apsolutnu konfiguraciju na etil-supstituisanom stereo centru).

Strukturna odstupanja koja su modulirana prisustvom etil supstituenta ispitivana su u slučaju $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$ [2], $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^{-}$ [4] i $[\text{Co}(1,3\text{-pndta})]^{-}$ [3] kompleksa. Poslednja dva kompleksa kristališu sa različitim kontra jonima ($[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^{-}$ sa Na^+ , K^+ and Ca^{2+} i $[\text{Co}(1,3\text{-pndta})]^{-}$ sa Li^+ , K^+ and Ca^{2+}) pritom gradeći polimerne strukture, izuzev u slučaju $\text{Li}[\text{Co}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [3]. Supstitucija jednog od dijastereotopnih vodonikovih

¹U saradnji sa dr Beatom Varžajtis i prof. Uršulom Rihlevskom sa Hemijskog fakulteta, Univerziteta Adam Mickievič, Umultowska 89^B, 61-614 Poznanj, Poljska

atoma u $M(III)$ -1,3-pdta kompleksima sa etil grupom i varijacija veličine kontra jona utiču na konformacione modalitete mostnih karboksilata, kao i na stepen hidratacije polimernih kompleksa.



Šema 1. 1,3-Propandiamin- N,N,N',N' -tetraacetatni jon (1,3-pdta) i 1,3-pentandiamin- N,N,N',N' -tetraacetatni jon (1,3-pndta).

- [1] (a) U. Rychlewska, D. D. Radanović, V. S. Jevtović, D. J. Radanović, *Polyhedron* 19 (2000) 1-5; (b) M. Hernandez-Padilla, E. China, S. Dominguez, A. Mederos, M. C. Munoz, F. Lloret, *Polyhedron* 19 (2000) 1175-1179; (c) D. J. Radanović, T. Ama, H. Kawaguchi, N. S. Drašković, D. M. Ristanović, S. Janićijević, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 701-706; (d) D. D. Radanović, U. Rychlewska, M. I. Đuran, N. S. Drašković, M. M. Vasojević, I. M. Hodžić, D. J. Radanović, *Polyhedron* 22 (2003) 2745-2753; (e) D. D. Radanović, U. Rychlewska, M. I. Đuran, B. Waržajtis, N. S. Drašković, D. M. Gurešić, *Polyhedron* 23 (2004) 2183-2192; (f) U. Rychlewska, D. M. Gurešić, B. Waržajtis, D. D. Radanović, M. I. Đuran, *Polyhedron* 24 (2005) 2009-2016; (g) U. Rychlewska, B. Waržajtis, D. Cvetić, D. D. Radanović, D. M. Gurešić, M. I. Đuran, *Polyhedron* 26 (2007) 1717-1724; (h) S. Belošević, M. M. Vasojević, M. S. Jeremić, A. Meetsma, Z. D. Matović, *J. Coord. Chem.* 66 (2013) 1730-1745.
- [2] N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Waržajtis, I. M. Stanojević, M. I. Đuran, *Polyhedron* 43 (2012) 185-193.
- [3] B. Waržajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, M. I. Đuran, *unpublished results*.
- [4] B. Waržajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, N. S. Radulović, M. I. Đuran, *Polyhedron* 67 (2014) 270-278.
- [5] U. Rychlewska, B. Waržajtis, M. I. Đuran, D. D. Radanović, M. Đ. Dimitrijević, S. Rajković, *Acta Crystallogr. Sect. C* 64 (2008) m217-m220.
- [6] R. Nagao, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1852-1856.
- [7] R. Herak, G. Srdanov, M. I. Đuran, D. J. Radanović, M. Bruvo, *Inorg. Chim. Acta* 83 (1984) 55-64.
- [8] J. C. Robles, Y. Matsuzaka, S. Inomata, M. Shimoi, W. Mori, H. Ogino, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 13-17.
- [9] K. Okamoto, K. Kanamori, J. Hidaka, *Acta Crystallogr. Sect. C* 46 (1990) 1640-1642.
- [10] R. Meier, J. Maigut, B. Kallies, N. Lehnert, F. Paulat, F. W. Heinemann, G. Zahn, M. P. Feth, H. Krautscheid, R. van Eldik, *Chem. Commun.* (2007) 3960-3962.
- [11] J. Wang, G. R. Gao, Zh. H. Zhang, X. D. Zhang, X. Zh. Liu, Y. M. Kong, Y. Li, *Russ. J. Coord. Chem.* 33 (2007) 258-264.
- [12] U. Rychlewska, B. Waržajtis, D. D. Radanović, N. S. Drašković, I. M. Stanojević, M. I. Đuran, *Polyhedron* 30 (2011) 983-989.
- [13] Mao-Long Chen, Yu-Hui Hou, Wen-Sheng Xia, Zhao-Hui Zhou, *J. Coord. Chem.* 66 (2013) 1906-1915.

METAL(II) AND METAL(III) COMPLEXES WITH DIAMINOPOLYCARBOXYLATE 1,3-PDTA-TYPE LIGANDS - A CRYSTALLOGRAPHIC PERSPECTIVE

D. D. Radanović²

Department of Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, P.O. Box 473, 11000 Belgrade 6, Serbia;

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

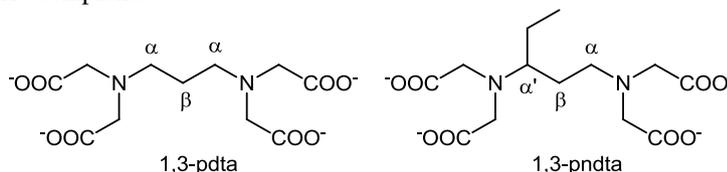
The versatile coordination abilities of the hexadentate 1,3-pdta-type ligands (Scheme 1), containing two tertiary amine nitrogens and four carboxylic groups, allow the formation of diverse types of structures ranging from discrete (or 0D) complexes [1-3] to 1D [1e, 3,4], 2D [3-5] and 3D [4, 6-13] polymeric species. The 1,3-pdta ligand functions as a hexadentate in octahedral and pentagonal-bipyramidal complexes of general formulas $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{II}(1,3\text{-pdta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ [1] and $[M^{II}(\text{H}_2\text{O})_6][M^{II}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ [1f, 1g], which form two isostructural series in crystals, and in $\{[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Ca}(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ [1e] complex of square-antiprismatic geometry. However, in $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_2\text{O}\}_n$ [12] and isostructural with it $\{[\text{Ba}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_2\text{O}\}_n$ complex [13], as well as, in another crystal form of the strontium complex ($[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_{3.5}]_n$ [13]) the bis-tridentate coordination mode of 1,3-pdta has been established. The change of coordination mode of the $M(\text{II})$ -1,3-pdta system from hexadentate to bis-tridentate is a consequence of relatively highly strained bonds about the chelating N atoms that appear in the hexadentate $M(\text{II})$ -1,3-pdta system with a large spherically symmetric metal ion of high coordination number.

The 1,3-pentanediamine- N,N,N',N' -tetraacetate ion (1,3-pndta) which is the structural analogue of 1,3-pdta, possesses a stereogenic center at one of the α -carbons, therefore, upon of its hexadentate coordination with metal ions four diastereoisomers: Δ - $[M(3R\text{-}1,3\text{-pndta})]^{n-}$, Δ - $[M(3S\text{-}1,3\text{-pndta})]^{n-}$, Λ - $[M(3R\text{-}1,3\text{-pndta})]^{n-}$ and Λ - $[M(3S\text{-}1,3\text{-pndta})]^{n-}$ can be expected theoretically. Two out of four diastereoisomers: Δ - $[M(3R\text{-}1,3\text{-pndta})]^{n-}$ and Λ - $[M(3S\text{-}1,3\text{-pndta})]^{n-}$ have been observed in the crystals of octahedral $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$ [2], $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$ [4] and $[\text{Co}(1,3\text{-pndta})]^-$ [3] complexes. These stereoisomers are those required to maintain an equatorial ethyl group on the central six-membered diamine chelate ring, whose conformation is λ *twist-boat* for the $\Delta(R)$ isomer and δ *twist-boat* for the $\Lambda(S)$ isomer, where the R and S labels designate the absolute configuration at the ethyl-substituted stereogenic center.

Structural variations modulated by ethyl substituent have been analyzed for $[\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]^{2-}$ [2], $[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$ [4] and $[\text{Co}(1,3\text{-pndta})]^-$ [3] complexes. The last two complexes have crystallized with different counter ions ($[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]^-$ with Na^+ , K^+ and Ca^{2+} and $[\text{Co}(1,3\text{-pndta})]^-$ with Li^+ , K^+ and Ca^{2+}) forming polymeric structures, except in the case of

²In collaboration with Dr. Beata Warzajtis and Prof. Urszula Rychlewska from the Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Umultowska 89^B, 61-614 Poznań, Poland

Li[Co(1,3-pndta)]·4H₂O [3]. The substitution of one of the diastereotopic hydrogens in M(III)-1,3-pdta complexes by an ethyl group and the variation of counter ion size affected the conformational modes of bridging carboxylates and the degree of hydration of the polymeric complexes.



Scheme 1. 1,3-Propanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ion (1,3-pdta) and 1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ion (1,3-pndta).

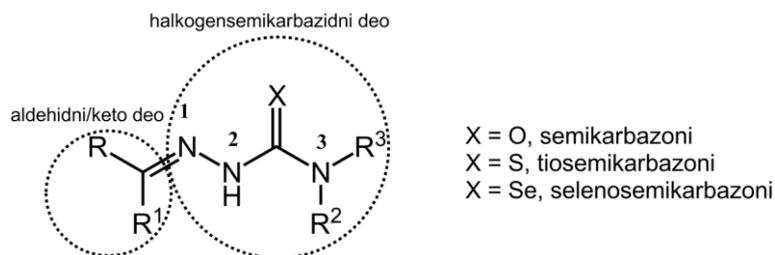
- [1] (a) U. Rychlewska, D. D. Radanović, V. S. Jevtović, D. J. Radanović, *Polyhedron* 19 (2000) 1-5; (b) M. Hernandez-Padilla, E. Chinae, S. Dominguez, A. Mederos, M. C. Munoz, F. Lloret, *Polyhedron* 19 (2000) 1175-1179; (c) D. J. Radanović, T. Ama, H. Kawaguchi, N. S. Drašković, D. M. Ristanović, S. Janićijević, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74 (2001) 701-706; (d) D. D. Radanović, U. Rychlewska, M. I. Đuran, N. S. Drašković, M. M. Vasojević, I. M. Hodžić, D. J. Radanović, *Polyhedron* 22 (2003) 2745-2753; (e) D. D. Radanović, U. Rychlewska, M. I. Đuran, B. Waržajtis, N. S. Drašković, D. M. Gurešić, *Polyhedron* 23 (2004) 2183-2192; (f) U. Rychlewska, D. M. Gurešić, B. Waržajtis, D. D. Radanović, M. I. Đuran, *Polyhedron* 24 (2005) 2009-2016; (g) U. Rychlewska, B. Waržajtis, D. Cvetić, D. D. Radanović, D. M. Gurešić, M. I. Đuran, *Polyhedron* 26 (2007) 1717-1724; (h) S. Belošević, M. M. Vasojević, M. S. Jeremić, A. Meetsma, Z. D. Matović, *J. Coord. Chem.* 66 (2013) 1730-1745.
- [2] N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Waržajtis, I. M. Stanojević, M. I. Đuran, *Polyhedron* 43 (2012) 185-193.
- [3] B. Waržajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, M. I. Đuran, *unpublished results*.
- [4] B. Waržajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, N. S. Radulović, M. I. Đuran, *Polyhedron* 67 (2014) 270-278.
- [5] U. Rychlewska, B. Waržajtis, M. I. Đuran, D. D. Radanović, M. Đ. Dimitrijević, S. Rajković, *Acta Crystallogr. Sect. C* 64 (2008) m217-m220.
- [6] R. Nagao, F. Marumo, Y. Saito, *Acta Crystallogr. Sect. B* 28 (1972) 1852-1856.
- [7] R. Herak, G. Srdanov, M. I. Đuran, D. J. Radanović, M. Bruvo, *Inorg. Chim. Acta* 83 (1984) 55-64.
- [8] J. C. Robles, Y. Matsuzaka, S. Inomata, M. Shimoi, W. Mori, H. Ogino, *Inorg. Chem.* 32 (1993) 13-17.
- [9] K. Okamoto, K. Kanamori, J. Hidaka, *Acta Crystallogr. Sect. C* 46 (1990) 1640-1642.
- [10] R. Meier, J. Maigut, B. Kallies, N. Lehnert, F. Paulat, F. W. Heinemann, G. Zahn, M. P. Feth, H. Krautscheid, R. van Eldik, *Chem. Commun.* (2007) 3960-3962.
- [11] J. Wang, G. R. Gao, Zh. H. Zhang, X. D. Zhang, X. Zh. Liu, Y. M. Kong, Y. Li, *Russ. J. Coord. Chem.* 33 (2007) 258-264.
- [12] U. Rychlewska, B. Waržajtis, D. D. Radanović, N. S. Drašković, I. M. Stanojević, M. I. Đuran, *Polyhedron* 30 (2011) 983-989.
- [13] Mao-Long Chen, Yu-Hui Hou, Wen-Sheng Xia, Zhao-Hui Zhou, *J. Coord. Chem.* 66 (2013) 1906-1915.

SELENOSEMIKARBAZONI I NJIHOVI KOMPLEKSI: OD STRUKTURE DO AKTIVNOSTI

Tamara Todorović

Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd
e-mail: tamarat@chem.bg.ac.rs

Halogensemikarbazoni (Shema 1) su Šifove baze dobijene reakcijom kondenzacije aldehida ili ketona i halogensemikarbazida. Sve tri vrste halogensemikarbazona su svestrani ligandi, budući da su primećeni brojni načini koordinacije u kompleksima sa prelaznim metalima i pojedinim metalima glavnih grupa. Ova klasa liganada se može koordinovati monodentatno ili bidentatno preko različitih donorskih atoma. Koordinacioni kapacitet halogensemikarbazona se može povećati ukoliko se u reakcijama sinteze koriste aldehidi ili ketoni koji sadrže dodatne funkcionalne grupe u položajima pogodnim za helaciju. Do sada je sintetisano na hiljade (tio)semikarbazona i njihovih kompleksa, od čega je nekoliko stotina okarakterisano primenom difrakcije X-zraka sa monokristala [1]. Međutim, broj sintetisanih selenosemikarbazona i njihovih kompleksa je znatno manji u poređenju sa O i S analogima. Mogući razlog za navedeno predstavlja nestabilnost ove vrste jedinjenja, koja se ogleda u precipitaciji elementalnog selena tokom reakcije sinteze kompleksa, modifikaciji polaznog liganda uz izdvajanje vodonik-selenida ili oksidaciji koja je praćena formiranjem diselenidnih mostova [2-4]. Biološki efekti (tio)semikarbazona i njihovih kompleksa privlače pažnju medicinskih hemičara tokom dugog niza godina, što se može pripisati širokom farmakološkom dejstvu koje uključuje antitumorsku, antimikrobnu, antimalarijsku i antioksidativnu aktivnost [5]. Međutim, rezultati nekoliko komparativnih ispitivanja su ukazali na to da je izosterna zamena ostalih halogena atomom selena rezultovala dobijanjem znatno aktivnijih jedinjenja [6, 7].



Shema 1. Opšta struktura halogensemikarbazona. R, R¹, R² i R³ = alkil ili aril grupe. Kod halogensemikarbazona izvedenih iz aldehida R = H, dok je kod N(3) nesupstituisanih halogensemikarbazona R² = R³ = H.

U radu će biti prezentovani i diskutovani rezultati proistekli iz sistematičnog proučavanja sinteze, strukture i biološke aktivnosti selenosemikarbazona i njihovih kompleksa, uz poseban osvrt na njihove strukturne karakteristike, utvrđene difrakcijom X-

zraka sa monokristala. Takođe će biti prodiskutovane strukture odgovarajućih kiseoničnih i sumpornih analoga i njihovih kompleksa.

- [1] F. H. Allen, *Acta Cryst.* B58 (2002) 380-388.
- [2] T. R. Todorović, A. Bacchi, G. Pelizzi, N. O. Juranić, D. M. Sladić, I. D. Brčeski, K. K. Anđelković, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 862-865.
- [3] S. Bjelogrić, T. Todorović, A. Bacchi, M. Zec, D. Sladić, T. Srdić-Rajić, D. Radanović, S. Radulović, G. Pelizzi, K. Anđelković, *J. Inorg. Biochem.* 104 (2010) 673-682.
- [4] N. R. Filipović, N. Đ. Polović, B. G. Rašković, S. T. Misirlić-Denčić, M. Dulović, M. D. Savić, M. P. Nikšić, D. M. Mitić, K. K. Anđelković, T. R. Todorović, *Monatsh. Chem.* 145 (2014) 1089-1099.
- [5] H. Beraldo, D. Gambino, *Mini Rev. Med. Chem.* 4 (2004) 31-39.
- [6] C. R. Kowol, R. Eichinger, M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, B. K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 1946-1957.
- [7] M. D. Revenko, V. I. Prisacari, A. V. Dizdari, E. F. Stratulat, I. D. Corja, L. M. Proca, *Pharm. Chem. J.* 45 (2011) 351-354.

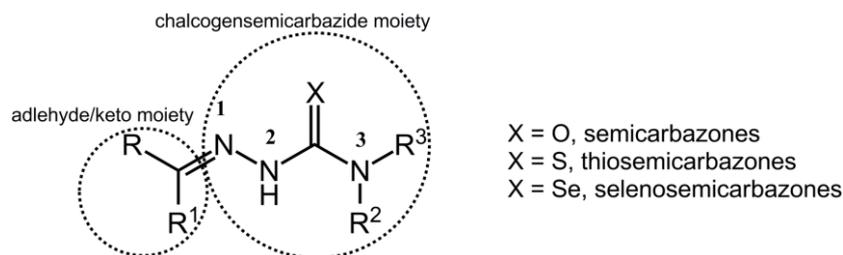
SELENOSEMICARBAZONES AND CORRESPONDING COMPLEXES: FROM STRUCTURE TO ACTIVITY

Tamara Todorović

University of Belgrade – Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia

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

Chalcogensemicarbazones (Scheme 1) are Schiff bases obtained by the condensation of an aldehyde, or a ketone with a chalcogensemicarbazide. All three types of chalcogensemicarbazones are versatile ligands as they exhibit various binding modes with transition and some main group metals. They can act as mono or bidentate ligands binding to metal ions via different donor atoms. The coordination capacity of chalcogensemicarbazones can be further increased, if aldehydes or ketones, which contain additional functional group(s) in position(s) suitable for chelation, are used for their preparation. Until now, thousands of semicarbazones and thiosemicarbazones, as well as their metal complexes were synthesized and hundreds of crystal structures of those compounds were published [1]. However, total number of selenosemicarbazones and their metal complexes is much smaller in comparison to the corresponding O and S analogues, possibly due to instability of this type of compounds which is reflected in the precipitation of elemental selenium during the complexation, modification of ligands with the evolution of hydrogen selenide or oxidation with the formation of diselenide bridges [2-4]. Biological effects of (thio)semicarbazones and their complexes have received considerable interest from medicinal chemists for many years. This is attributed to their wide pharmacological utility that includes antitumor, antimicrobial, antimalarial and antioxidant activity [5]. However, results of few comparative studies pointed out that isosteric replacement of other chalcogen atoms with selenium resulted in much more active compounds [6, 7].



Scheme 1. General structure of chalcogensemicarbazones. R, R¹, R² and R³ = alkyl or aryl groups. In chalcogensemicarbazones derived from aldehydes R = H, while in N(3) non-substituted chalcogensemicarbazones R² = R³ = H.

The results derived from systematic study of synthesis, structure and biological activity of selenosemicarbazones and their complexes will be presented and discussed, emphasizing structural features of this class of ligands and complexes obtained by a single

crystal X-ray analysis. Trends in bonding and structures of corresponding oxygen and sulfur ligands and their complexes will be also presented.

- [1] F. H. Allen, *Acta Cryst.* B58 (2002) 380-388.
- [2] T. R. Todorović, A. Bacchi, G. Pelizzi, N. O. Juranić, D. M. Sladić, I. D. Brčeski, K. K. Anđelković, *Inorg. Chem. Commun.* 9 (2006) 862-865.
- [3] S. Bjelogrić, T. Todorović, A. Bacchi, M. Zec, D. Sladić, T. Srdić-Rajić, D. Radanović, S. Radulović, G. Pelizzi, K. Anđelković, *J. Inorg. Biochem.* 104 (2010) 673-682.
- [4] N. R. Filipović, N. Đ. Polović, B. G. Rašković, S. T. Misirlić-Denčić, M. Dulović, M. D. Savić, M. P. Nikšić, D. M. Mitić, K. K. Anđelković, T. R. Todorović, *Monatsh. Chem.* 145 (2014) 1089-1099.
- [5] H. Beraldo, D. Gambino, *Mini Rev. Med. Chem.* 4 (2004) 31-39.
- [6] C. R. Kowol, R. Eichinger, M. A. Jakupec, M. Galanski, V. B. Arion, B. K. Keppler, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 1946-1957.
- [7] M. D. Revenko, V. I. Prisacari, A. V. Dizdari, E. F. Stratulat, I. D. Corja, L. M. Proca, *Pharm. Chem. J.* 45 (2011) 351-354.

САОПШТЕЊА
ORAL PRESENTATIONS

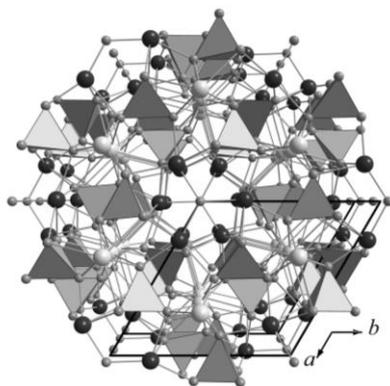
KRISTALOHEMIJA NEKIH SILIKATA RETKIH ZEMALJA SINTETISANIH METODOM KF FLUKSA

P. Dabić^a, P. Vulić^a, V. Kahlenberg^b, A. Kremenović^a

^aLaboratorija za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Dušina 7, 11000 Beograd, Srbija; ^bInstitut za mineralogiju i petrografiju, Univerzitet u Inzbruku, Innrain 52, A-6020 Inzbruk, Austrija
e-mail: predrag.dabic@rgf.bg.ac.rs

Monokristali silikata retkih zemalja (REE = Sm, Eu, Gd, Er, Yb) apatitskog tipa strukture [1] sintetisani su metodom KF fluksa postepenim hlađenjem iz rastopa u intervalu od 1200 do 600 °C. Iz podataka dobijenih metodom rendgenske difrakcije na monokristalu, sve strukture uspešno su utučnjene u prostornoj grupi $P6_3/m$ do vrednosti R_1 faktora manjih od 3 %. Opšta formula ispitivanih monokristala je $REE_{4,667}O[SiO_4]_3$ gde katjoni REE zauzimaju dva položaja. Jedan položaj (6h) je potpuno zauzet, dok drugi položaj (4f) ima 16,7 % vakancija da bi se održala elektroneutralnost strukture (Sl. 1). Tetraedri SiO_4 su izolovane Q^0 jedinice. Od četiri jedinstvena atoma kiseonika u asimetričnoj jedinici, tri atoma koordinišu silicijum, dok je četvrti atom smešten u središtu ditrigonalnog kanala.

Pregledom literature utvrđeno je da su u toku ovog istraživanja prvi put uspešno utučnjene kristalne strukture Er i Yb-analoga iz podataka dobijenih na monokristalu. Kristalne strukture Sm-, Eu-, i Gd-analoga su ranije objavljene [2, 3, 4], ali su u toku ovog rada postignuti bolji faktori pouzdanosti utučnjavanja apatitske faze sa Gd.



Slika 1. Položaji REE predstavljeni su većim sivim sferama, potpuno zauzet položaj tamno obojenim, a delimično zauzet položaj svetlo obojenim. Atomi kiseonika prikazani su malim sivim sferama.

Autori se zahvaljuju CEEPUS mreži (CIII-R0-0038-10-1415) i Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Vlade Republike Srbije III45007, III45015 i OI172035 za finansijsku podršku.

- [1] J. Felsche, J. Solid State Chem. 5 (1972) 266-275
- [2] I. Hartenbach, Th. Schleid, Z. Kristallogr. 220 (2005) 206-210
- [3] I. Hartenbach, Th. Schleid, Z. Kristallogr. Suppl. 24 (2006) 169
- [4] Yu.I.Smolin, Yu.F.Shepelev, Inorg. Mater. (USSR) 5 (1969) 1823-1825

CRYSTAL CHEMISTRY OF SOME KF FLUX GROWN REE-SILICATES

P. Dabić^a, P. Vulić^a, V. Kahlenberg^b, A. Kremenović^a

^aLaboratory of Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Dušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^bInstitute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria
e-mail: predrag.dabic@rgf.bg.ac.rs

Single crystals of the rare earth element silicates (REE = Sm, Eu, Gd, Er, Yb) with apatite-type structure [1] were synthesized using KF flux by slow cooling of the melt from 1200 to 600 °C. All the structures were successfully refined against single crystal X-ray diffraction data in space group $P6_3/m$ to R_1 values lower than 3 %. The general chemical formula is $\text{REE}_{4.667}\text{O}[\text{SiO}_4]_3$ where the REE-ions occupy two positions. One position (6*h*) is fully occupied while the other (4*f*) contains 16.7 % vacancies in order to preserve charge balance in the structure (Fig. 1). The tetrahedra (SiO_4) are isolated Q^0 units. Three of the four crystallographically independent oxygen atoms in the asymmetric unit coordinate silicon, whereas the fourth oxygen is situated in the center of the ditrigonal channels.

To the best of our knowledge, this is the first successful refinement of the crystal structure against single crystal X-ray diffraction data for the Er- and Yb-analogues. The crystal structures of Sm-, Eu-, and Gd-analogues have been already published [2, 3, 4], but far better refinements were achieved in this study for the Gd-containing apatite phase.

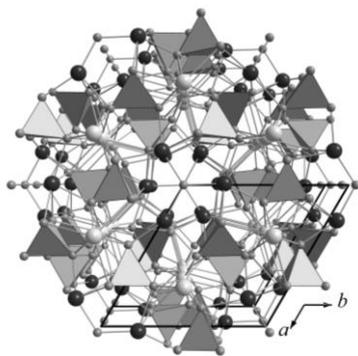


Figure 1. Larger darker gray spheres represent fully occupied, while lighter gray spheres represent partially occupied REE sites. Oxygen atoms are shown as smaller gray spheres.

This work was supported by the CEEPUS network (CIII-R0-0038-10-1415) and the Serbian Ministry of Education, Science and Technological Development under contracts Nos. III45007, III45015, and OI172035.

- [1] J. Felsche, J. Solid State Chem. 5 (1972) 266-275
- [2] I. Hartenbach, Th. Schleid, Z. Kristallogr. 220 (2005) 206-210
- [3] I. Hartenbach, Th. Schleid, Z. Kristallogr. Suppl. 24 (2006) 169
- [4] Yu.I. Smolin, Yu.F. Shepelev, Inorg. Mater. (USSR) 5 (1969) 1823-1825

GEOMETRIJA PROTIV ENERGIJE: TRIMERI BEZENA U KRISTALNIM STRUKTURAMA MALIH I MOLEKULA SREDNJE VELIČINE

Dušan P. Malenov^a, Goran V. Janjić^b, Snežana D. Zarić^{c,d}

^aInovacioni centar Hemijskog fakulteta, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija; ^bIHTM, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija; ^cHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija; ^dDepartment za hemiju, Teksas A&M univerzitet u Kataru, Poštanski fah 23874, Doha, Katar
e-mail: malenov@chem.bg.ac.rs

Interakcije između aromatičnih molekula su od velike važnosti u procesima hemijskog i biološkog prepoznavanja, kristal-inženjeringu i supramolekulskoj hemiji [1]. Model-sistem za proučavanje aromatičnih interakcija jeste dimer benzena, za koji su karakteristične dve gotovo izoenergetske geometrije, od kojih je jedna sa paralelnom (steking) interakcijom [2], a druga sa aromatičnom C-H/ π interakcijom [1].

U ovoj studiji proučavani su trimeri benzena u kristalnim strukturama iz Kembričke baze strukturnih podataka. Trimerom benzena smatran je svaki klaster koji se sastoji od tri molekula benzena u kome su bar dva rastojanja između centara benzena kraća od 6,0 Å. Na osnovu geometrijskih parametara izdvojenih kontakata, pronađeno je 15 tipova trimera benzena. Tri najzastupljenija trimera sadrže po dva benzen-benzen kontakta sa aromatičnim C-H/ π interakcijama, dok su udaljeni molekuli paralelni.

Optimizacijom trimera pronađenih u kristalnim strukturama pomoću DFT-D2 metoda utvrđeno je da su najzastupljeniji trimeri lokalni minimumi energije, sa energijama od -6,0 kcal/mol. Globalni minimum ima energiju od -9,0 kcal/mol i u njemu svi molekuli međusobno grade aromatične C-H/ π interakcije, sa krajnjom strukturom nalik na trougao. Međutim, trimeri niže energije su zastupljeniji u kristalnim strukturama zbog svojih geometrija, koje omogućavaju dalje agregiranje na isti način, što dovodi do stvaranja većih i stabilnijih supramolekulskih struktura.

[1] L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 4808-4842.

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

GEOMETRY VS. ENERGY: BENZENE TRIMERS IN CRYSTAL STRUCTURES OF SMALL AND MEDIUM-SIZED MOLECULES

Dušan P. Malenov^a, Goran V. Janjić^b, Snežana D. Zarić^{c, d}

^aInnovation center of the Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; ^bICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; ^cDepartment of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; ^dDepartment of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P. O. Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: malenov@chem.bg.ac.rs

Interactions between aromatic molecules are of great importance in chemical and biological recognition processes, crystal engineering and supramolecular chemistry [1]. Model system for studying aromatic interactions is benzene dimer, characteristic for its two nearly isoenergetic geometries, one with parallel (stacking) interaction [2], and the other with aromatic C-H/ π interaction [1].

In this work, benzene trimers in crystal structures from the Cambridge Structural Database were studied. Every cluster composed of three benzene molecules in which at least two distances between benzene centers are less than 6.0 Å was considered benzene trimer. Based on geometrical parameters of these trimers, a total of 15 types of benzene trimers were identified. The three most frequent trimers contain two benzene-benzene contacts with aromatic C-H/ π interactions, with distant molecules being mutually parallel.

By optimizing benzene trimers found in crystal structures with DFT-D2 methods, it was determined that the most frequent trimers are local minima of energy, with energies of -6.0 kcal/mol. Global minimum has the energy of -9.0 kcal/mol, with all molecules forming aromatic C-H/ π interactions, the final structure being of triangular shape. However, the trimers of lower energy are more frequent in crystal structures due to their geometries, which enable further aggregation in a similar fashion, leading to the formation of larger and more stable supramolecular structures.

[1] L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 4808-4842.

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

KRISTALNA STRUKTURA NOVOG HETERONUKLEARNOG POLIMERA $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2]_n$

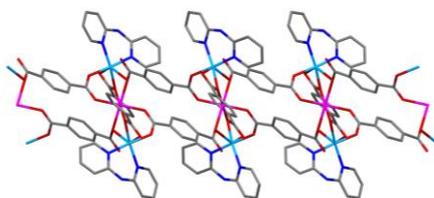
L. Radovanović^a, J. Rogan^b, D. Poleti^b

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

U proteklih nekoliko godina intenzivno se ispituje ideja o heterometalnim koordinacionim jedinjenjima, zbog mogućnosti da se uvođenjem različitih prelaznih metala poboljšaju katalitička, magnetna, fotoluminiscentna i druga svojstva materijala [1]. Kao doprinos tome, predstavljamo sintezu i kristalnu strukturu heteronuklearnog kompleksa sa jonima Cu^{2+} i Mn^{2+} , anjonom 1,4-benzendikarboksilne kiseline (tereftalne kiseline, H_2tpht) i 2,2'-dipiridilaminom (dipya) kao terminalnim ligandom.

Polimerni kompleks $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_3]_n$ dobijen je hidrotermalnom metodom u čeličnom autoklavu sa teflonskom oblogom (zagrevanje na 160 °C tokom 4 dana i hlađenje do sobne temperature tokom 8 h). Multidentatni načini koordinacije tpht liganada, prikazani na shemi, veoma su složeni: tpht1 je koordiniran kao bis-helat i bis-monomost, dok je tpht2 kombinovani, bidentatni i monomostovni ligand, a oba liganda zajedno učestvuju u formiranju polimernih slojeva paralelnih sa *bc*-ravnini. Geometrija oko oba atoma, i Mn^{2+} i Cu^{2+} , može se opisati kao oktaedarska, s tim da je oktaedar oko Cu^{2+} značajno deformisan. Slojevi su stabilizovani nekovalentnim C–H \cdots π interakcijama (H \cdots Cg rastojanje iznosi 2,834 Å) između H-atoma sa prstena jednog dipya liganada i susednog aromatičnog prstena u sloju. Intermolekulskim vodoničnim vezama, uspostavljenim između aminske H-atoma i nekoordiniranog O-atoma koji pripada tpht2, slojevi su povezani u 3D strukturu.

Osnovni kristalografski podaci kompleksa jesu: $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{MnN}_6\text{O}_{12}$, $M_r = 1016,78$, rombični sistem, prostorna grupa *Pbca*, $a = 10,901(2)$, $b = 16,032(3)$, $c = 23,843(5)$ Å, $V = 4167(1)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 2060$, $\rho_x = 1,621$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1,384$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (303 parametra) dalo je $R_1 = 0,0305$, $wR_2 = 0,0702$, $S = 1,048$ za sve podatke, i $R_1 = 0,0269$ za 3729 refleksija sa $I \geq 2\sigma(I)$.



Slika. Projekcija polimernog sloja na *bc*-ravan

[1] O. Kozachuk, K. Khaletskaya, M. Halbherr, A. Bétard, M. Meilikhov, R. W. Seidel, B. Jee, A. Pöpl, R. A. Fisher, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 1688-1695

CRYSTAL STRUCTURE OF HETERONUCLEAR COORDINATION POLYMER $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2]_n$

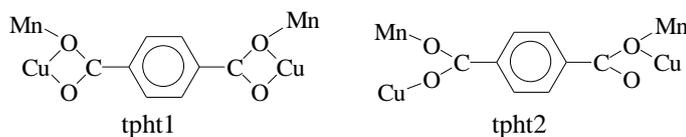
L. Radovanović^a, J. Rogan^b, D. Poleti^b

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

In the past several years, the concept of heterometallic coordination compounds has been increasingly investigated due to opportunity to incorporate different transition metal centers in supramolecular materials to enhance their catalytic, magnetic, photoluminescent and other properties [1]. In this contribution, we present the synthesis and crystal structure of a heteronuclear complex containing Cu^{2+} and Mn^{2+} ions with anion of 1,4-benzenedicarboxylic acid (terephthalic acid, H_2tpht) and terminal 2,2'-dipyridylamine (dipya) ligand.

The polymeric $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_3]_n$ complex has been prepared by the hydrothermal method in a Teflon-lined steel autoclave (at 160 °C for 4 days and cooled to room temperature for 8 h). The multidentate coordination modes of tphts, presented in Scheme, are very complex: tpht1 is coordinated as bis-chelate and bis-monobridge, while tpht2 is combined, bidentate and monobridge ligand, making together polymeric layers parallel to the *bc*-plane. The geometry around both Mn^{2+} and Cu^{2+} can be described as octahedral, wherein the Cu^{2+} octahedron is highly deformed. The layers are stacked by non-covalent C–H \cdots π interactions (H \cdots Cg distance is 2.834 Å) formed between H atom from one pyridyl ring of dipya and adjacent ring in the layer. By intermolecular hydrogen bonds between amine H atom from dipya and non-coordinated O atom from tpht2, the layers are connected into the 3D structure.

The main crystallographic data for the titled complex are: $\text{C}_{44}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{MnN}_6\text{O}_{12}$, $M_r = 1016.78$, orthorhombic, space group *Pbca*, $a = 10.901(2)$, $b = 16.032(3)$, $c = 23.843(5)$ Å, $V = 4167(1)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 2060$, $\rho_x = 1.621$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1.384$ mm⁻¹. The refinement on F^2 (303 parameters) yielded $R_1 = 0.0305$, $wR_2 = 0.0702$, $S = 1.048$ for all data, and $R_1 = 0.0269$ for 3729 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$.



Scheme. The coordination modes of tpht anions in $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_3]_n$

[1] O. Kozachuk, K. Khaletskaya, M. Halbherr, A. Bétard, M. Meilikhov, R. W. Seidel, B. Jee, A. Pöpl, R. A. Fisher, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 1688-1695.

CoMn₂O₄ – NOVI NAPREDNI ANODNI MATERIJAL U LI-IONSKIM BATERIJAMA

J. Popović^a, A. Đurišić^b, M. Bijelić^c, I. Đerđ^a, Z. Popović^d, S. Brkić^a, Ž. Skoko^c

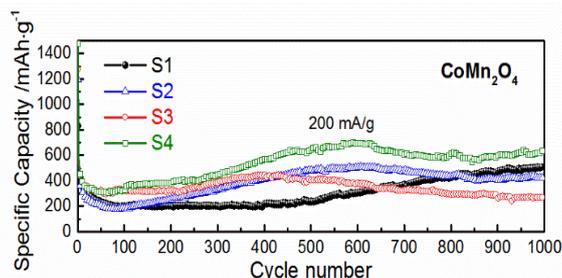
^aZavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, 10000, Hrvatska;

^bPhysics Department, University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong; ^cFizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička c. 32, Zagreb, 10000, Hrvatska; ^dKemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička c. 32, Zagreb, 10000, Hrvatska.

Email: jpopovic@irb.hr

Punjive litij-ionske baterije (LIB) imaju širok raspon primjene u različitim područjima različitih tehnologija, počevši s telekomunikacijskim sve do medicine i aeronautike. LIB danas se koriste u prijenosnim računalima, tabletima, e-knjigama, pametnim telefonima i digitalnim kamerama, no LIB također imaju veliki potencijal za primjenu u električnim vozilima, hibridnim vozilima, kao i u uređajima za pohranu energije i napajanje [1]. Performanse LIB ponajviše ovise o kemijskim sastavu te strukturnim i mikrostrukturnim karakteristikama anode i katode.

CoMn₂O₄ nanomaterijal priređen je niskotemperaturnom metodom, taloženjem iz metalnih acetata i NaOH. Strukturne promjene, inducirane različitim temperaturama žarenja, opsežno su analizirane pomoću difrakcije u polikristalnom uzorku (XRPD) i Ramanovom spektroskopijom. S porastom temperature žarenja kristalna rešetka CoMn₂O₄ značajno se mijenja; AO₄ tetraedri se povećavaju zbog toplinski inducirane zamjene manjih Co²⁺ kationa s većim Mn²⁺ na A-mjestu spinelne strukture, dok se BO₆ oktaedri smanjuju uslijed ugradnje manjih CO³⁺ metalnih kationa na račun iseljenih Mn kationa. Veličine čestica CoMn₂O₄ jednostavno se mogu dizajnirati primjenom različitih temperature termičkog tretmana; veličina čestica povećava s povećanjem temperature.



Provedena elektrokemijska mjerenja pokazala su, protivno uvriježenoj pretpostavci kako nano-strukturiranje anodnog materijala poboljšava učinkovitost baterije, da uzorci s najvećim veličinama čestica imaju izvrsne performanse uz zadržavanje kapaciteta 104 % nakon 1000 ciklusa (u odnosu na 2. ciklusu).

[1] A. R. Armstrong, C. Lyness, P. M. Panchmatia, M. S. Islam, P. G. Bruce, Nature Mater. 10 (2011) 223.

HIGH PERFORMANCE OF CoMn_2O_4 AS AN ADVANCED ANODE MATERIAL IN LITHIUM ION BATTERY

J. Popović^a, A. Đurišić^b, M. Bijelić^c, I. Đerđ^a, Z. Popović^d, S. Brkić^a, Ž. Skoko^c

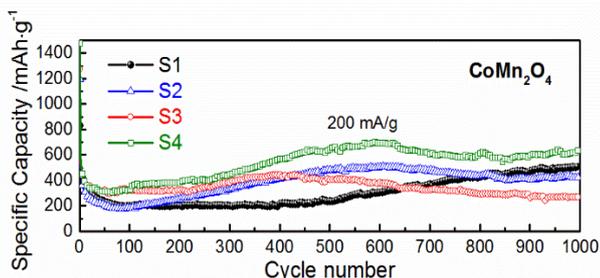
^aZavod za fiziku materijala, Institut Ruđer Bošković, Bijenička c. 54, Zagreb, 10000, Hrvatska;

^bPhysics Department, University of Hong Kong, Pokfulam Road, Hong Kong; ^cFizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička c. 32, Zagreb, 10000, Hrvatska; ^dKemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Bijenička c. 32, Zagreb, 10000, Hrvatska.

Email: jpopovic@irb.hr

Rechargeable lithium-ion batteries (LIBs) have wide scope of application in a various fields of different technologies, starting with telecommunication and entertainment industry all the way to the medicine, aeronautics. LIBs are nowadays used in notebook computers, tablets, E-books, smart phones and digital cameras, pacemakers but LiBs also possess a great potential for utilization in high power applications such as light electric vehicles, electric vehicles and hybrids as well as energy power storage.^[1] The performance of LIBs is greatly determined by the chemical composition, structural characteristics and microstructural features of both anode and cathode materials CoMn_2O_4 nanomaterials are prepared by low temperature precipitation route employing metal acetates and NaOH. Structural changes, induced by different annealing temperatures, are comprehensively analyzed by X-ray powder diffraction and Raman spectroscopy.

With rising annealing temperature the crystal lattice of CoMn_2O_4 undergoes changes; AO_4 tetrahedra expand due to thermally induced substitution of Co^{2+} by larger Mn^{2+} metal ions on the A-site of spinel structure, while in contrast, BO_6 octahedra decrease since the B-site becomes partially occupied by smaller Co^{3+} metal ions on account of the migrated Mn ions. CoMn_2O_4 particle sizes are easily fine-tuned by applying different annealing temperatures; the particle size increases with increasing annealing temperature. During the battery operation, pulverization and the reduction of particle sizes occurs regardless of the starting size of the particle, but the degree of division of the particles during the operation is dependent on the starting particle properties.



Thus, contrary to the common assumption that nano-structuring of anode material improves the battery performance, the samples with the largest particle size exhibit excellent performance with capacity retention of 104% after 1000 cycles (compared to the 2nd cycle).

[1] A. R. Armstrong, C. Lyness, P. M. Panchmatia, M. S. Islam, P. G. Bruce, Nature Mater. 10 (2011) 223.

POBOLJŠANA FOTOKATALITIČKA AKTIVNOST SREBROM MODIFIKOVANIH ZnO NANOPRAHOVA DOBIJENIH SOLVOTERMALNIM POSTUPKOM

B. Simović^a, D. Poleti^b, A. Dapčević^b, G. Branković^a, A. Matković^c, A. Golubović^c

^aInstitut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu, Kneza Višeslava 1, 11030 Beograd, Srbija; ^bOdsek za opštu i neorgansku hemiju, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija; ^cInstitut za fiziku, Univerzitet u Beogradu, Pregrevica 118, 11080 Beograd, Srbija
e-mail: bojanasimovic@imsi.bg.ac.rs

Cink-oksidi su poznati fotokatalizatori koji se uglavnom koriste za razgradnju organskih zagađujućih supstanci u vodi uz pomoć veštačke ili sunčeve svetlosti. Zbog svoje dobre fotoaktivnosti, biološke i hemijske stabilnosti, široke zabranjenosti zone i ekonomičnosti ZnO spada u jedan od najčešće korišćenih materijala [1]. Njegova fotokatalitička svojstva zavise od specifične površine, dostupnosti aktivnih mesta, veličine pora, broja i prirode blokiranih mesta, kao i od karakteristika procesa adsorpcije/desorpcije. S druge strane, modifikovanje poluprovodnog fotokatalizatora plemenitim metalima može povećati fotokatalitičku aktivnost.

Zn(CH₃COO)₂·2H₂O sa različitim sadržajem AgNO₃ (0; 0,75; 1,5; 3 i 6 mol. %) tretiran je solvotermalnim postupkom u prisustvu površinski aktivne materije polivinil pirolidona. Dobijeni uzorci ispirani su destilovanom vodom, centrifugirani i sušeni na 105 °C tokom 3 h. Uzorci su okarakterisani rendgenskom difrakcijom, „field emission“ skenirajućom elektronskom mikroskopijom (FESEM) i transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM). Fotokatalitička aktivnost dobijenih nanokristalnih prahova ispitana je na tekstilnoj azo-boji Reactive Orange 16 (RO16) i upoređena je sa kupovnim ZnO (srednja veličina čestica: 20 nm).

Rezultati su pokazali da se uzorci modifikovani sa Ag sastoje od ZnO nanokristala sa heksagonalnom vircitnom strukturom i metalnog Ag sa pljosno centriranom teseralnom strukturom. Nije uočeno značajnije pomeranje difrakcionih pikova ZnO, a samim tim ni promena parametara jedinične ćelije, što znači da nije nastao čvrsti rastvor Zn_{1-x}Ag_xO₁. Srednja veličina kristalita kod svih uzoraka bila je oko 20 nm, što je određeno rendgenskom difrakcijom na nanokristalnim uzorcima pomoću Vilijamson-Holove metode i potvrđeno TEM-om. FESEM je ukazao na uniformnost veličine i na približno sferni oblik nanočestica. Nanozrna Ag nalaze se na površini nanočestica ZnO.

Svi sintetisani uzorci imaju veću adsorpcionu moć i fotokatalitičku aktivnost u odnosu na kupovni ZnO. Takođe, prahovi ZnO modifikovani sa Ag efikasniji su nego nemođifikovan ZnO. Uzorci sa 1,5 i 0,75 mol. % Ag pokazuju najbolju fotokatalitičku aktivnost, a razlog je fina raspodela nanozrna Ag na nanočesticama ZnO, što se može uočiti na FESEM-u za ova dva uzorka.

[1] B. Simović, A. Golubović, I. Veljković, D. Poleti, J. Zdravković, D. Mijin, A. Bjelajac, J. Serb. Chem. Soc. 79 (2014) 1433-1443.

ENHANCED PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF Ag MODIFIED ZnO NANOPOWDERS PREPARED BY THE SOLVOTHERMAL METHOD

B. Simović^a, D. Poletić^b, A. Dapčević^b, G. Branković^a, A. Matković^c, A. Golubović^c

^a*Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Kneza Višeslava 1, 11030 Belgrade, Serbia;* ^b*Department of General and Inorganic Chemistry, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia;* ^c*Institute of Physics, University of Belgrade, Pregrevica 118, 11080 Belgrade, Serbia*
e-mail: bojanasimovic@imsi.bg.ac.rs

Zinc oxide is a well-known photocatalyst mainly used to degrade organic water pollutants using artificial or sunlight. It is one of the most widely used material because of its good photoactivity, biological and chemical stability, wide band gap and low cost [1]. Its photocatalytic properties depend on surface area, availability of active sites, pore sizes, number and nature of trapped sites, as well as on adsorption/desorption characteristics. On the other hand, the modification of semiconductor photocatalysts by noble metals can enhance their photocatalytic activity.

The $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with different AgNO_3 content (0, 0.75, 1.5, 3 and 6 mole%) was solvothermally treated in the presence of poly(vinyl pyrrolidone) as surfactant. The obtained samples were rinsed out with distilled water, centrifuged and dried at 105 °C for 3h. The specimens were characterized by XRD, FESEM and TEM techniques. The photocatalytic activity of the nanocrystalline powders was tested on the Reactive Orange 16 (RO16) textile azo dye and compared to the commercial ZnO (the average particle size: 20 nm).

The results showed that Ag modified samples consist of ZnO nanocrystals with hexagonal wurtzite structure and metallic Ag with face-centered-cubic structure. There is no remarkable shift of diffraction peaks of the ZnO, meaning that $\text{Zn}_{1-x}\text{Ag}_x\text{O}$ solid solution is not formed and hence the change of unit cell parameters of ZnO nanocrystals is negligible. The average crystallite size of all samples was about 20 nm, as determined by XRD analysis from Williamson-Hall plots, and confirmed by TEM. The FESEM revealed the uniformity in size and approximately spherical shape of the nanoparticles. Ag nanograins were located on the surface of ZnO nanoparticles.

It was shown that all synthesized samples have a higher adsorption power and photocatalytic activity than the commercial ZnO. Also, Ag modified ZnO powders are more efficient than the unmodified one. The samples containing 1.5 and 0.75 mole% of Ag respectively, demonstrate the best photocatalytic activity. According to FESEM, this is due to the well distributed Ag nanograins over ZnO nanoparticles in the case of these two samples.

[1] B. Simović, A. Golubović, I. Veljković, D. Poletić, J. Zdravković, D. Mijin, A. Bjelajac, J. Serb. Chem. Soc. 79 (2014) 1433-1443.

$M1^{1+,2+}-M2^{2+,3+}$ -(H)-АРСЕНИТИ: ТРЕНУТНИ СТАТУС И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА $Na_4Cd_7(AsO_3)_6$

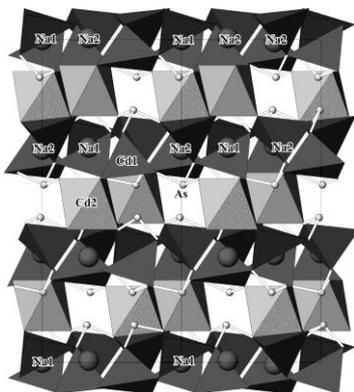
Тамара Ђорђевић

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

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

Оксо-соли арсена и кисеоника деле се на арсенате, где је арсен петовалентан и арсените, где је арсен тровалентан. Код арсената, $As(V)$ је окружен са четири атома кисеоника и формира AsO_4^{3-} тетраедре. Код арсенита, због ns^2 конфигурације арсена, $As(III)$ формира тетраедарске $\psi-AsO_3^{3-}$ групе. Координациони полиедар око $As(III)$ је тригонална пирамида са атомом арсена на врху, и са атомима кисеоника у бази пирамиде (средња растојања $As-O$ су $1,785 \text{ \AA}$). Преко заједничких атома кисеоника пирамиде AsO_3 могу бити везане у различите групе, ланце, прстенове или молекуле, а могу остати и изоловане.

$M1-M2$ -(H)-арсенити ($M1 = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$; $M2 = Mg^{2+}, Mn^{2+,3+}, Fe^{2+,3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$) до сада броје само једну супстанцу $Pb_3Mn(AsO_3)_2(AsO_2OH)$ [1].



Кристална структура хидротермално синтетисаног $Na_4Cd_7(AsO_3)_6$ (челични аутоклав са тефлонским судом, аутогени притисак, $T_{max} = 493 \text{ K}$, 7 дана) решена је методом рендгенске дифракције на монокристалу (293 K , $MoK\alpha$ рендгенско зрачење, $2\theta_{max} = 80^\circ$). $Na_4Cd_7(AsO_3)_6$ кристалише ромбоедарски и представља нови тип структуре (просторна група $R3$, $a = 9,5229(13)$, $c = 19,258(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1512,5(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 3$). У кристаној структури $Na_4Cd_7(AsO_3)_6$, атоми арсена граде изоловане AsO_3 -пирамиде. Два кристалографски независна, мешовита положаја Cd/Na , показују тетраедарску и октаедарску координацију. Иако су пирамиде AsO_3 , полиедри $(Cd,Na)O_x$ и антипризме NaO_6 повезани у тродимензионалну мрежу, структура $Na_4Cd_7(AsO_3)_6$ може да се опише и као псеудо-слојевита. У слојевима, који секу осу c на $z = 0, 1/3, 2/3$, атоми натријума смештени су у хексагоналним каналима формираним наизменичним везивањем тетраедара $(Cd,Na)_4$ и пирамида AsO_3 (сл. 1). Ови псеудо-слојеви међусобно су повезани октаедарима $(Cd,Na)O_6$ (сл. 2).

Слика. 2. Структура посматрана дуж правца $[1100]$.

Иако су пирамиде AsO_3 , полиедри $(Cd,Na)O_x$ и антипризме NaO_6 повезани у тродимензионалну мрежу, структура $Na_4Cd_7(AsO_3)_6$ може да се опише и као псеудо-слојевита. У слојевима, који секу осу c на $z = 0, 1/3, 2/3$, атоми натријума смештени су у хексагоналним каналима формираним наизменичним везивањем тетраедара $(Cd,Na)_4$ и пирамида AsO_3 (сл. 1). Ови псеудо-слојеви међусобно су повезани октаедарима $(Cd,Na)O_6$ (сл. 2).

Аутор се захваљује Аустријском фонду за науку (пројекат V203-N19).

[1] F. Pertlik, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 25 (1978) 95-105.

$M1^{1+,2+}-M2^{2+,3+}$ -(H)-ARSENITES: PRESENT STATUS AND THE CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Na}_4\text{Cd}_7(\text{AsO}_3)_6$

Tamara Đorđević

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

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

The oxo-compounds of arsenic can be divided into two classes according to their different oxidation states III and V. While most of the pentavalent compounds show AsO_4^{3-} tetrahedral units, the trivalent ones usually contain ψ -tetrahedral AsO_3^{3-} groups because of the ns^2 -configuration of arsenic. In arsenites, the coordination polyhedron around arsenic can be described as a trigonal pyramid with the arsenic atoms at the apex and three oxygen atoms forming the base (average As–O distance is 1.785 Å). The AsO_3 -pyramids show further tendency to link *via* oxygen atoms resulting in diverse groups, chains, rings, layers or molecules, but also can occur isolated, only linked over the cation polyhedra.

The $M1$ – $M2$ –(H)-arsenites ($M1 = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$; $M2 = \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+,3+}, \text{Fe}^{2+,3+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) are practically unknown including only one compound, $\text{Pb}_3\text{Mn}(\text{AsO}_3)_2(\text{AsO}_2\text{OH})$ [1].

The crystal structure of hydrothermally synthesized $\text{Na}_4\text{Cd}_7(\text{AsO}_3)_6$ (Teflon-lined steel autoclaves, autogeneous pressure, $T_{\text{max}} = 493$ K, 7 days) was solved from the single-crystal X-ray diffraction data (293 K, $\text{MoK}\alpha$ -radiation wavelength, $2\theta_{\text{max}} = 80^\circ$). Its trigonal crystal

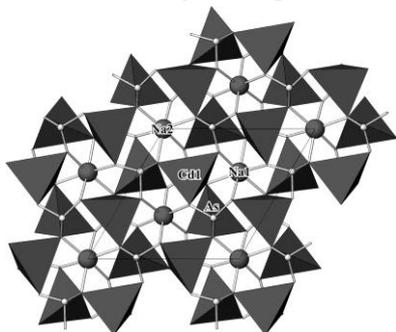


Figure 1. Pseudo-layers viewed along the c -axis.

structure (space group $R\bar{3}$, $a = 9.5229(13)$, $c = 19.258(4)$ Å, $\gamma = 120^\circ$, $V = 1512.5(5)$ Å³, $Z = 3$) represents a new structure type. The As-atoms are arranged in the monomeric $(\text{AsO}_3)^{3-}$ units. The surroundings of the two crystallographically unique sodium atoms show trigonal antiprismatic coordination, and two mixed Cd/Na sites are remarkably unequal showing tetrahedral and octahedral coordinations.

Despite the three-dimensional connection of the AsO_3 pyramids, $(\text{Cd,Na})\text{O}_x$ polyhedra and NaO_6 antiprisms, a layer-like arrangement of the Na atoms positioned in the

hexagonal channels formed by CdO_4 deformed tetrahedra and AsO_3 pyramids (Fig. 1) in $z = 0, 1/3, 2/3$ (Fig. 2) is to be mentioned. These pseudo-layers are interconnected to the 3D-network by $(\text{Cd,Na})\text{O}_6$ octahedra (Fig. 2).

The financial support by the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant V203-N19) is gratefully acknowledged.

[1] F. Pertlik, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 25 (1978) 95-105.

ПОСТЕРСКА СЕКЦИЈА
POSTER PRESENTATION

ЕЛЕКТРОСТАТИЧКИ ПОТЕНЦИЈАЛИ И КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ: СЛУЧАЈ СН/О ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ КООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА ВОДЕ И АРОМАТИЧНИХ СН ДОНОРА

Д. Ж. Вељковић^а, В. Б. Медаковић^а, С. Д. Зарић^{а,б}

^аХемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија;

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

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

СН/О интеракције су од великог значаја у многим хемијским и биохемијским системима, посебно у биомолекулима, у стабиловању структура протеина и интеракцијама са лигандима [1,2]. Ове интеракције играју и значајну улогу у кристалном инжењерингу и препознавању у системима домаћин-гост. Проучавање геометрије СН/О интеракција између ароматичних СН донора и различитих кисеоничних акцептора показало је да геометрија СН/О интеракција зависи од врсте атома или групе у *o*-положају у односу на интерагујућу СН групу [3,4].

У овом раду проучаване су СН/О интеракције између ароматичних СН донора и координованог молекула воде коришћењем *ab initio* прорачуна и анализом података из Кембричке банке кристалографских података. Претражене су кристалне структуре које садрже С₆-Н ароматичну групу и кисеоников атом из координованог молекула воде. Да би се процениле енергије СН/О интеракција, примењени су *ab initio* прорачуни високог нивоа на модел системима. Такође су израчунате и анализиране мапе електростатичког потенцијала за модел системе.

Анализа СН/О интеракција у кристалним структурама указује да С-Н донори не показују јасну тежњу ка грађењу линеарних контаката и да та тежња зависи од типа атома или групе у *o*-положају у односу на интерагујућу СН групу. Резултати *ab initio* прорачуна као и резултати анализе електростатичких потенцијала показују да су енергије интеракције између координованог молекула воде и ароматичних СН донора јаче у односу на енергије СН/О интеракција са некоординованим молекулом воде и да оне зависе од врсте лиганда који се налази у транс-положају у односу на интерагујући молекул воде.

Ови резултати могу бити од великог значаја за проучавање биомолекула који садрже ароматичне групе и металне јоне.

[1] R. K. Castellano, *Curr. Org. Chem.* 8 (2004) 845-865

[2] D. Ž. Veljković, V. B. Medaković, J. M. Andrić, S. D. Zarić, *CrystEngComm* 16 (2014) 10089-10096

[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

ELECTROSTATIC POTENTIAL AND CRYSTAL STRUCTURES: CASE OF CH/O INTERACTIONS BETWEEN COORDINATING WATER MOLECULE AND AROMATIC CH DONOR

D. Ž. Veljković^a, V. B. Medaković^a, S. D. Zarić^{a,b}

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

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

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

CH/O interactions are very important in many chemical and biochemical systems, especially in biomolecules, in stabilizing structures of proteins and in interactions with the ligands [1,2]. These interactions also play important role in crystal engineering and in recognition of host-guest systems. Study of the CH/O interactions between aromatic CH groups and various oxygen acceptors showed that the geometry of CH/O interactions depend on the type of the atom or group in *o*-position to the interacting CH group [3,4].

In this paper, CH/O interactions between aromatic CH donor and coordinating water molecule were studied by *ab initio* calculations and by analyzing data in the Cambridge Structural Database (CSD). Crystal structures involving C₆-H aromatic groups and oxygen atoms from coordinating water molecule were screened for intermolecular contacts. To estimate the interaction energies of CH/O interactions, high level *ab initio* calculations were performed. Electrostatic potential maps for model systems were also calculated and analyzed.

The analysis of the CH/O interactions in crystal structures indicate that aromatic CH donors do not show strong preference for linear contacts and that the preference depend on the type of the atom or group in *o*-position to the interacting C-H group. Results of *ab initio* calculations and results of analysis of electrostatic potentials showed that interaction energies between coordinating water molecule and aromatic C-H donors are stronger than interaction energies of CH/O interactions with non-coordinating water molecule and that they depend on ligand in *trans*- position to the interacting water molecule.

These results can be very important for biomolecules containing aromatic groups and metal ions.

[1] R. K. Castellano, *Curr. Org. Chem.* 8 (2004) 845-865

[2] D. Ž. Veljković, V. B. Medaković, J. M. Andrić, S. D. Zarić, *CrystEngComm* 16 (2014) 10089-10096

[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

ЗАВИСНОСТ БРЗИНА РАСТА МАЛИХ КРИСТАЛА НАТРИЈУМ-ХЛОРАТА ОД РЕЛАТИВНОГ ПРЕСИЋЕЊА РАСТВОРА

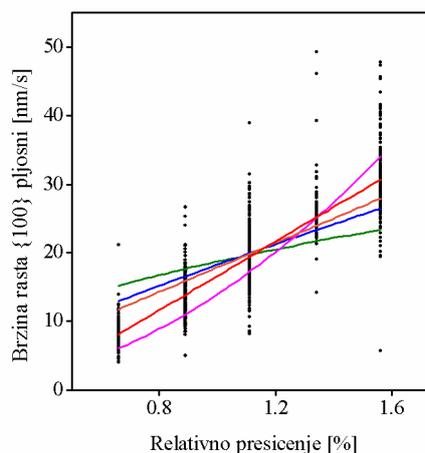
Б. Радиша^а, Б. Мисаиловић^а, А. Жекић^а, М. Митровић^а

^аУниверзитет у Београду - Физички факултет, Студентски трг 12, 11000 Београд, Србија

e-mail: biljana.radisa@ff.bg.ac.rs

Зависност брзине раста кристала од релативног пресићења раствора предмет је многих експерименталних и теоријских истраживања. Предложени су многи модели који описују ову зависност [1]. Једначине којима се описује зависност брзине раста кристала, R , од релативног пресићења раствора, σ , могу бити исказане у следећем облику: $R = C\sigma^n$, где C и n представљају константе које зависе од параметара раста.

Циљ реализованих експеримената био је проучавање корелације између брзине раста пљосни {100} малих кристала натријум-хлората и релативног пресићења раствора. Температуре засићења раствора, T_s , биле су у опсегу 29,5 – 31,5 °C, мењане у корацима од 0,5 °C, температура раста износила је $T = (28,0 \pm 0,1)$ °C, а одговарајућа пресићења водених раствора, σ , износила су: 0,66; 0,89; 1,11; 1,34 и 1,56 %, по реду. Зависност брзине раста пљосни {100} кристала натријум-хлората од пресићења раствора, приказана је на слици.



На основу χ^2 -теста одређена је ваљаност описивања ове зависности једначином $R = C\sigma^n$, за $n = 1; 1/2; 5/6; 2$, по реду, као и једначином $R = A + C\sigma^n$, где A и C представљају константе које зависе од параметара раста, а $n = 1$. Вредности χ^2 су 22; 43; 27; 22 и 13, по реду. Резултати показују да једначина $R = A + C\sigma^n$ најбоље описује проучавану зависност. Ипак, ниједан модел раста кристала не предвиђа постојање одсечка на ординати. Добијени резултати могу да укажу на могуће механизме раста кристала у одређеној области пресићења.

[1] K. Sangwal, Prog. Crystal Growth and Charact. 36 (3) (1998) 163-248.

DEPENDENCE OF SMALL SODIUM CHLORATE CRYSTALS GROWTH RATES ON RELATIVE SUPERSATURATION OF THE SOLUTION

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

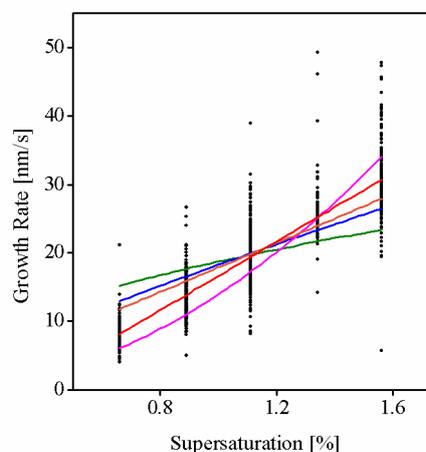
^aUniversity of Belgrade – Faculty of Physics, Studentski trg 12, 11000, Belgrade, Serbia

e-mail: biljana.radisa@ff.bg.ac.rs

The dependence of the crystal growth rate on relative supersaturation of the solution has been the object of experimental and theoretical studies for a long time. Some model equations, which describe this dependence, were proposed, and according to different models, the growth rate dependence, R , on relative solution supersaturation, σ , are expressed by different equations [1]. These equations can be expressed in the following form: $R = C\sigma^n$, where C and n are constants depend on the growth model parameters.

The object of all experiments was to investigate the correlation between the {100} face growth rates of small sodium chlorate crystals and the relative solution supersaturation. The saturation temperature of solution, T_s , was in the range of 29.5 – 31.5 °C, changed in steps of 0.5 °C, the growth temperature was $T = (28.0 \pm 0.1)$ °C, and the relative supersaturation, σ , were 0.66, 0.89, 1.11, 1.34, and 1.56 %, respectively. The growth rate variation of the {100} sodium chlorate faces versus supersaturation of the solution is shown in Figure.

The goodness of this dependence fit with equation $R = C\sigma^n$, for $n = 1; 1/2; 5/6; 2$, respectively, as well as for equation $R = A + C\sigma^n$, where A and C are constants depend on the growth model parameters and $n = 1$, is described by χ^2 -test. The values of χ^2 are 22; 43; 27; 22 and 13, respectively. The results show that the best fit is obtained using equation $R = A + C\sigma^n$. However, no model predicts the existence of the intercept on the ordinate. According to obtained results it is possible to reveal the growth mechanisms in a specific range of solution supersaturation.



[1] K. Sangwal, Prog. Crystal Growth and Charact. 36 (3) (1998) 163-248.

SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA 2-ACETILBUTIROLAKTONA SA METIL ESTROM L-TIROZINA

Danijela Lj. Stojković^a, Verica V. Jevtić^a, Nenad Vuković^a, Milena Vukić^a, Gordana P. Radić^b, Ivan Potočnjak^c, Srećko R. Trifunović^a

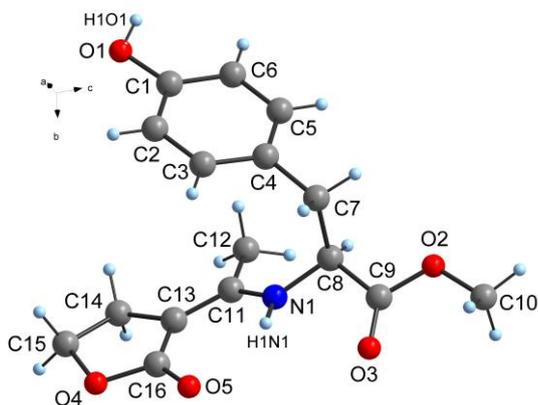
^aInstitut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^bFakultet Medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^cP. J. Šafárik University in Košice, Institute of chemistry, Moyzesova 11, SK-041 54 Košice, Slovakia;

e-mail: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

Odmere se i u ultrazvučnoj kadi mešaju ekvimolarne količine 2-acetilbutirolaktona i metil estra L-tirozina. Reakcija traje četiri sata. Nakon završene reakcije i hlađenja na sobnoj temperaturi dobija se proizvod u obliku viskozne smeše. Dobijena smeša se rastvara u metanolu, a zatim se vrši tečno-tečna ekstrakcija smešom hloroform : voda= 1:1. Organski sloj se kvantitativno prebaci u balon u kojem se proizvod suši anhidrovanim natrijum sulfatom preko noći.

Pretpostavljena struktura dobijenog jedinjenja potvrđena je na osnovu rezultata rendgenske strukturne analize.

Kristalografski podaci: kristalni sistem - ortorombični, prostorna grupa $P2_12_12_1$, veličina kristala $0,5877 \times 0,5178 \times 0,1459$ mm³, $a = 7,6610(10)$, $b = 9,9664(16)$, $c = 20,058(2)$ Å, $V = 1531,5(4)$ Å³ i $Z = 4$, $\rho_x = 1,324$ g/cm³, $\mu = 0,099$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (209 parametara i 3166 nezavisnih refleksija) dalo je $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0332$, $wR(F^2) = 0,0782$, $S = 1,015$.



Slika 1. Molekulska struktura 2-acetilbutirolaktona sa metil estrom L-tirozina

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 2-ACETYL BUTYROLACTONE WITH METHYL ESTER OF L-TYROSINE

Danijela Lj. Stojković^a, Verica V. Jevtić^a, Nenad Vuković^a, Milena Vukić^a, Gordana P. Radić^b, Ivan Potočnjak^c, Srećko R. Trifunović^a

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^bFaculty of Medicinal Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^cP. J. Šafárik University in Košice, Institute of chemistry, Moyzesova 11, SK-041 54 Košice, Slovakia;
e-mail: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

An equimolar amount of 2-acetylbutyrolactone and methyl ester of L-tyrosine was mixed in an ultrasonic bath. The reaction took place for a period of 4 h. After completion of the reaction the flask was cooled at the room temperature and the product was obtained in the form of a viscous mixture.

After cooling, the resulting viscous mixture was dissolved in methanol and clarified by liquid-liquid extraction in a mixture of chloroform: water = 1: 1. The organic layer was then quantitatively transferred to a flask and dried with anhydrous sodium sulfate, overnight.

Proposed structure of the obtained compound was confirmed by X-ray structural analysis.

Crystal data: crystal system - orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, crystal size $0.5877 \times 0.5178 \times 0.1459 \text{ mm}^3$, $a = 7.6610(10)$, $b = 9.9664(16)$, $c = 20.058(2) \text{ \AA}$, $V = 1531.5(4) \text{ \AA}^3$ i $Z = 4$, $\rho_x = 1.324 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.099 \text{ mm}^{-1}$. Refinement with F^2 (209 parameters and 3166 independent reflections) are given $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0332$, $wR(F^2) = 0.0782$, $S = 1.015$.

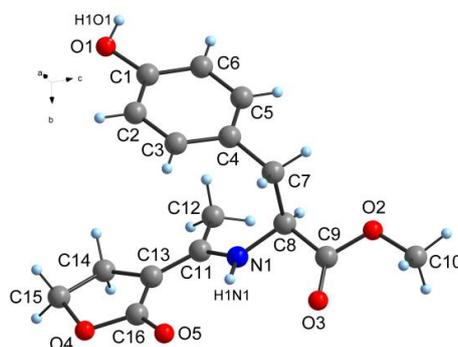


Figure 1. ORTEP plot for molecule 2-acetylbutyrolactone with methyl ester of L-tyrosine

SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA PALADIJUM(II) KOMPLEKSA SA METIL 2-(1-(2,4-DIOKSOHROMAN-3- -ILIDEN)ETILAMINO)ACETATOM

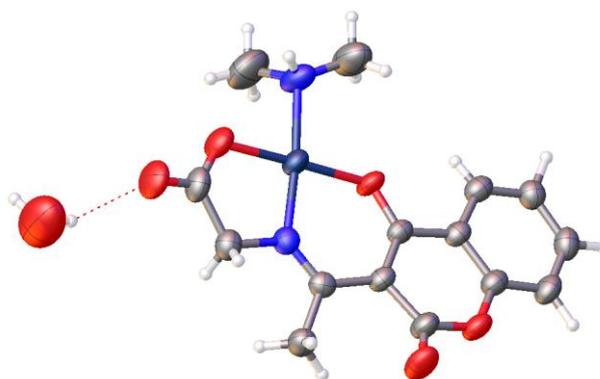
Gordana P. Radić^a, David. Capucci^b, Alessia Bacchi^b, Danijela Lj. Stojković^c, Verica V. Jevtić^c, Nenad Vuković^c, Milena Vukić^c, Katarina Anđelković^d, Srećko R. Trifunović^c

^aFakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^bDipartimento di Chimica, University of Parma, Parco Area delle Scienze 17 A, I 43100 Parma, Italy; ^cInstitut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^dHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16 Beograd, Republika Srbija; e-mail: vasic_gordana@yahoo.com

U vodeni rastvor kalijum-tetrahloridopaladata(II) dodaje se ekvimolarna količina metil 2-(1-(2,4-dioksohroman-3-iliden)etilamino)acetata rastvorenog u metanolu. U toku mešanja na sobnoj temperaturi izdvojio se talog žute boje. Talog je proceden, ispiran vodom i sušen na vazduhu. Dobijeno jedinjenje je kristalinalo iz sistema DMFA/voda.

Pretpostavljena struktura dobijenog paladijum(II) kompleksa je potvrđena na osnovu rezultata rendgenske strukturne analize.

Kristalografski podaci: kristalni sistem - monoklinični, prostorna grupa $P2_1/n$, $a = 14,425(5)$, $b = 6,913(2)$, $c = 15,918(5)$ Å, $\beta = 102,100(6)^\circ$, $V = 1552,1(9)$ Å³ i $Z = 4$, $\rho_x = 1,881$ g/cm³, $\mu = 1,560$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (247 parametara i 5123 nezavisnih refleksija) dalo je $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0548$, $wR_2 = 0,1338$, $S = 0,894$.



Slika 1. Molekulska struktura novog paladijum(II) kompleksa sa metil 2-(1-(2,4-dioksohroman-3-iliden)etilamino)acetatom

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF PALLADIUM(II) COMPLEX WITH METHYL 2-(1-(2,4-DIOXOCHROMAN-3- -YLIDENE)ETHYLAMINO)ACETATE

Gordana P. Radić^a, Davide Capucci^b, Alessia Bacchi^b, Danijela Lj. Stojković^c, Verica V. Jevtić^c, Nenad Vuković^c, Milena Vukić^c, Katarina Anđelković^d, Srećko R. Trifunović^c

^aFaculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^bDipartimento di Chimica, University of Parma, Parco Area delle Scienze 17 A, I 43100 Parma, Italy; ^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^dFaculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16 Beograd, Republic of Serbia;

e-mail: vasic_gordana@yahoo.com

Potassium-tetrachloridopalladate(II) was dissolved in water on steam bath at room temperature and equimolar amount of methyl 2-(1-(2,4-dioxochroman-3-ylidene)ethylamino)acetate dissolved in methanol was added. The yellow compound was obtained. The complex was filtered, washed with water and air-dried. The obtained compound was crystallized from system DMFA/water.

Proposed structure of the obtained palladium(II) complex was confirmed by X-ray structural analysis.

Crystal data: crystal system - monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 14.425(5)$, $b = 6.913(2)$, $c = 15.918(5)$ Å, $\beta = 102.100(6)^\circ$, $V = 1552.1(9)$ Å³ and $Z = 4$, $\rho_x = 1.881$ g/cm³, $\mu = 1.560$ mm⁻¹. Refinement with F^2 (247 parameters and 5123 independent reflections) resulted in $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0548$, $wR_2 = 0.1338$, $S = 0.894$.

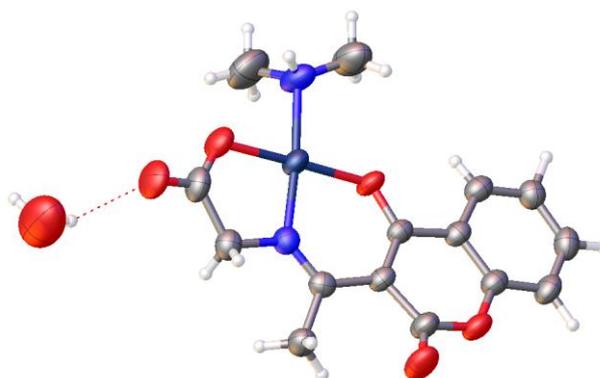


Figure 1. ORTEP plot for new palladium(II) complex with methyl 2-(1-(2,4-dioxochroman-3-ylidene)ethylamino)acetate

PRIMENA KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA U ISPITIVANJU INTERAKCIJA FLUORA U KRISTALNIM STRUKTURAMA MALIH MOLEKULA

G. Janjić^a, S. Jelić^b, M. Radibratović^a, M. Milčić^b

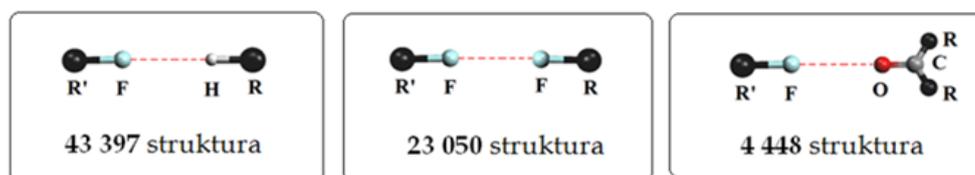
^aInstitut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija; ^bHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija;

e-mail: janjic_goran@vhem.bg.ac.rs

Veliki broj jedinjenja sadže atome halogena kao konstituent. Halogeni elementi poseduju anizotropnu raspodelu naelektrisanja sa negativno naelektrisanim regionom, ali i regionom sa pozitivnim naelektrisanjem koji se pruža duž C-X veze (σ -hol) [1]. Pokazano je da se sa povećanjem poluprečnik halogena povećava i pozitivno naelektrisanje σ -hola, a da veličina ovog hola zavisi od elektronegativnosti atoma vezanog za halogen. Atomi fluora se ponašaju drugačije od ostalih halogena jer karakter C-F veze zavisi od lokalnog okruženja atoma fluora [2], koje može biti odgovorno za tip i prirodu interakcija atoma fluora. U Proteinskoj banci podataka, fluorovi atomi pokazali su tendenciju da se nađu u blizini hidrofobnih bočnih aminokiselinskih ostataka ili u blizini karbonilne grupe [3].

Interakcije atoma fluora su ispitane analizom podataka dobijenih iz kristalnih struktura, arhiviranih u Kembričkoj bazi strukturnih podataka. Statistička analiza ovih podataka pokazala je da su najzastupljenije strukture u kojima fluorovi atomi grade vodonične veze. Među njima, CH/F interakcije su brojnije (68707 interakcija) od klasičnih vodoničnih veza (4703 NH/F i 2882 OH/F interakcija). Iznenadjući je podatak da su XF/F i XF/O interakcije takođe jako zastupljene u kristalnim strukturama (*Slika*). Međutim, najzastupljeniji tip interakcija atoma fluora u Kembričkoj bazi strukturnih podataka su interakcije između dva atoma fluora (150993 XF/F interakcija)

Rezultati kvantno-hemijskih proračuna pokazali su da se najstabilnija XF/F interakcija javlja između dva CH₃F molekula, sa energijom veze od -1,45 kcal/mol. Ove interakcije su značajno slabije od klasičnih vodoničnih veza. Velika zastupljenost XF/F interakcija u kristalnim strukturama može se objasniti težnjom fluorovog atoma da formira tri ili više simultane interakcije sa vrstama iz okruženja.



[1] P. Politzer, J. Murray, T. Clark, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 11178-11189.

[2] A. Vulpetti, U. Hommel, G. Landrum, R. Lewis, C. Dalvit, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 12949-12959.

[3] M. Zurcher, F. Diederich, J. Org. Chem. 73 (2008) 4345-4361.

THE APPLICATION OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA FOR STUDY OF INTERACTIONS OF FLUORINE ATOM IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF SMALL MOLECULES

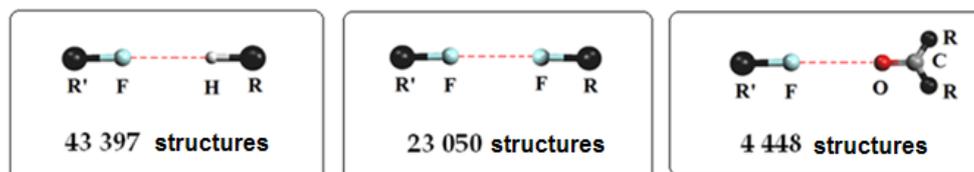
G. Janjić^a, S. Jelić^b, M. Radibratović^a, M. Milčić^b

^aICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia; ^bDepartment of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia;
e-mail: janjic_goran@vhem.bg.ac.rs

Large number of compounds has halogens incorporated in their structure. Halogens have an anisotropic charge distribution with a region of negative charge and a region of positive charge along the C-X bond (σ -hole) [1]. Larger halogens form more positive σ -hole, while the size of the σ -hole is affected by the electronegativity of the atoms bonded to halogen atom. Fluorine behaves different from other halogens, because the character to the C-F bond depends on the local environment of the fluorine [2], which might be relevant for the type and nature of molecular interactions of fluorine atoms. In Protein Data Bank, the fluorine atoms are found preferentially in close contact with hydrophobic side-chains and in close to carbonyl group [3].

The interactions of fluorine atoms were studied by analyzing data from the crystal structures of small molecules, archived in the Cambridge Structural Database (CSD). Statistical analysis showed that the most abundant are structures in which F atoms build hydrogen bonds. Among them the CH/F interactions are more frequent (68707 interactions) than classical hydrogen bonds (4703 NH/F and 2882 OH/F interactions). Surprisingly, the XF/F and XF/O interactions were shown to be abundant in the crystal structures (*Figure*). However, the most common interactions of fluorine atom in the CSD are interactions between two fluorine atoms (150993 XF/F interactions).

The results of quantum-chemical calculations showed that the most stable XF/F interaction occurs between two CH₃F molecules with energy of -1.45 kcal/mol. These interactions are significantly weaker than classical hydrogen bonds. The large abundance of XF/F interactions in crystal structures can be explained by tendency of fluorine atoms to form three or more simultaneous interactions with species from the environment.



[1] P. Politzer, J. Murray, T. Clark, Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 11178-11189.

[2] A. Vulpetti, U. Hommel, G. Landrum, R. Lewis, C. Dalvit, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 12949-12959.

[3] M. Zurcher, F. Diederich, J. Org. Chem. 73 (2008) 4345-4361.

ПРИВЛАЧНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ НЕВОДНИЧНО ВЕЗАНИХ МОЛЕКУЛА ВОДЕ

Ј. Андрић^а, Г. Јањић^б, М. Миловановић^в, С. Д. Зарић^{в,г}

^аИновациони центар Хемијског факултета, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^бИХТМ, Универзитет у Београду, Његошева 12, 11000 Београд, Србија; ^вХемијски факултет, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^гДепарتمان за хемију, Тексас А&М Универзитет у Катару, поштански фах 23874, Доха, Катар
e-mail: andric_jelena@chem.bg.ac.rs

Вода је свеприсутан молекул у природи и игра врло важну улогу у многим животним процесима: транспортује, реагује, стабилизује, сигнализује, структурира и расподељује. Јасно је да живот на Земљи зависи од необичне структуре и аномалне природе воде, која потиче од њених малих димензија и велике поларности [1]. Упркос многобројним истраживањима, неке особине воде су и даље неразјашњене. Разумевање бесконачне мреже водоничних веза са локализованим структурираним кластерима може да допринесе разумевању њеног комплексног понашања. Иако прорачуни показују да привлачење између молекула воде постоји чак и када нису везани водоничном везом, овај важан концепт се често превиди.

У овом раду интеракције између неводонично везаних молекула воде су проучаване анализом Кембричке банке кристалографских података и *ab initio* прорачунима. Од укупно пронађених 35546 контаката, 14983 контакта има водоничну везу, док су 20563 контакта неводонично везани. Контакти се сматрају неводоничним ако је растојање између атома кисеоника (d_{oo}) мање од 4,0 Å и ако молекули не задовољавају критеријум за водонично везивање (d_{oo} растојање мање од 4,0 Å, угао α (O-H...O) већи од 110° и d_{HO} растојање краће од било којег d_{HH} растојања) [2].

Резултати су показали да највећи број неводонично везаних контаката има d_{HO} растојање у опсегу од 2,8 Å до 3,4 Å и угао алфа у интервалу од 80° до 130°. Дакле, d_{HO} растојања код неводонично везаних молекула воде су већа него d_{HO} растојања код водонично везаних молекула. За неводонично везане молекуле воде расподела угла између равни (P_a/P_b диедарски угао) показује да је паралелна оријентација P_a/P_b од 0 до 10° благо фаворизирана.

Модел системи на којима су рађени прорачуни су засновани на подацима из кристалних структура; у свим модел системима бар један пар ОН веза је у антипаралелној оријентацији. Енергије интеракција рачунате на MP2/cc-pVQZ нивоу налазе се у опсегу између -2,13 и -3,80 kcal/mol. У кристалним структурама највише су заступљени контакти који одговарају најстабилнијем модел систему.

Неводонично везани молекули воде фаворизованији су од водонично везаних молекула воде због додатне стабилизације услед интеракција са окружењем. Осим тога, ове интеракције су по јачини конкурентне водоничним везама које граде молекули воде на већим растојањима.

[1] F. H. Stillinger, Science, (1980) 451-457

[2] J. M. Andrić, G. V. Janjić, D. B. Ninković, S. D. Zarić, Phys. Chem. Chem. Phys. (2012) 10896-10898

ATTRACTIVE INTERACTIONS BETWEEN NON-HYDROGEN-BONDED WATER MOLECULES

J. Andrić^a, G. Janjić^b, M. Milovanović^c, S. D. Zarić^{c,d}

^aInnovation Center of the Department of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^bICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia
^cDepartment of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^dDepartment of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar

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

Water is ubiquitous molecule in nature that plays significant role in many life processes; transports, lubricates, reacts, stabilizes, signals, structures, and partitions. It is clear that life on Earth depends on the unusual structure and anomalous nature of liquid water derived from its small size and high polarity [1]. In spite of extensive research, some properties of water are still unexplained. Understanding of infinite network of hydrogen bonds with localized and structured clustering that water molecules form can elucidate its complex behavior. Although calculations show that attraction between water molecules exists even if not hydrogen-bonded, this important concept is often overlooked.

In this work interactions between non-hydrogen-bonded molecules were studied by analyzing crystal structures from the Cambridge Structural Database and by ab initio calculations. Among 35546 contacts, 14983 contacts form hydrogen bonds, while 20563 contacts are not hydrogen-bonded. The contacts are considered non-hydrogen-bonded if the distance between oxygen atoms (d_{oo}) is less than 4.0 Å and molecules do satisfy the criteria for hydrogen bonding (d_{oo} distance less than 4.0 Å, angle α (O-H...O) larger than 110° and d_{HO} distance shorter than any d_{HH} distance) [2].

The results showed that most of non-hydrogen-bonded contacts have d_{HO} distance in the range from 2.8 Å to 3.4 Å and angle α in the interval of 80° to 130°. Hence, d_{HO} distances of non-hydrogen-bonded water molecules are longer than d_{HO} distances of hydrogen-bonded molecules. For non-hydrogen-bonded water molecules the distribution of interplanar angle between planes (P_a/P_b dihedral angle) shows that parallel orientation with the P_a/P_b values from 0 to 10° is slightly preferred.

Model systems for calculations were based on the data obtained from crystal structures; in all model systems at least one pair of OH bonds is in antiparallel orientation. Values of energies calculated at MP2/cc-pVQZ level are in the range from -2.13 to -3.80 kcal/mol. In crystal structures the most frequent are contacts corresponding to the most stable model system.

Non-hydrogen-bonded water molecules are more favorable than hydrogen bonded because of additional stabilization by interactions with the environment. In addition, they are competitive in strength with hydrogen bonds at large distances.

[1] F. H. Stillinger, Science (1980) 451-457.

[2] J. M. Andrić, G. V. Janjić, D. B. Ninković, S. D. Zarić, Phys. Chem. Chem. Phys. (2012) 10896-10898.

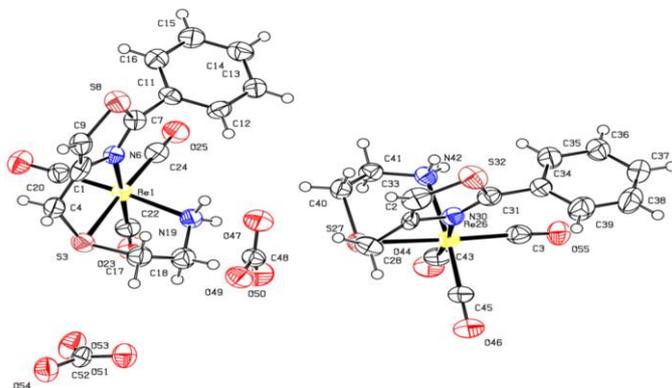
KRISTALNA STRUKTURA RENIJUM(I) KOMPLEKSA SA NOVIM TIAZOL TIPOM LIGANDA

J. M. Vujić^a, A. Hatzidimitriou^b, S. R. Trifunović^c, A. Geronikaki^d, D. Papagiannopoulou^d

^aAgronomski fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Cara Dušana 34, 32 000 Čačak, Republika Srbija; ^bDepartment of Inorganic Chemistry, School of Chemistry, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece; ^cInstitut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34 000 Kragujevac, Republika Srbija; ^dDepartment of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, Faculty of Health Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece; e-mail: jelenav@kg.ac.rs

Organometalni kompleksi postaju sve važniji kao fleksibilni i kinetički stabilni gradivni blokovi u otkriću lekova a posebno za razvoj radiofarmaceutika. Organometalni $[M(OH)_2_3(CO)_3]^+$ ($M = Re, {}^{99m}Tc$) kompleksi su dali značajan interes zbog kompaktne stabilnosti prirode trikarbonil jezgra. Nov renijum(I) kompleks koji sadrži tridentatni tiazol ligand je sintetisan i njegova kristalna struktura je ovde data. Difrakcioni podaci su sakupljeni na sobnoj temperaturi na Bruker Kappa Apex 2 difraktometru opremljenim sa trijumf monohromatorom. Kristali pogodnih veličina dobijeni su iz matičnog rastvora nakon stajanja u frižideru od mesec dana. Jedinjenje je okarakterisano na bazi IR, 1H i ${}^{13}C$ NMR spektroskopije i rendgenske kristalne strukturne analize.

Kristalografski podaci: $C_{15}H_{14}N_2O_3ReS_2CO_3$; $M_r = 580,63$, kristalni sistem: monoklinički, prostorna grupa $P2_1/c$, veličina kristala $0,16 \times 0,19 \times 0,43$ mm, $a = 26,3056(13)$ Å, $b = 9,4798(4)$ Å, $c = 16,1346(6)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106,786(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3852,1(3)$ Å³, $Z = 8$, $F(000) = 2232,0$, $\mu = 6,561$ mm⁻¹, $D_x = 2,00$ Mgm⁻³. Utačnjavanje sa F^2 (487 parametara) dalo je $R = 0,036$, $wR = 0,054$, $S = 1,00$, $I > 2,00\sigma(I)$.



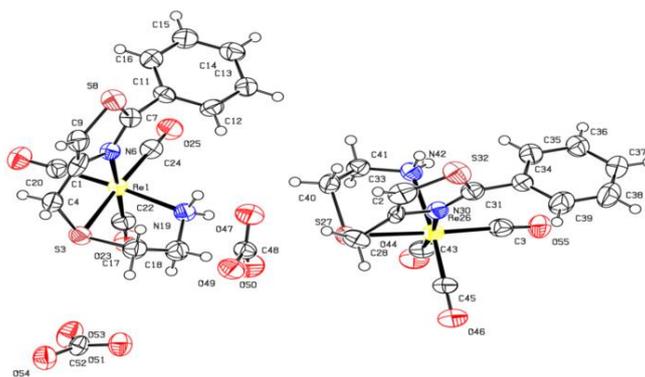
CRYSTAL STRUCTURE OF RHENIUM(I) COMPLEX WITH NEW THIAZOLE TYPE LIGAND

J. M. Vujić^a, A. Hatzidimitriou^b, S. R. Trifunović^c, A. Geronikaki^d, D. Papagiannopoulou^d

^aFaculty of Agronomy, University of Kragujevac, Cara Dušana 34, 32 000 Čačak, Republic of Serbia; ^bDepartment of Inorganic Chemistry, School of Chemistry, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece; ^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34 000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^dDepartment of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, Faculty of Health Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece;
e-mail: jelenav@kg.ac.rs

The organometallic complexes are becoming more important as flexible yet kinetically stable building blocks for drug discovery and in particular for the development of radiopharmaceuticals. Organometallic $[M(OH_2)_3(CO)_3]^+$ ($M = Re, {}^{99m}Tc$) complexes have yielded considerable interest because of the compact stable nature of the tricarbonyl core. New rhenium(I) complex with tridentate thiazole-containing ligand was synthesized and its crystal structure is given herein. Diffraction data were collected at ambient temperature on a Bruker Kappa Apex 2 diffractometer equipped with a triumph monochromator. The crystals of suitable size were obtained from the mother liquor after a month in refrigerator. Compound has been characterized on the basis of IR, 1H and ${}^{13}C$ NMR spectroscopy and X-ray crystal structure analysis.

Crystallographic data: $C_{15}H_{14}N_2O_3ReS_2CO_3$; $M_r = 580.63$, crystal class: monoclinic, space group $P2_1/c$, crystal size $0.16 \times 0.19 \times 0.43$ mm, $a = 26.3056(13)$ Å, $b = 9.4798(4)$ Å, $c = 16.1346(6)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 106.786(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3852.1(3)$ Å³, $Z = 8$, $F(000) = 2232.0$, $\mu = 6.561$ mm⁻¹, $D_x = 2.00$ Mgm⁻³. The refinement on F^2 (487 parameters) yielded $R = 0.036$, $wR = 0.054$, $S = 1.00$, $I > 2.00\sigma(I)$



SINTEZA, STRUKTURA I SVOJSTVA 3-BENZIL-CIKLOPENTANSPIRO-5-HIDANTOINA

A. Lazić^a, L. Radovanović^b, J. Rogan^a, G. Ušćumlić^a

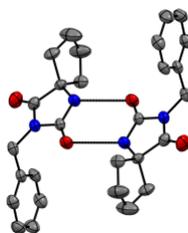
^aTehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija;

^bInovacioni Centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija;

e-mail: lazicanita@hotmail.com

Derivati hidantoina se uveliko primenjuju u medicini. Poznati su kao antikonvulzivi, antidepresivi i antikancerogeni agensi [1]. U okviru proučavanja uticaja strukture na biološku aktivnost derivata cikloalkanspiro-5-hidantoina, sintetisan je 3-benzil-cikloalkanspiro-5-hidantoin. Jedinjenje je dobijeno Bučerer-Libovom metodom polazeći od ciklopentanona, kalijum-cijanida i amonijum-karbonata u 50%-nom rastvoru etanola, posle čega je izvršena nukleofilna supstitucija benzil-bromidom. Monokristali odgovarajućih dimenzija dobijeni su prekrizacijom iz etil-acetata posle 24 h na sobnoj temperaturi. Jedinjenje je okarakterisano rendgenskom strukturnom analizom i UV-vis, FT-IR, ¹H i ¹³C NMR spektroskopskim metodama.

Asimetrična jedinica 3-benzil-ciklopentanspiro-5-hidantoina sastoji se od dva molekula, u kojima ciklopentanski prsten ima konformaciju koverta. Dve jake vodonične veze N–H...O između NH-grupa iz hidantoinskih prstenova jednog molekula i O=C-grupa iz hidantoinskih prstenova susednih molekula [$d(N\cdots O)$ iznose 2,869(4) i 2,913(4) Å; uglovi iznose 174 i 160 °], dovode do formiranja centrosimetričnih $R_2^2(8)$ dimera (slika). Dimeri su dalje povezani u 3D mrežu slabim C–H... π interakcijama između H-atoma u ciklopentanskom prstenu i benzenskog prstena (dužina H–Cg iznosi 2,960 Å).



Slika. Centrosimetrični $R_2^2(8)$ dimer

Kristalografski podaci: $C_{28}H_{32}N_4O_4$, $M_r = 488,58$, trikliničan sistem, prostorna grupa $P \bar{1}$, $a = 5,976(1)$, $b = 12,801(3)$, $c = 17,604(4)$ Å, $\alpha = 106,51(3)$, $\beta = 91,33(3)$, $\gamma = 92,01(3)$ °, $V = 1289,6(4)$ Å³, $R_1 = 0,0569$ za 2252 refleksija sa $I \geq 2\sigma(I)$.

[1] H. Merritt, T. Putnam, Arch NeurPsych. 39 (1938) 1003-1015; H. Byrtus, M. Pawlowski, A. Czopek, A. Bojanski, B. Duszyńska, G. Nowak, A. Klodzińska, E. Tatarczyńska, A. Wesolowska, E. Chojnacka-Wójcik, Eur. J. Med. Chem. 40 (2005) 820-829; N. Penthalá, T. Yerramreddy, P. Crooks, Bioorg. Med. Chem. 21 (2011) 1411-1413.

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF 3-BENZYL-CYCLOPENTANESPIRO-5-HYDANTOIN

A. Lazić^a, L. Radovanović^b, J. Rogan^a, G. Ušćumlić^a

^aFaculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^bInnovation Centre of Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade, Serbia

e-mail: lazicanita@hotmail.com

Hydantoin derivatives are widely used in medicine. They are known as anticonvulsants, antidepressants and anticancer agents [1]. Within the study of the hydantoins, a new 3-benzyl-cycloalkanespiro-5-hydantoin has been synthesized. Titled compound has been prepared using Bucherer-Lieb method starting from cyclopentanone, potassium cyanide and ammonium carbonate in 50 % ethanol solution, followed by nucleophilic substitution with benzyl bromide. The single crystals of the suitable size were formed by recrystallization from ethyl acetate after 24 h standing at room temperature. The characterization of the compound was made by the single-crystal X-ray diffraction analysis and UV-vis, FT-IR, ¹H and ¹³C NMR spectroscopic methods.

The asymmetric unit of the 3-benzyl-cyclopentane-5-hydantoin consists of two molecules, in which a cyclopentane rings adopt the envelope conformation. Molecules form R₂²(8) centrosymmetric dimers through two strong N–H...O hydrogen bonds between hydrogen bond donor NH group and hydrogen bond acceptor O=C group from hydantoin rings belonging to adjacent molecules [*d*(N...O) are 2.869(4) and 2.913(4) Å; angle values are 174 and 160 °] (Figure). By weak C–H...π interactions between H atoms of the cyclopentane and benzene rings (H–Cg distance is 2.960 Å), the dimers are further connected into the 3D network.

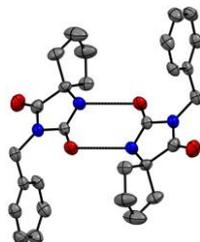


Figure. The centrosymmetric R₂²(8) dimer

Crystal data: C₂₈H₃₂N₄O₄, *M_r* = 488.58, triclinic, space group *P* $\bar{1}$, *a* = 5.976(1), *b* = 12.801(3), *c* = 17.604(4) Å, α = 106.51(3), β = 91.33(3), γ = 92.01(3) °, *V* = 1289.6(4) Å³, *R*₁ = 0.0569 for 2252 observed reflections with *I* ≥ 2σ(*I*).

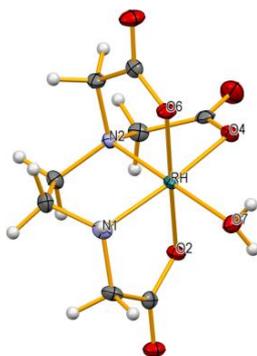
[1] H. Merritt, T. Putnam, Arch NeurPsych. 39 (1938) 1003-1015; H. Byrtus, M. Pawlowski, A. Czopek, A. Bojanski, B. Duszyńska, G. Nowak, A. Klodzińska, E. Tatarczyńska, A. Wesolowska, E. Chojnacka-Wójcik, Eur. J. Med. Chem. 40 (2005) 820-829; N. Penthalá, T. Yerramreddy, P. Crooks, Bioorg. Med. Chem. 21 (2011) 1411-1413.

**СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА *cis*-equatorial-
АКВАЕТИЛЕНДИАМИН-*N,N,N'*-ТРИАЦЕТАТОРОДИЈУМ(III)
МОНОХИДРАТА, [Rh(ed3a)H₂O]xH₂O**

Марија Јеремих^a, Зоран Матовић^a, Емина Мркалић^a, Peter Comba^b, Hubert Wadepohl^b

^a*Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija;* ^b*Anorganisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany*
email: mjeremic@kg.ac.rs

Овај комплекс је синтетисан по процедури која је примењена за добијање Rh(III) комплекса са хексадентатним EDTA типом лигананда [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 0,6 g (0,015 mol) у 5 mL воде. Талог Ca(OH)₂ је одвојен цеђењем и у филтрат је додат раствор добијен растварањем RhCl₃·xH₂O 1,05 g (0,005 mol) у 5 mL воде. Добијена смеша је загревана на 145°C за време од 7h. После хлађења на собној температури жути раствор је процеђен и нанет на колону која је напуњена јонским измењивачем Sephadex QAE A-25 у CГ облику. Након елуирања са водом, изолована је жута трака. Трака је упарена до запремине од 1 mL и комплекс *cis*-equatorial-[RhH₂O(ed3a)] кристалисан додатком етанола и хлађењем у фрижидеру. Кристалографски подаци: моноклинични систем, просторна група *P*2₁/*n*, величина кристала 0,1918 × 0,0712 × 0,0460 mm³, *a* = 6,94313(8), *b* = 15,71268(18), *c* = 11,09315(11) Å, β = 96,9886(10)°, *V* = 1201.22(2) Å³, *Z* = 4, ρ_x = 2,047 g cm⁻³, μ = 1,462 mm⁻¹, *R*₁ = 0,0358, *wR*₂ = 0,0527.



Слика 1. Асиметрична јединица *cis*-equatorial- [Rh(ed3a)H₂O]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 *cis*-equatorial-AQUAETHYLENEDIAMINE-*N,N,N'*-TRIACETATORRHODIUM(III) MONOHYDRATE, [Rh(ed3a)H₂O]xH₂O

Marija Jeremić^a, Zoran Matović^a, Emina Mrkalić^a, Peter Comba^b, Hubert Wadepohl^b

^a*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of 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 used to make Rh(III) complexes with hexadentate edta-type of ligands [1]. Ca₃(ed3a)₂·12H₂O (1.99 g; 0.0025 mol) was dissolved in 15 mL of water and solution of 0.6 g (0.015 mol) NaOH in 5 mL of water was added. The deposited Ca(OH)₂ 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 7h. 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 water, one yellow band was isolated. The band was evaporated to ca. 1 mL and *cis*-equatorial-[Rh(ed3a)H₂O]xH₂O was crystallized after adding ethanol and cooling the solution in a refrigerator. Crystal data: monoclinic, space group *P*2₁/*n*, crystal size 0.1918 × 0.0712 × 0.0460 mm³, *a* = 6.94313(8), *b* = 15.71268(18), *c* = 11.09315(11) Å, β = 96.9886(10)°, *V* = 1201.22(2) Å³, *Z* = 4, ρ_x = 2.047 g cm⁻³, μ = 1.462 mm⁻¹, *R*₁ = 0.0358, *wR*₂ = 0.0527.

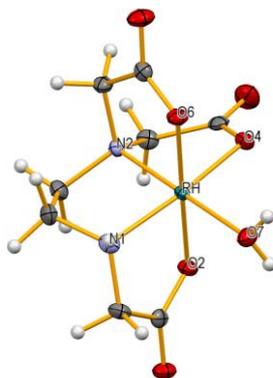


Figure 1. Assymmetric unit of *cis*-equatorial-[Rh(ed3a)H₂O]xH₂O complex

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

POLIMORFI SALICILIDEN-AMINOOGVANIDINIJUM NITRATA

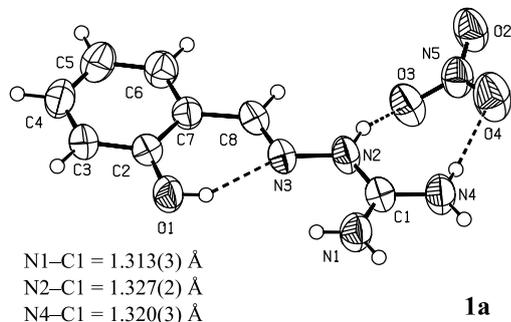
M. V. Rodić^a, M. M. Radanović^a, V. M. Leovac^a, Lj. S. Vojinović-Ješić^a, S. B. Novaković^b, G. A. Bogdanović^b

^a*Privredno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija;* ^b*Institut za Nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu P.O. Box 522, 11001 Beograd, Srbija*
e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs

U reakciji etanolnih rastvora AG·HNO₃ i SAL (AG = aminogvanidin, SAL = salicilaldehid) u prisustvu HOAc dobijeni su beli monokristali dva polimorfa SALAG·HNO₃ i to: prizmatični (**1a**) i pločasti monokristali (**1b**). Neutralizacijom vodenog rastvora SALAG·HNO₃ rastvorom KOH izolovani su ćilibarni monokristali SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O (**2**). Treba reći da su monokristali **1a** i **1b** dobijeni i prilikom pokušaja sinteze kompleksa Zn(II), i to u reakciji toplih metanolnih rastvora ZnX₂ (X = Cl, I) i SALAG·HNO₃ **1a**, dok je u reakciji toplih metanolnih rastvora ZnBr₂ i SALAG·HNO₃ dobijen **1b**. Polimorf **1b** je dobijen i pri refluktovanju smeše (CH₃)₂SnCl₂ i SALAG·HNO₃ u MeOH.

Asimetrične jedinice oba polimorfa se sastoje od saliciliden-aminogvanidinijum jona (SALAGH⁺), sa protonovanim AG ostatkom, i nitratnog anjona. Ovaj katjon karakteriše visok stepen planarnosti, koji je posledica prisustva konjugovanih dvostrukih veza. Konformacija katjona pogodna za koordinaciju, u kojoj su svi donorni atomi iste orijentacije, stabilizovana je jakom intramolekulskom O1–H1···N3 vodoničnom vezom. Veze C1–N1, C1–N2, C1–N4 su kraće od jednostruke, a duže od dvostruke C=N veze, što ukazuje na delokalizaciju elektrona u AG (–N2–C1(–N3)–N4) fragmentu. Kristane rešetke oba polimorfa stabilizovane su intermolekulskim vodoničnim vezama između pozitivno naelektrisanog aminogvanidinskog ostatka i nitratnih jona.

U strukturi SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O (**2**) i katjon i neutralni molekul SALAG imaju istu konformaciju, a koja je stabilizovana intramolekulskim vodoničnim vezama O1–H1···N3 (SALAGH⁺) i O2–H2···N6 (SALAG). Osim po tome što je retkost da se slobodne forme istog liganda različitog stepena protonacije nađu u jednom kristalu, ova struktura je veoma značajna i zbog toga što je prva u kojoj je izolovana neutralna forma SALAG. Postoje određene razlike u dužinama veza u katjonu i molekulu liganda, uzrokovane deprotonacijom atoma azota N6. U slučaju neutralne forme najveće odstupanje zapaža kod veze C9–N6, čija je dužina veoma bliska dužini dvostruke C–N veze. Samim tim, uočeno izduženje C9–N5 i C9–N8 veza je očekivano, iako su njihove vrednosti i dalje između onih karakterističnih za dvostruku odnosno jednostruku C–N vezu.



POLYMORPHS OF SALICYLIDENE-AMINO GUANIDIUM NITRATE

M. V. Rodić^a, M. M. Radanović^a, V. M. Leovac^a, Lj. S. Vojinović-Ješić^a, S. B. Novaković^b, G. A. Bogdanović^b

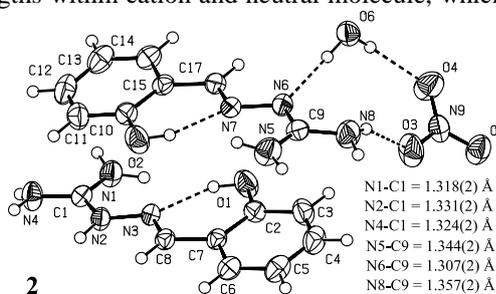
^aFaculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia; ^bVinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia
e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs

In reaction of ethanolic solutions of AG·HNO₃ and SAL (AG = aminoguanidine, SAL = salicylaldehyde) in presence of HOAc white single crystals of SALAG·HNO₃ were obtained—prismatic crystals belonging to **1a** polymorph, and plate-like crystals belonging to **1b** polymorph. By neutralizing of aqueous solution of SALAG·HNO₃ with KOH the amber-colored crystals of SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O (**2**) were isolated. Furthermore, compounds **1a** and **1b** were also obtained while trying to synthesize complexes of Zn(II). Namely, in the reaction of warm methanolic solutions of ZnX₂ (X = Cl, I) and SALAG·HNO₃, the crystals of **1a** were isolated, whereas in the reaction of warm methanolic solutions of ZnBr₂ and SALAG·HNO₃ the **1b** polymorph was obtained. Moreover, phase **1b** was also produced while refluxing (CH₃)₂SnCl₂ and SALAG·HNO₃ mixture in MeOH.

The asymmetric units of both polymorphs consist of a salicylidene-aminoguanidinium ion (SALAGH⁺) with protonated AG moiety, and a nitrate ion. The cation is highly planar, due to the presence of conjugated double bonds. Pro-binding conformation of the cation is stabilized by strong intermolecular O1–H1···N3 hydrogen bond. Bonds C1–N1, C1–N2, C1–N4 have intermediate values between pure single and double C–N bonds, indicating delocalization of the charge within AG moiety (–N2–C1(–N3)–N4). Crystal structures of both polymorphs are stabilized by intramolecular hydrogen bonds between aminoguanidine moiety and nitrate ions.

In SALAG·HNO₃·SALAG·H₂O (**2**), both cation and neutral SALAG adopt same conformation, which is stabilized by O1–H1···N3 (SALAGH⁺) and O2–H2···N6 (SALAG) hydrogen bonds. It is not very common that forms of a ligand with different degree of protonation are present in the same crystal, as it is the case in **2**. Moreover, this compound is the first one to contain the neutral form of SALAG.

There are certain differences in bond lengths within cation and neutral molecule, which are caused by deprotonation of nitrogen N6. Namely, in the case of neutral form the largest discrepancy is observed in C9–N6 bond, the lengths of which is very close to a double C–N bond. Also, the expected elongation of C9–N5 and C9–N8 bonds is expected, although, their lengths are still intermediate between pure single and double C–N bonds.



PRIMENA KRISTALOGRAFSKIH PODATAKA DOBIJENIH IZ PROTEINSKE BANKE PODATAKA U ISPITIVANJU INHIBITORA Na⁺/K⁺-ATP-aze.

M. Radibratović^a, S. Pušara^b, G. Janjić^a, M. Milčić^b

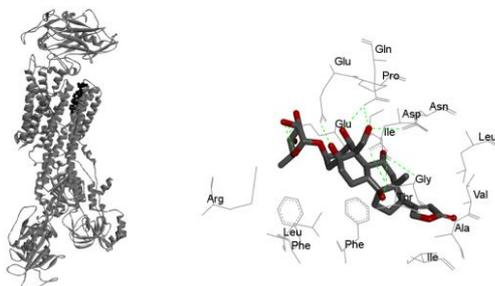
^aInstitut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija; ^bHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija;

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

Na⁺/K⁺-ATPaza pripada klasi P-tipa i prisutna je u svim životinjskim ćelijama. Sastoji se od alfa, beta i gama subjedinice [1]. Alfa subjedinica odgovorna je za većinu funkcija ovog enzima. Njegova uloga je održavanje potencijala ćelijske membrane, tako što upumpava tri jona kalijuma u ćeliju, odnosno ispumpava dva jona natrijuma iz ćelije i na taj način održava visoku koncentraciju kalijumovih jona i nisku koncentraciju natrijumovih jona unutar ćelije. Na ovaj način obezbeđuje energiju za nekoliko ćelijskih funkcija kao što su uticaj na transport drugih metabolita, održavanje zapremine ćelije itd.

Kardijačni glikozidi poput ouabaina (OBN) i digoksina (DGX) su moćni inhibitori Na⁺/K⁺-ATPaze [2]. Cilj ovog rada bio je da se ispita selektivnost ovog enzima dokovanjem odgovarajućih potencijalnih inhibitora dobijenih iz Kembričke Strukturne Baze Podataka (CSD). Kako bismo ispitali interakcije ovih molekula sa enzimom pretražili smo CSD, pri čemu smo kao rezultat pretrage dobili 40 struktura pogodnih za dalju analizu. Strukturu enzima koju smo koristili u proračunima dobili smo pretragom kristalnih struktura u Proteinskoj Banci Podataka, PDB kod 4HYT. Za molekularni doking koristili smo program Vina. U cilju pronalazjenja najbolje metode, doking test je izveden pomoću kristalne strukture OBN liganda na tri različita načina i metodu koja se najbolje pokazala koristili smo u daljem istraživanju.

Pored dobre orijentacije i položaja liganada u odnosu na OBN, pronađeno je nekoliko tipova različitih interakcija odgovornih za vezivanje liganada u aktivnom mestu enzima (*Slika*).



[1] J. Morth, B. Pedersen, M. Buch-Pedersen, J. Andersen, B. Vilsen, M. Palmgren, P. Nissen, Nature Reviews Molecular Cell Biology, 12 (2011) 60-70.

THE APPLICATION OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA OBTAINED FROM THE PROTEIN DATA BANK IN THE STUDY OF INHIBITORS OF Na⁺/K⁺-ATPase.

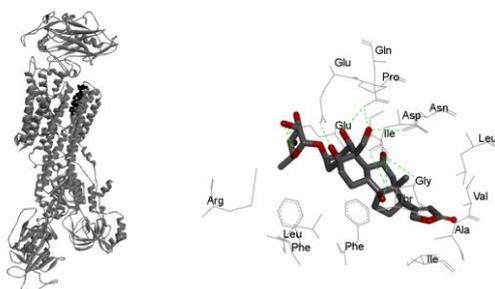
M. Radibratović^a, S. Pušara^b, G. Janjić^a, M. Milčić^b

^aICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, 1000 Belgrade, Serbia; ^bDepartment of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia;
e-mail: milicab@chem.bg.ac.rs

Na⁺/K⁺-ATPase, a member of the P-type class of ATPases, is present in all animal cells. The Na⁺/K⁺-ATPase is composed of one alpha subunit and one beta subunit, which form the basic complex, and another subunit, termed gamma [1]. The alpha subunit is responsible for most of the enzyme's pumping function. This enzyme has role to pump potassium ions into, and sodium ions out of cells, and in this way it is responsible for maintaining cell membrane potential with high intracellular K⁺ and low intracellular Na⁺ concentrations. These gradients provide energy for several cellular functions like effect transport, regulation of cellular volume etc.

It was found that cardiac glycosides like ouabain (OBN) and digoxin (DGX) are powerful inhibitors of Na⁺/K⁺-ATPase [2]. Scope of this work was to investigate selectivity of Na⁺/K⁺-ATPase by docking of appropriate structures obtained from Cambridge Structural Database. In order to investigate structure influence of these types of molecules on enzyme function we searched CSD. The database scan resulted with 40 structures suitable for further analysis. Appropriate Na⁺/K⁺-ATPase crystal structure was found by searching Protein Data Bank, PDB code 4HYT. The molecular docking was performed with the Vina software package. With a view to find the best method, test docking was performed with crystal structure of OBN ligand in three different ways, and the best method was used for docking runs of all obtained CSD structures.

The position and orientation of ligands in the binding site was in good accordance with previously docking results. It was found that several different types of enzyme-ligand interactions are responsible for ligand binding to enzyme active site (*Figure*).



[1] J. Morth, B. Pedersen, M. Buch-Pedersen, J. Andersen, B. Vilsen, M. Palmgren, P. Nissen, *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 12 (2011) 60-70.

[2] M. Laursen, J. Gregersen, L. Yatime, P. Nissen, N. Fedosova, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 112 (2015) 1755-1760.

МАГНЕТНА СВОЈСТВА НАНОЧЕСТИЧНОГ ФЕРИ-ОКСИДА У АМОРФНОЈ АЛУМИНИЈУМСКОЈ МАТРИЦИ

Н. Читаковић^а, М. Тадић^б

^аУниверзитет одбране - Војна академија, Генерала Павла Јуришића Штурма 33, 11000 Београд, Србија; ^бУниверзитет у Београду - Институт за нуклеарне науке Винча, П.фах. 522,11001 Београд, Србија
e-mail: nadac@list.ru

Наночестични узорак фери-оксида синтетисан је методом воденог сагоревања, која спада у групу тзв. self-combustion метода. Карактеризација наночестичног фери-оксида започета је рендгенском дифракцијом на праху (XRPD). Морфологија и величина наночестица одређена је помоћу трансмисионог електронског микроскопа (ТЕМ) као и високорезолуционог трансмисионог електронског микроскопа (HRTEM). Електронска дифракција је потврдила да се ради о фази хематита. На TEM сликама α -Fe₂O₃ уочава се елипсоидни облик зрна величине око 100 nm. Величина наночестица на HRTEM микрографијама је око 25 nm, што се слаже са вредностима добијеним XRPD методом. Узорак има необичну морфологију и сунђераст (порозан) изглед, са величином пора од 2 до 10 nm. HRTEM микрографије показују јасно дефинисане еквидистантне равни решетке честица, што потврђује њихов висок степен кристалинитета. Уочавају се равни решетке (110), (220), (113) и (300) са одговарајућим међуплосним растојањима 0,252 nm, 0,126 nm, 0,221 nm и 0,145 nm. Уочавају се такође и равни решетке са међуплосним растојањима 0,17 nm, 0,13 nm и 0,148 nm која одговарају равнима хематита (116), (1,0,10) и (214). Магнетна мерења су урађена помоћу SQUID магнетометра. Мерења је зависност магнетизације М узорка од температуре Т, при константном магнетном пољу. Мерења су извршена у магнетном пољу јачине $H = 1000$ Oe и у температурном интервалу од 5 до 350 K. Посматрање температурне зависности вршено је на два начина: као ZFC (Zero Field Cooled) и FC (Field Cooled) мерења. Раздвајање ZFC и FC кривих магнетизације је карактеристика наночестичних материјала и не јавља се код честица хематита микрометарских величина [1]. Моринова температура одређује се из максимума криве dM/dT и износи 209,2 K. На константним температурама од 5 и 300 K испитивана је зависност магнетизације од јачине магнетног поља где је потврђено постојање хистерезисних петљи. На температури од 5 K вредност јачине коерцитивног поља је $H_C = 1150$ Oe, реманентне магнетизације $M_r = 0,85$ emu/g, а вредност сатурационе магнетизације $M_S = 14,25$ emu/g. Измерене вредности на температури од 300 K су: $H_C = 400$ Oe, $M_r = 0,35$ emu/g и $M_S = 3,33$ emu/g. Ове вредности су упоредиве са вредностима добијеним у другим наночестичним системима са хематитом [2].

[1] X. Gou, G. Wang, X. Kong, D. Wexler, J. Horvat, J. Yang, J. Park, Chem. Eur. J. 14 (2008) 5996-6002.

[2] R. Amutha, M. Muruganandham, M. Sathish, S. Akilandeswari, R. P. S. Suri, E. Repo, M. Sillanp, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 6367-6374.

MAGNETIC PROPERTIES OF IRON OXIDE NANOPARTICLES IN AN AMORPHOUS ALUMINA MATRIX

N. Čitaković^a, M. Tadić^b

^aUniversity of Defence - Military Academy, Generala Pavla Jurišića Šturma 33, 11000 Belgrade, Serbia; ^bUniversity of Belgrade - Vinca Institute, P.O. Box. 522, 11001 Belgrade, Serbia

e-mail: nadac@list.ru

The iron oxide nanocrystalline sample was prepared by the aqueous combustion method which belongs to self-combustion methods. The structure and phase composition of the sample was determined by X-Ray powder diffraction (XRPD). The morphology and size of iron oxide nanoparticles were determined with a transmission electron microscopy (TEM) and a high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The TEM images of α -Fe₂O₃ / alumina nanocomposite show that the sample has an ellipsoidal grain structure about 100 nm in size. The estimated size of the nanoparticles obtained from the HRTEM images is about 25 nm that agrees well with the average crystallite size determined by XRPD, suggesting that the particles are monocrystalline. The sample has unusual morphology and shows a spongy (porous) appearance with the size of pores in the range of 2 - 10 nm. HRTEM images exhibit well-defined lattice fringes of the particles that confirmed their high crystallinity. Lattice fringes (110), (220), (113) and (300) with distances of 0.252 nm, 0.126 nm, 0.221 nm and 0.145 nm were noticed, respectively. Additionally, lattice fringes with distances of 0.17 nm, 0.13 nm, and 0.148 nm too, were noticed, which correspond to hematite lattice fringes (116), (1,0,10) and (214), respectively. Magnetic measurements were performed on SQUID magnetometer. The temperature dependence of the magnetization M(T) was measured in magnetic field H=1000 Oe and in temperature range of 5-350 K in zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) modes. The temperature-dependent magnetization M(T) of the α -Fe₂O₃ nanoparticles clearly shows their temperature dependence and the high separation between the ZFC and FC curves. Such a divergence between the magnetization in a ZFC process and a FC process is characteristic of nanosized particles and does not exist in bulk hematite [1]. Peaks at T_M = 209.2 K are clearly observed in both curves (ZFC and FC) whose temperature may be assigned as the Morin temperature. The field-dependent magnetization of the α -Fe₂O₃ nanoparticles clearly displays hysteresis at a constant temperature (5 and 300 K). The values of the coercivity, remanent magnetization and saturation magnetization at 5 K are H_C = 1150 Oe, M_r = 0.85 emu/g and M_S = 14.25 emu/g, respectively. The measured values at 300 K are H_C = 400 Oe, M_r = 0.35 emu/g and M_S = 3.33 emu/g. These values are comparable with those for α -Fe₂O₃ nanoparticle systems reported in the literature [2].

[1] X. Gou, G. Wang, X. Kong, D. Wexler, J. Horvat, J. Yang, J. Park, Chem. Eur. J. 14 (2008) 5996-6002.

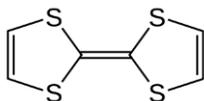
[2] R. Amutha, M. Muruganandham, M. Sathish, S. Akilandeswari, R. P. S. Suri, E. Repo, M. Sillanp, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 6367-6374.

КРИСТАЛОГРАФСКА И КВАНТНО-ХЕМИЈСКА АНАЛИЗА ПАРАЛЕЛНИХ ИНТЕРАКЦИЈА У ДИМЕРУ ТЕТРАТИАФУЛВАЛЕНА

И. С. Антонијевић^а, Д. П. Маленов^б, С. Д. Зарић^{в,г}

^аИХТМ, Универзитет у Београду, Његошева 12, Београд, Србија; ^бИновациони центар Хемијског факултета, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^вХемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^гДепартман за хемију, Тексас А&М Универзитет у Катару, Поштански фах 23874, Доха, Катар
e-mail: ivana@chem.bg.ac.rs

Тетратиафулвален (ТТФ) (Слика 1) је органосумпорно једињење које има велики значај за развој тзв. молекулских метала, неметалних материјала који су познати као органски проводници и суперпроводници јер показују велику електричну проводљивост [1]. Молекул тетратиафулвалена је веома значајан конституент у супрамолекулској хемији и кристалном инжењерингу, али и у системима који су способни да функционишу као молекулске машине. Његове изражене електрон-донорске способности омогућавају му да гради соли које преносе наелектрисање са dobrим електрон-акцепторима, углавном формирањем паралелних интеракција, и као неутралан молекул (ТТФ) и као катјон-радикал [ТТФ]⁺. Ове интеракције су одговорне за физичке особине ових материјала.



Слика 1. Структура тетратиафулвалена

У овом раду испитиване су интеракције између два паралелна несупституисана молекула ТТФ путем статистичке анализе података добијених претрагом Кембричке базе структурних података (CSD) и DFT-D3 прорачунима. Резултати анализе контаката пронађених у CSD показују да у кристалним структурама молекули ТТФ теже грађењу паралелних интеракција. У највећем броју контаката молекули имају геометрију смакнуту по дужој C₂ оси молекула, са офсетом од 1,5 до 2,0 Å. У циљу процене енергије интеракција између два неутрална молекула, као и оптималних вредности офсета и нормалних растојања на којима се јављају, урађени су квантно-хемијски прорачуни на B2PLYP-D3/6-311++G** и M06L-D3/6-311++G** нивоима теорије. Прорачуни показују одлично слагање са кристалографским подацима. Најстабилнија интеракција одговара најзаступљенијој геометрији која је пронађена претрагом CSD и има вредност енергије од -9,27 kcal/mol.

[1] L. E. Smart, E. A. Moore, Solid State Chemistry: An Introduction, CRC Press, Boca Raton (2012).

CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL ANALYSIS OF PARALLEL INTERACTION IN TETRATHIAFULVALENE DIMER

I. S. Antonijević^a, D. P. Malenov^b, S. D. Zarić^{c,d}

^aICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; ^bInnovation center of the Department of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade; ^cDepartment of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; ^dDepartment of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P. O. Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: ivana@chem.bg.ac.rs

Tetrathiafulvalene (TTF) (Figure 1) is organosulfur compound of great importance for the development of “molecular metals”, non-metallic materials that are known as organic conductors and superconductors because they show high electrical conductivity [1]. Tetrathiafulvalene molecule is very important constituent in supramolecular chemistry, in crystal engineering, but also in systems that are able to function as molecular machines. Its high electron donor abilities enable it to form charge-transfer salts with good electron acceptors, mainly by forming parallel interactions, both as neutral molecules (TTF) and radical cations [TTF]⁺. Those interactions are responsible for physical properties of these materials.

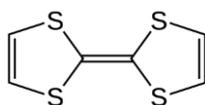


Figure 1. Tetrathiafulvalene structure

In this work, interactions between two parallel unsubstituted TTF molecules were investigated using statistical analysis of data obtained by searching the Cambridge Structural DataBase (CSD) and DFT-D3 calculations. Results of analysis of contacts found in the CSD show that TTF molecules in crystal structures tend towards the formation of parallel interactions. In most of the contacts molecules have slipped geometry along the long C_2 axis of the one molecule with the offset value of 1.5 to 2.0 Å. In order to estimate interaction energies between two neutral molecules, as well as optimal values of offsets and normal distances at which they occur, we performed quantum chemical calculations at B2PLYP-D3/6-311++G** and M06L-D3/6-311++G** levels of theory. The calculations are in good agreement with crystallographic data. The most stable interaction corresponds to the most frequent geometry which is found by searching CSD and has the energy value of -9.27 kcal/mol.

[1] L. E. Smart, E. A. Moore, Solid State Chemistry: An Introduction, CRC Press, Boca Raton (2012).

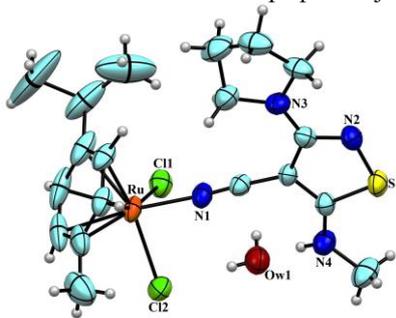
СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymene})\text{Cl}_2(5\text{-МАРyCN-ITZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

М. Б. Ђукић^а, М. Ђендић^а, З. Д. Матовић^а, О. Клисурић^б

^аПриродно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, Радоја Домановића 12 34000 Крагујевац, Србија; ^бПриродно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трг Доситеја Обрадовића 3, 21000 Нови Сад, Србија
e-mail: maja.djukic@kg.ac.rs

У овом раду приказана је синтеза, карактеризација и кристална структура комплекса Ru(II) са 5-метиламино-3-пиролидин-1-ил-изотиазол-4-карбонитрилом (5-МАРyCN-ITZ) као лигандом (Слика 1). Комплекс је добијен у синтези $[(p\text{-цимен})\text{RuCl}_2]_2$ и 5-МАРyCN-ITZ лиганда рефлуктовањем 2 сата на температури од 100 °C у толуолу [1]. Наранџасти кристали добијени су из етил-ацетата. Свака асиметрична јединица јединичне ћелије $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-цимен})\text{Cl}_2(5\text{-МАРyCN-ITZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ састоји се од две молекулске компоненте: неутралног $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-цимен})\text{Cl}_2(5\text{-МАРyCN-ITZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ комплекса и солватног молекула воде. Карактеризација добијеног комплекса извршена је снимањем IR, ¹HNMR и ¹³CNMR спектра, као и рендгенском структурном анализом. Поређењем IR спектра лиганда и синтетисаног комплекса уочава се померање за 35,47 cm^{-1} у $\text{C}\equiv\text{N}$ области (2199,27 (лиганд) – 2234,74 (комплекс)). На основу спектра и урађене рендгенске структурне анализе закључујемо да је лиганд координован за метал Ru из Ru-*p*-цимена преко азота као доворског атома $\text{-C}\equiv\text{N}$ групе.

Кристалнографски подаци: кристални систем - триклинични, просторна група *P*-1, $a = 8,4982(4)$, $b = 10,1230(5)$, $c = 14,0942(5)$ Å, $\alpha = 102,726(3)^\circ$, $\beta = 94,308(3)^\circ$, $\gamma = 102,265(4)^\circ$, $V = 1146,21(9)$ Å³, $Z = 2$, $\rho = 1,5429(1)$ mg/m^3 , $\mu = 1,025$ mm^{-1} . Коначна вредност *R* фактора је 3,31% за 4007 независних рефлексција и 289 параметара.



Слика 1. Асиметрична јединица $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-цимен})\text{Cl}_2(5\text{-МАРyCN-ITZ})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ комплекса

[1] C. A. Vock, C. Scolaro, A. D. Phillips, R. Scopelliti, G. Sava and P. J. Dyson, Journal of Medicinal Chemistry 49 (2006) 5552-5561.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL
STRUCTURE OF COMPLEX
[Ru(η^6 -*p*-cymene)Cl₂(5-MAPyCN-ITZ)]·H₂O**

M. B. Đukić^a, M. Ćendić^a, Z. D. Matović^a, O. Klisurić^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^bUniversity of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia
e-mail: maja.djukic@kg.ac.rs

This paper describes the synthesis, characterization and crystal structure of the complex Ru(II) with 5-(methylamino)-3-pyrrolidin-1-ylisothiazole-4-carbonitrile (5-MAPyCN-ITZ) as a ligand (Figure 1). The complex was successfully obtained in the synthesis of [(*p*-cymene)RuCl₂]₂ and 5-MAPyCN-ITZ ligand. The resulting mixture was heated to reflux for 2 h on 100 °C in toluene [1]. The orange crystals were obtained from the ethyl acetate. Each asymmetric unit of [Ru(η^6 -*p*-cymene)Cl₂(5-MAPyCN-ITZ)]·H₂O unit cell consisted of two moieties: a neutral [Ru(η^6 -*p*-cymene)Cl₂(5-MAPyCN-ITZ)]·H₂O complex and a solvate water molecule. Characterization of the complex was performed by IR, ¹HNMR, ¹³CNMR and X-ray analyzes. Comparing the IR spectra of ligand and obtained complex it was observed the movement of 35.47 cm⁻¹ in the region of the C≡N stretching modes (2199.27 (L) – 2234.74 (C)). On the basis of the spectra and X-ray results we concluded that the ligand is coordinated to the Ru metal from Ru-*p*-cymene via nitrogen as the donor atom of -C≡N group.

Crystal data: triclinic, space group *P*-1, *a* = 8.4982(4), *b* = 10.1230(5), *c* = 14.0942(5) Å, α = 102.726(3)°, β = 94.308(3)°, γ = 102.265(4)°, *V* = 1146.21(9) Å³, *Z* = 2, ρ = 1.5429(1) mg/m³, μ = 1.025 mm⁻¹. The final *R* factor is 3.31% for 4007 independent reflections and 289 parameters.

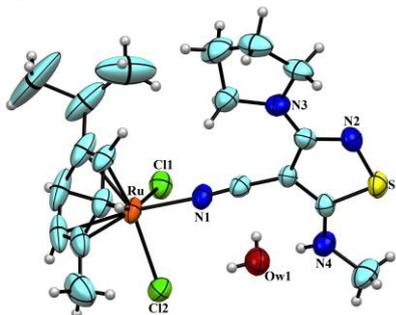


Figure 1. The asymmetric unit of [Ru(η^6 -*p*-cymene)Cl₂(5-MAPyCN-ITZ)]·H₂O complex

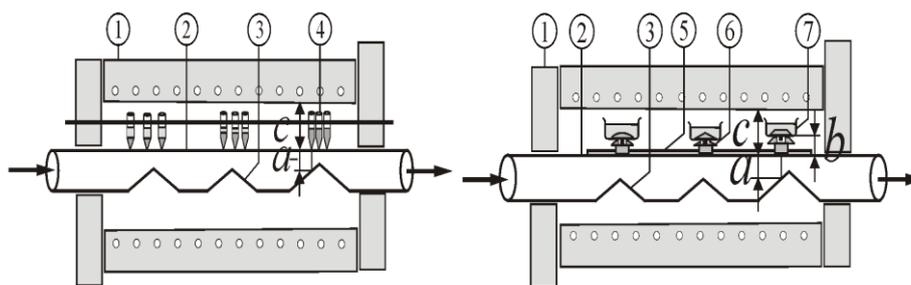
[1] C. A. Vock, C. Scolaro, A. D. Phillips, R. Scopelliti, G. Sava and P. J. Dyson, *Journal of Medicinal Chemistry* 49 (2006) 5552-5561.

KRISTALIZACIONA KLUPA

N. Danilović^a, A. Janićijević^b, B. Čabrić^a,

^a*Prirodno-matematički fakultet, PO Box 60, 34001 Kragujevac, Srbija;* ^b*Tehnološko-metalurški fakultet, PO Box 494, 11001 Beograd, Srbija;*
e-mail: nebojsadanilovic01@gmail.com

U prethodnom radu [1] opisali smo model vazdušno hlađene cevi sa nizom pokretnih sfera („kristalizaciona rešetka-most”) koja je instalirana u laboratorijskoj cilindričnoj peći, sa ciljem da se regulišu frontovi i brzine kristalizacije u kolonama tiglova. Ovde smo opisali poboljšanje unutrašnjosti hladnjaka, tj. vazdušno hlađene nazubljene cevi („kristalizaciona klupa”) (sl. 1). Hladnjak omogućava laku regulaciju i simultane testove različitih kristalizacionih parametara i kristalizacije supstanci u laboratorijskim pećima.



Slika 1. Kristalizaciona klupa u cilindričnoj peći: (1) laboratorijska cilindrična peć, (2) vazdušno hlađena cev („kristalizaciona klupa”), (3) hladni „pragovi”, (4) grupa Tamanovih test epruveta [2], (5) klizajuće šine, (6) pokretni hladni čepovi i (7) tigl.

Interval brzine kristalizacije u svakoj Tamanovoj test epruveti i tglu regulisan je pomoću poprečnog preseka vazdušne struje a . Interval brzine kristalizacije u svakom tglu može takođe da bude regulisan pomoću visine čepa b . Gradijent temperature regulisan je pomoću rastojanja između klupa i zida peći c . Izvedene su i numerički analizirane relacije između brzine kristalizacije i parametara vazdušno hlađene cevi.

[1] B. Čabrić, N. Danilović, J. Appl. Cryst. 42 (2009) 545.

[2] K.-T. Wilke, Virashchivanie kristallov, Nedra, Leningrad, 1977; K.-Th. Wilke, J. Bohm, Kristallzüchtung, Verlag Harri Deutch, Thun Frankfurt/Main, 1988.

CRYSTALLIZATION BENCH

N. Danilović^a, A. Janićijević^b, B. Čabrić^a

^aFaculty of Sciences, PO Box 60, 34001 Kragujevac, Serbia; ^bFaculty of Technology and Metalurgy, PO Box 494, 11001 Belgrade, Serbia;
e-mail: nebojsadanilovic01@gmail.com

In previous paper [1] we have described a model of an air cooled tube with string of movable spheres ("crystallization lattice bridge") installed in a laboratory tube furnace, with the aim of regulating the crystallization fronts and rates in columns of crucibles. Here we describe the improvement of the interior of the cooler, *i.e.* an air-cooled toothed tube ("crystallization bench") (Fig. 1). The cooler allows easy regulation and simultaneous tests of different crystallization parameters and crystallization of substances in laboratory furnaces.

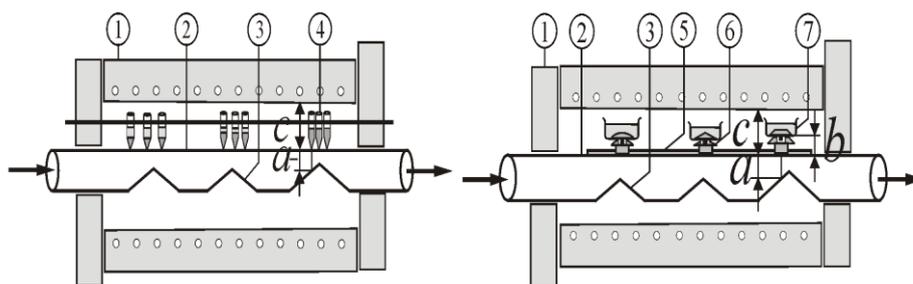


Figure 1. Crystallization bench in a tube furnace: (1) laboratory tube furnace, (2) air cooled tube ("crystallization bench"), (3) cold " thresholds", (4) group of Tamman test tubes [2], (5) slide bar, (6) movable cold plugs and (7) crucible.

The crystallization rate interval in each Tamman test tube and crucible is regulated by the cross section of the airflow a . The crystallization rate interval in each crucible can also be regulated by the plug height b . The temperature gradient is regulated by the distance between bench and wall of the furnace c . The relationships between the crystallization rate and parameters of air-cooled tube are derived and numerically analyzed.

[1] B. Čabrić, N. Danilović, J. Appl. Cryst. 42 (2009) 545.

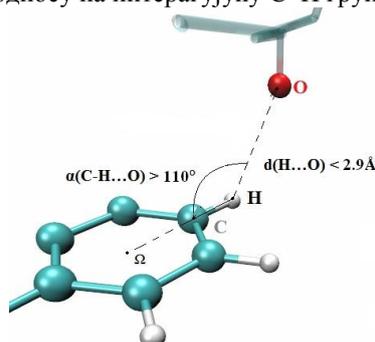
[2] K.-T. Vilke, Virashchivanie kristallov, Nedra, Leningrad, 1977; K.-Th. Wilke, J. Bohm, Kristallzüchtung, Verlag Harri Deutch, Thun Frankfurt/Main, 1988.

C–H/O ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА У ПРОТЕИНИМА: КРИСТАЛОГРАФСКА СТУДИЈА

Ј. Љ. Драгељ^а, Д. М. Божиновски^б, И. М. Станковић^в, Д. Ж. Вељковић^а, С. Д. Зарић^{а,г}

^аХемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^бДепартман за протеомику. Хелмхолц центар за истраживања животне средине, Permoserstr. 15, 04318 Лајпциг, Немачка; ^вИХТМ, Универзитет у Београду, Његошева 12, Београд, Србија; ^гДепартман за хемију, Тексас А&М Универзитет у Катару, Поштански фах 23874, Доха, Катар; e-mail: ivana_stankovic@chem.bg.ac.rs

C–H/O интеракције представљају слабе водоничне везе које стабилизују структуру протеина, где чине до 25% од укупног броја откривених водоничних веза [1]. У нашим претходним радовима показали смо да C–H/O интеракције ароматичних C–H донора не показују тежњу ка линеарним контактима, као и да енергија C–H/O интеракција ароматичних C–H донора зависи од типа атома или групе у *орто*-положају у односу на интерагујућу C–H групу [2,3].



У овом раду, C–H/O интеракције ароматичних C–H донора у протеинима испитиване су анализом података у Протеинској банци података (PDB). Испитиване су C–H/O интеракције између ароматичних донора (фенилаланина, тирозина и триптофана) и акцептора (алкохолне, амидне и карбонилне групе). Анализа C–H/O угла указује да протеински C–H доноси не показују тежњу ка линеарним контактима. Иако нема тежње ка линеарним C–H/O интеракцијама, само око 3% C–H/O интеракција је бифурковано. Даље, анализа C–H/O интеракција указује на утицај симултаних класичних водоничних веза, посебно у системима са тирозином. Хидроксилна група ароматичног прстена тирозина игра важну улогу градећи симултане класичне водоничне везе упоредо са C–H/O интеракцијама у *орто* положају у односу на супституент. Ови резултати могу бити важни за препознавање C–H/O интеракција ароматичних прстенова у кристалним структурама протеничких система.

[1] H. Park, J. Yoon, C. Seok, J. Phys. Chem. B, 112 (3) (2008) 1041-1048.

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

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

C–H/O INTERACTIONS OF AROMATIC RINGS IN PROTEINS: CRYSTALLOGRAPHIC STUDY

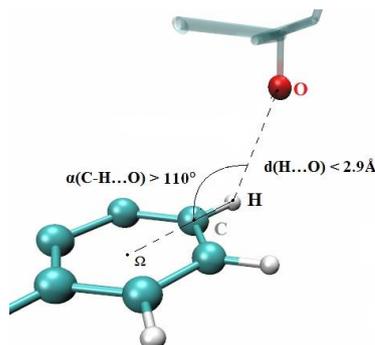
J. Lj. Dragelj^a, D. M. Božinovski^b, I. Stanković^c, D. Ž. Veljković^a, S. D. Zarić^{a,d}

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

^bHelmholtz Centre for Environmental Research – UFZ, Department of Proteomics, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany; ^cICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; ^dDepartment of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P. O. Box 23874, Doha, Qatar

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

C–H/O interactions represent weak hydrogen bonds that stabilize protein structures where they contribute up to 25% among the total number of detected hydrogen bonds [1]. In our previous work, we showed that C–H/O interactions do not show strong preference for linear contacts and that the energy of C–H/O interactions of aromatic C–H donors depends on the type of atom or group in *ortho*-position to the interacting C–H group [2,3].



In this work, C–H/O interactions of aromatic C–H donors within proteins have been studied by analyzing the data in the Protein Data Bank (PDB). The C–H/O interactions were studied between aromatic donors (phenylalanine, tyrosine and tryptophan) and acceptors (alcohol, amide and carbonyl group). The analysis of the C–H–O angle indicates that protein C–H donors do not show preference for linear contacts. Although there is no tendency for linear C–H/O interactions, only around 3% of C–H/O interactions are bifurcated. Furthermore, the analyses of C–H/O interactions indicate the influence of simultaneous classical hydrogen bonds, especially for tyrosine systems. The hydroxyl group of aromatic ring of tyrosine plays an important role by forming simultaneous classical hydrogen bond along with C–H/O interaction in *ortho* position to the substituent. These results can be important for recognizing C–H/O interactions of aromatic rings in the crystal structures of proteic systems.

[1] H. Park, J. Yoon, C. Seok, J. Phys. Chem. B, 112 (3) (2008) 1041-1048.

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

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

KRISTALNE STRUKTURE HLORIDO I IZOCIJANATO KOMPLEKSA Ni(II) SA KONDENZACIONIM PROIZVODOM 2-(DIFENILFOSFINO)BENZALDEHIDA I ŽIRAROVOG T REAGENSA

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

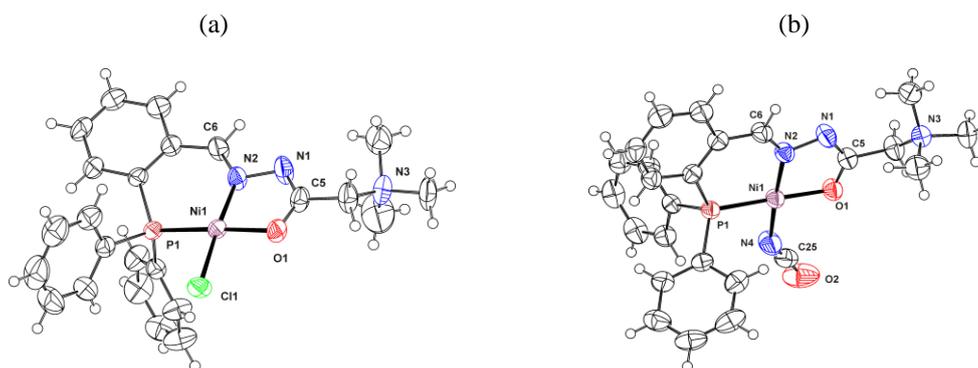
^aHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12–16, 11000 Beograd, Srbija;

^bFakultet za hemiju i hemijsku tehnologiju, Univerzitet u Ljubljani, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenija

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

U ovom radu sintetisana su dva kvadratno-planarna kompleksa Ni(II) sa kondenzacionim proizvodom 2-(difenilfosfino)benzaldehida i Žirarovog T reagensa i različitim monodentatima (hloridom i cijanatom), a strukture ovih kompleksa su određene rendgenskom strukturnom analizom. Osnovni kristalografski podaci za hlorido kompleks, $[\text{NiLCI}]\text{BF}_4$, odnosno izocijanato kompleks, $[\text{NiL}(\text{NCO})]\text{BF}_4$ dati su redom: formula $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{BClF}_4\text{N}_3\text{NiOP}$, $M_r = 584,42$, veličina kristala $0,50 \times 0,30 \times 0,20$ mm, monoklinični kristalni sistem, prostorna grupa $C2/c$, $a = 26,6563(18)$, $b = 10,4868(3)$, $c = 25,6357(17)$ Å, $\beta = 123,101(9)^\circ$, $V = 6003,2(6)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_x = 1,293$ g cm⁻³, utičnjavanje sa F^2 (331 parametar i 6878 nezavisnih refleksija) dalo je $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0598$, $wR_2(F^2) = 0,2088$, $S = 1,052$; formula $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{BF}_4\text{N}_4\text{NiO}_2\text{P}$, $M_r = 590,99$, veličina kristala $0,40 \times 0,30 \times 0,10$ mm, rombičan kristalni sistem, prostorna grupa $Pbca$, $a = 12,5489(2)$, $b = 15,1189(2)$, $c = 27,5476(4)$ Å, $V = 5226,48(13)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_x = 1,502$ g cm⁻³, utičnjavanje sa F^2 (349 parametara i 5987 nezavisnih refleksija) dalo je $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0379$, $wR_2(F^2) = 0,1050$, $S = 1,031$.

Molekulske strukture Ni(II) kompleksa prikazane su na slici 1.



Slika 1. Molekulske strukture kompleksa $[\text{NiLCI}]^+$ (a) i $[\text{NiL}(\text{NCO})]^+$ (b)

CRYSTAL STRUCTURES OF CHLORIDO AND ISOCYANATO Ni(II) COMPLEXES WITH CONDENSATION PRODUCT OF 2-(DIPHENYLPHOSPHINO)BENZALDEHYDE AND GIRARD'S T REAGENT

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

^aFaculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12–16, 11000 Belgrade, Serbia; ^bFaculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenia
e-mail: mrm@chem.bg.ac.rs

In the present paper two square-planar Ni(II) complexes with condensation product of 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde and Girard's T reagent and different monodentates (chloride and cyanate) were synthesized and both structures were determined by X-ray crystal analysis. The main crystallographic data for chlorido, [NiLCl]BF₄, and isocyanato complex, [NiL(NCO)]BF₄, respectively, are as follows: formula C₂₄H₂₆BClF₄N₃NiOP, *M_r* = 584.42, crystal size 0.50 × 0.30 × 0.20 mm, monoclinic crystal system, space group *C2/c*, *a* = 26.6563(18), *b* = 10.4868(3), *c* = 25.6357(17) Å, *β* = 123.101(9)°, *V* = 6003.2(6) Å³, *Z* = 8, *ρ_x* = 1.293 g cm⁻³, refinement on *F*² (331 parameters and 6878 independent reflections) yielded *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.0598, *wR*₂(*F*²) = 0.2088, *S* = 1.052; formula C₂₅H₂₆BF₄N₄NiO₂P, *M_r* = 590.99, crystal size 0.40 × 0.30 × 0.10 mm, orthorhombic crystal system, space group *Pbca*, *a* = 12.5489(2), *b* = 15.1189(2), *c* = 27.5476(4) Å, *V* = 5226.48(13) Å³, *Z* = 8, *ρ_x* = 1.502 g cm⁻³, refinement on *F*² (349 parameters and 5987 independent reflections) yielded *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.0379, *wR*₂(*F*²) = 0.1050, *S* = 1.031.

Molecular structures of Ni(II) complexes are given in Figure 1.

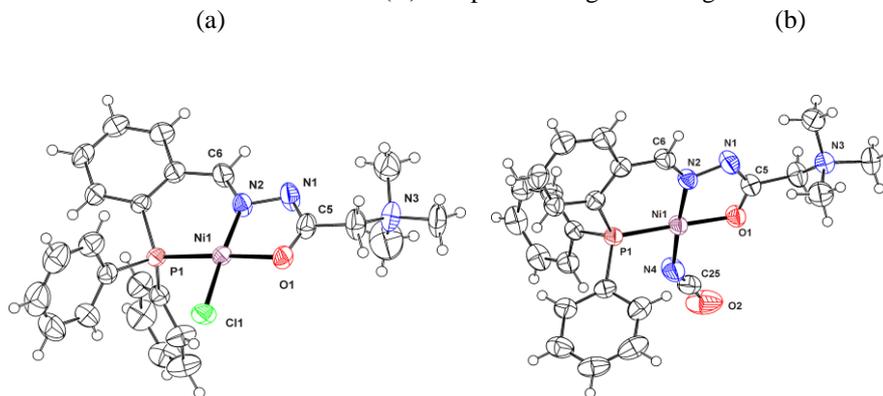


Figure 1. Molecular structures of complexes [NiLCl]⁺ (a) i [NiL(NCO)]⁺ (b)

НОВИ АРСЕНАТ $\text{SrNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ЦУМКОРИТСКОГ ТИПА СТРУКТУРЕ

С. Ковач^а, Т. Ђорђевић^б, Ј. Карановић^а

^аЛабораторија за кристалографију, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Бушина 7, 11000 Београд, Србија, ^бInstitut für Mineralogie und Kristallographie-Geozentrum, Universität Wien, Althansstr. 14, A-1090 Wien, Austria.
e-mail: sabinakovac@yahoo.com

Ново једињење, $\text{SrNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, добијено је хидротермалном синтезом из смеше $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, As_2O_5 и дестиловане воде. Кристална структура одређена је методом рендгенске дифракције на монокристалу (CCD детектор, МоКа зрачење, 290 K, $\theta_{\text{max}} = 30,50^\circ$). Утачњавањем 46 параметара добијене су следеће вредности R – фактора: $R_1 = 0,0369$, $wR_2 = 0,0626$ за све 642 рефлексije и $R_1 = 0,0292$ за 563 рефлексije са $I \geq 2\sigma(I)$. Кристалографски подаци: $a = 9,1729(18)$, $b = 6,2025(12)$, $c = 7,562(3)$ Å, $\beta = 114,41(2)$, $V = 391,76(17)$ Å³, $Z = 2$.

$\text{SrNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ кристалише у моноклиничној просторној групи $C2/m$. Члан је групе цумкорита (једињења опште формуле $M1^{2+}(M2^{2+,3+})_2(\text{XO}_4)_2(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_2$; $M1 = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Bi}$; $M2 = \text{Al}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; и $X = \text{P}, \text{S}, \text{V}, \text{As}, \text{Se}$ [1]. Структура једињења је типска структура групе цумкорита ($C2/m$, $Z = 2$) коју су први одредили Тилманс и Геберт [2]. До сада су познате три различите јединичне ћелије ниже симетрије [1].

Структура $\text{SrNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ састоји се од $[\text{Ni}(\text{AsO}_4)(\text{H}_2\text{O})]^-$ слојева које формирају октаедри $\text{NiO}_4(\text{OH})_2$ и тетраедри AsO_4 делећи заједничке ивице и рогљеве. Слојеви су паралелни ab -равни. Између слојева налазе се атоми стронцијума који су координисани са осам кисеоника средњег међуатомског растојања $\langle \text{Sr}-\text{O} \rangle$ од 2,69(2) Å. Постоји шест краћих $\text{Sr}-\text{O}$ веза од 2,574(3) (×4) и 2,616(5) (×2) и две дуже везе од 2,977(4) Å. Координациони полиедар је двоструко крунисани октаедар. Октаедри $\text{NiO}_4(\text{OH})_2$ су благо деформисани са просечним растојањем $\langle \text{Ni}-\text{O} \rangle$ од 2,0625(2) Å што је у сагласности са вредношћу 2,07 која је израчуната из суме ефективних јонских радијуса [3]. Појединачне дужине $\text{As}-\text{O}$ веза варирају од 1,671(4) до 1,704(4) Å.

У овом једињењу постоје две водоничне везе које су различитих дужина: $\text{O1}-\text{H1}\cdots\text{O4}$ је 2,586 и $\text{O1}-\text{H2}\cdots\text{O1}$ је 2,954 Å.

Аутори се захваљују Аустријској научној фондацији (FWF) (V203-N19) и Министарству просвете, науке и технолошког развоја Владе Републике Србије (III45007) за финансијску подршку.

[1] T. Mihajlović and H. Effenberger, Min. Mag. 68 (2004) 757–767.

[2] E. Tillmanns and W. Gebert, Acta Cryst. B29 (1973) 2789–2794.

[3] R. D. Shannon, Acta Cryst. A32 (1976) 751–767.

A NEW ARSENATE $\text{SrNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ RELATED TO TSUMCORITE

S. Kovač^a, T. Đorđević^b, Lj. Karanović^a

^aLaboratory for Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Dušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^bInstitut für Mineralogie und Kristallographie-Geozentrum, Universität Wien, Althansstr. 14, A-1090 Wien, Austria.

e-mail: sabinakovac@yahoo.com

The new compound $\text{SrNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ was synthesized under hydrothermal conditions from a mixture of $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, As_2O_5 and distilled water. Its crystal structure was solved using single-crystal X-ray diffraction data (CCD detector, MoK α radiation, 290 K, $\theta_{\text{max}} = 30.50^\circ$). The refinement on F^2 with 46 parameters and 642 unique reflections yielded $R_1 = 0.0369$, $wR_2 = 0.0626$, and $R_1 = 0.0292$ for 563 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$. Crystal data: $a = 9.1729(18)$, $b = 6.2025(12)$, $c = 7.562(3)$ Å, $\beta = 114.41(2)$, $V = 391.76(17)$ Å³, $Z = 2$.

$\text{SrNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$. It represents the member of the tsumcorite group (compounds with the general formula $M1^{2+}(M2^{2+,3+})_2(\text{XO}_4)_2(\text{H}_2\text{O},\text{OH})_2$; $M1 = \text{Na, Ca, Sr, Pb, Bi}$; $M2 = \text{Al, Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co, Ni, Cu, Zn}$; and $X = \text{P, S, V, As, Se}$ [1]. Its crystal structure belongs to the parental (tsumcorite) structure type of the tsumcorite group ($C2/m$, $Z = 2$), defined by Tillmanns and Gebert [2]. Three different unit cells with lower symmetry are known so far [1].

The structure of $\text{SrNi}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ consists of $[\text{Ni}(\text{AsO}_4)(\text{H}_2\text{O})]^-$ layers parallel to the ab -plane, which are formed by the $\text{NiO}_4(\text{OH}_2)_2$ octahedra and AsO_4 tetrahedra via shared edges and corners. Between these layers are situated Sr atoms which are coordinated with eight (6+2) oxygen atoms (average $\langle\text{Sr}-\text{O}\rangle$ bond length 2.69(2) Å). There are six shorter Sr–O bonds of 2.574(3) (×4) and 2.616(5) (×2) and two longer bonds of 2.977(4) Å. The coordination polyhedron is dicapped octahedron. The $\text{NiO}_4(\text{OH}_2)_2$ octahedra are slightly deformed with the average $\langle\text{Ni}-\text{O}\rangle$ distance of 2.0625(2) Å, which is in agreement with the value of 2.07 calculated from the sum of effective ionic radii [3]. The individual As–O bond lengths vary from 1.671(4) to 1.704(4) Å.

In the title compound the two hydrogen bonds are of different lengths: $\text{O1}-\text{H1}\cdots\text{O4}$ is 2.586 and $\text{O1}-\text{H2}\cdots\text{O1}$ is 2.954 Å.

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] T. Mihajlović and H. Effenberger, *Min. Mag.* 68 (2004) 757–767.

[2] E. Tillmanns and W. Gebert, *Acta Cryst. B* 29 (1973) 2789–2794.

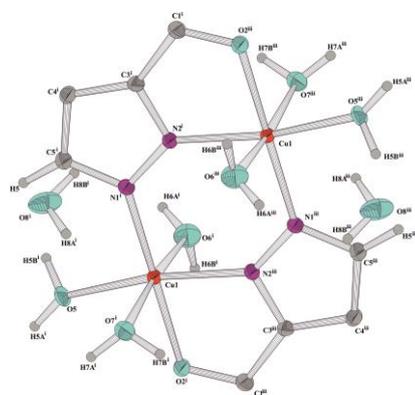
[3] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751–767.

**CRYSTAL STRUCTURE OF DINUCLEAR
4-NITRO-3-PYRAZOLECARBOXYLATO COPPER(II) COMPLEX,
[Cu₂(C₄HN₃O₄)₂(H₂O)₆]·2H₂O**

**Tamara Đorđević^a, Jelena Rogan^b, Milica Kosović^c, Eugen Libowitzky^a,
Gerald Giester^a, Željko Jačimović^c**

^aUniversity of Vienna, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria, ^bFaculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia, ^cFaculty of Metallurgy and Technology, University of Montenegro, Cetinjski put, 81000 Podgorica, Montenegro.
e-mail: tamara.djordjevic@univie.ac.at

As part of a systematic study on complexing properties of pyrazolyl molecules, a new dinuclear complex [Cu₂(C₄HN₃O₄)₂(H₂O)₆]·2H₂O, containing the 4-nitro-3-



pyrazolecarboxylate dianion (pz) was synthesized by slow evaporation from an ethanol solution of 4-nitro-3-pyrazolecarboxylic acid and Cu(OAc)₂ in mole ratio 1:2. Carefully selected crystals were investigated by means of single-crystal X-ray diffraction (200 K, MoK α -radiation, $2\theta_{\max} = 60^\circ$) and infrared spectroscopy (IR). The title compound crystallizes in space group $P2_1/n$, with unit cell parameters of $a = 10.181(2)$ Å, $b = 6.4474(13)$ Å, $c = 14.451(3)$ Å, $\beta = 93.35(3)^\circ$, $V = 946.9(3)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 588$, $\rho_x = 2.039$ g cm⁻³. The refinement on F^2 (146 parameters) yielded

$R_1 = 0.0293$, $wR_2 = 0.0757$, $S = 1.097$ for all data, and $R_1 = 0.0268$ for 2880 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$.

Cu(II) atoms are in a 4+2 environment (Figure) which can be described as extremely distorted octahedron along O6–Cu–O7, due to the Jan-Teller effect. A three-dimensional framework is governed by intermolecular hydrogen bonds between uncoordinated O atoms of COO and NO₂ groups from pz and lattice water molecules. The Cu–Cu distance in a centrosymmetric dinuclear unit is 3.903 Å, which is apparently too long for magnetic coupling. Numerous IR bands found in the wavenumber region between 3600 and 2800 cm⁻¹ confirmed the presence of nine medium to weak hydrogen bonds (O...O = 2.707(2) to 3.111(2) Å).

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Austrian Student Exchange Service (ÖAD) and the Austrian Ministry of Science (BMWF) (Bilateral cooperation project with Montenegro 2013–14, Grant no. ME05/2013).