

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

XX КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова

XX CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts

Авала, Београд – Avala, Belgrade
13. јун – 15. јун 2013.

XX КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова

XX CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts

Издавач – Publisher

- Српско кристалографско друштво
Ђушина 7, 11 000 Београд, Србија, тел./факс: 2635-217
- Serbian Crystallographic Society
Đušina 7, 11 000 Belgrade, Serbia, phone/fax: 381-11-2635-217

За издавача - For the publisher

Слађана Новаковић – Slađana Novaković

Технички уредник - Technical editor

Зоран Томић – Zoran Tomić
Слађана Новаковић – Slađana Novaković
Ђорђе Француски – Đorđe Francuski
Бојана Француски – Bojana Francuski

Издавање ове публикације омогућено је финансијском помоћи Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

The publication is financially supported by Ministry of Education, Science and Technological development, Republic of Serbia

© Српско кристалографско друштво - Serbian Crystallographic Society
ISSN 0354-5741

Штампа – Printing:

Графичка школа
Нови Београд
Grafička škola
Novi Beograd

Тираж – Copies: 100
Београд – Belgrade
2013.

**XX КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

**XX CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

НАУЧНИ ОДБОР / SCIENTIFIC COMMITTEE:

др Агнеш Капор, ПМФ Нови Сад/**dr Agneš Kapor**, PMF Novi Sad
др Дејан Полети, ТМФ Београд/**dr Dejan Poleti**, TMF Belgrade
др Љиљана Карановић, РГФ Београд/ **dr Ljiljana Karanović**, RGF Belgrade
др Снежана Зарић, ХФ Београд/**dr Snežana Zarić**, HF Belgrade
др Братислав Антић, ИНН „ВИНЧА“/**dr Bratislav Antić**, INN „VINČA“
др Зоран Томић, ИНН „ВИНЧА“/**dr Zoran Tomić**, INN „VINČA“
др Александар Кременовић, РГФ Београд/ **dr Aleksandar Kremenović**, RGF Belgrade
др Оливера Клисурић, ПМФ Нови Сад/**dr Olivera Klisurić**, PMF Novi Sad
др Јелена Роган, ТМФ Београд/**dr Jelena Rogan**, TMF Belgrade
др Слађана Новаковић, ИНН „ВИНЧА“/**dr Slađana Novaković**, INN „VINČA“
др Горан Богдановић, ИНН „ВИНЧА“/**dr Goran Bogdanović**, INN „VINČA“

ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР / ORGANIZATION COMMITTEE:

др Слађана Новаковић, ИНН „ВИНЧА“/**dr Slađana Novaković**, INN „VINČA“
др Горан Богдановић, ИНН „ВИНЧА“/**dr Goran Bogdanović**, INN „VINČA“
др Зоран Томић, ИНН „ВИНЧА“/**dr Zoran Tomić**, INN „VINČA“
др Наташа Јовић, ИНН „ВИНЧА“/**dr Nataša Jović**, INN „VINČA“
др Јован Блануша, ИНН „ВИНЧА“/**dr Jovan Blanuša**, INN „VINČA“
Марија Прекајски, ИНН „ВИНЧА“/**Marija Prekajski**, INN „VINČA“
мр Бојана Француски, ИНН „ВИНЧА“/**mr Bojana Francuski**, INN „VINČA“
др Александра Росић, РГФ Београд/**dr Aleksandra Rosić**, RGF Belgrade
др Ђорђе Француски, ИМГГИ Београд/**dr Đorđe Francuski**, IMGGE Belgrade

Организатори / Organizers:

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY



ИНСТИТУТ ЗА НУКЛЕАРНЕ НАУКЕ „ВИНЧА”
VINČA INSTITUTE OF NUCLEAR SCIENCES



Покровитељи / Sponzors:

МИНИСТАРСТВО ПРОСВЕТЕ, НАУКЕ И
ТЕХНОЛОШКОГ РАЗВОЈА РЕПУБЛИКЕ СРБИЈЕ

MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE AND
TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT, REPUBLIC OF SERBIA



ИНТЕРНАЦИОНАЛНА УНИЈА ЗА КРИСТАЛОГРАФИЈУ
INTERNATIONAL UNION OF CRYSTALLOGRAPHY



CONTENT - САДРЖАЈ

PLENARY LECTURES - ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

FROM MOLECULES TO MULTIPLE CRYSTAL FORMS: A CRYSTAL ENGINEERING JOURNEY Fabrizia Grepioni	2
NON-CENTROSYMMETRIC – STILL AN ISSUE? Horst Borrmann	4
NON-COVALENT INTERACTIONS – THEORETICAL INSIGHTS AND EXPERIMENTAL EVIDENCES S.J.Grabowski	5
SPONTANEOUS RESOLUTION TO RACEMIC AND DIASTEREOMERIC CONGLOMERATES– ENANTIO- AND DIASTEREOSELECTION THROUGH CRYSTALLIZATION Christoph Janiak	7
KNOWLEDGE-BASED ENERGY PROFILING OF PROTEIN SUBSTRUCTURES: INSIGHT INTO PROTEIN-BACKBONE H-BONDS CONTRIBUTION TO PROTEIN-PEPTIDE BINDING Nenad Juranić	9
FROM PHOTOCHEMICAL AND NON-PHOTOCHEMICAL NUCLEATION INDUCED BY LASER TO EXPERIMENTAL AND THEORETICAL INTERACTION ENERGY DETERMINATION: CARBAMAZEPINE FORM III, A COMPLETE STUDY. Anne Spasojevic-de Biré, Aziza Ikni, Nouha El Hassan, Bertrand Clair, Philippe Scouflaire, Jean-Michel Gillet, Nour Eddine Ghermani	11
NANOMETER SCALE STRUCTURE FROM TOTAL SCATTERING APPROACH – OVERVIEW OF THREE CUBIC SYSTEMS Emil S. Bozin	14

СТРУКТУРА НА НАНОСКАЛИ ИЗ ЕКСПЕРИМЕНАТА ТОТАЛНОГ РАСЕЈАЊА – ПРЕГЛЕД ТРИ КУБНА СИСТЕМА Емил С. Божин	15
--	----

ORAL PRESENTATIONS - САОПШТЕЊА

CRYSTAL STRUCTURE OF (2,2'-DIPYRIDYLAMINE)- μ_3 -(1,3- BENZENEDICARBOXYLATO)ZINC(II) L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti	18
---	----

KRISTALNA STRUKTURA (2,2'-DIPYRIDILAMIN)- μ_3 -(1,3- BENZENDIKARBOKSILATO)CINKA(II) L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti	19
--	----

STRUCTURES OF Pd(II) AND Pt(II) COMPLEXES WITH 2- (DIPHENYLPHOSPHINO)BENZALDEHYDE 1- ADAMANTOYLHYDRAZONE Marko V. Rodić, Milena Đorđević, Dejan Jeremić, Vera Simić, Ilija Brčeski, Vukadin M. Leovac	20
---	----

STRUKTURE KOMPLEKSA Pd(II) I Pt(II) SA 2- (DIFENILFOSFINO)BENZALDEHID 1-ADAMANTOILHIDRAZONOM Marko V. Rodić, Milena Đorđević, Dejan Jeremić, Vera Simić, Ilija Brčeski, Vukadin M. Leovac	21
--	----

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF 3- (1-(2-HYDROXYETHYLAMINO) ETHYLIDENE) CHROMAN-2,4-DIONE- PALLADIUM(II) COMPLEX Danijela Lj. Stojković, Verica V. Jevtić, Nenad Vuković, Slobodan Sukdolak, Gordana P. Radić, Olivera R. Klisurić and Srećko R. Trifunović	22
--	----

SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I KRISTALNA STRUKTURA 3-(1-(2- HIDROKSJETILAMINO)ETILIDEN)HROMAN- -2,4- DION- PALADIJUM(II) KOMPLEKSA Danijela Lj. Stojković, Verica V. Jevtić, Nenad Vuković, Slobodan Sukdolak, Gordana P. Radić, Olivera R. Klisurić and Srećko R. Trifunović	23
---	----

THEORETICAL AND CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF HYDROGEN BONDS IN TETRAHEDRAL COMPLEXES; COMPARISON WITH OCTAHEDRAL COMPLEXES	
M. Misini , <u>M. Milovanović</u> , J. Andrić , S. Zarić	24
ТЕОРИЈСКО И КРИСТАЛОГРАФСКО ПРОУЧАВАЊЕ ВОДНИЧНИХ ВЕЗА У ТЕТРАЕДАРСКИМ КОМПЛЕКСИМА; ПОРЕЂЕЊЕ СА ОКТАЕДАРСКИМ КОМПЛЕКСИМА	
М. Мисини , <u>М. Миловановић</u> , Ј. Андрић , С. Зарић	25
POLYMORPHISM AND X-RAY DIFFRACTION DATA FOR FOR 4-BUTYLOXYPHENYL 4'-DECYLOXYBENZOATE	
M. Cvetinov, M. Stojanović, D. Obadović, S. Rakić, A. Vajda, K. Fodor-Csorba, N. Éber	26
POLIMORFIZAM I PODACI DIFRAKCIJE X-ZRAKA ZA 4-BUTILOKSIFENIL 4'-DECILOKSIBENZOAT	
M. Cvetinov, M. Stojanović, D. Obadović, S. Rakić, A. Vajda, K. Fodor-Csorba, N. Éber	27
CRYSTAL STRUCTURE OF (2E)-2-[1-(PYRIDIN-3-YL)ETHYLIDENE]HYDRAZINECARBOXAMIDE HYDROCHLORIDE DIHYDRATE AND THE CORRESPONDING Zn(II) COMPLEX	
<u>B. Čobeljić</u> , A. Pevec , I. Turel , D. Sladić , K. Anđelković	28
KRISTALNE STRUKTURE LIGANDA (2E)-2-[1-(PIRIDIN-3-IL)ETILIDEN]HIDRAZINKARBOKSAMID-HIDROHLORID-DIHIDRATA I NJEGOVOG KOMPLEKSA SA Zn(II)	
<u>B. Čobeljić</u> , A. Pevec , I. Turel , D. Sladić , K. Anđelković.....	29
CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM CHEMICAL STUDY OF CH/O INTERACTIONS BETWEEN COORDINATED WATER MOLECULE AND AROMATIC C-H DONOR	
<u>D. Ž. Veljković</u> , V. Ribić, S. D. Zarić	30
КРИСТАЛОГРАФСКО И КВАНТНО-ХЕМИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ СН/О ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ КООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА ВОДЕ И АРОМАТИЧНИХ С-Н ДОНОРА	
<u>Д. Ж. Вељковић</u> , В. Рибич , С. Д. Зарић	31

INTERACTIONS OF AROMATIC MOLECULES AT LARGE HORIZONTAL DISPLACEMENTS Goran V. Janjić, Dragan B. Ninković, Dušan Ž. Veljković, Dušan N. Sredojević, Snežana D. Zarić	32
INTERAKCIJE AROMATIČNIH MOLEKULA NA VELIKIM HORIZONTALNIM POMACIMA Goran V. Janjić, Dragan B. Ninković, Dušan Ž. Veljković, Dušan N. Sredojević, Snežana D. Zarić	33
CRYSTALLIZATION SHELF N. Danilovic, A. Janicijevic, B. Cabric	34
KRISTALIZACIONA POLICA N. Danilovic, A. Janicijevic, B. Cabric	35
STACKING INTERACTIONS BETWEEN 2, 2'-BIPYRIDINE LIGANDS IN CRYSTAL STRUCTURES OF SQUARE-PLANAR METAL COMPLEXES P.V. Petrović, G.V. Janjić, D.N. Sredojević, S.D. Zarić	36
STEKING INTERAKCIJE IZMEĐU 2,2' – BIPYRIDINSKIH LIGANADA U KRISTALNIM STRUKTURAMA KVADRATNO PLANARNIH METALNIH KOMPLEKSA P.V. Petrović, G.V. Janjić, D.N. Sredojević, S.D. Zarić	37
USE OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA TO PREDICT MOLECULAR TARGETS OF STEROIDAL ANTI-TUMOR COMPOUNDS Edward T. Petri, Andjelka Čelić, Olivera Klisurić, Jovana J. Ajduković, Evgenija A. Djurendić, Katarina M. Penov Gaši and Marija Sakač	38
КОРИШЋЕЊЕ КРИСТАЛОГРАФСКИХ ПОДАТАКА ЗА ПРЕДВИЂАЊЕ МОЛЕКУЛАРНИХ МЕТА СТЕРОИДНИХ АНТИ-ТУМОРСКИХ ЈЕДИЊЕЊА Едвард Петри, Анђелка Ћелић, Оливера Клисурић, Јована Ајдуковић, Евгенија Ђурендић, Катарина Пенев-Гаши и Марија Сакач	39

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL CHARGE DENSITY STUDY OF A FUNCTIONALIZED HEXAVANADATE Xiao Xu , Nada Bošnjaković-Pavlović , Sladjana Novaković , Jean- Michel Gillet , Yongge Wei , Nour Eddine Ghermani , Anne Spasojević-de Biré	40
EXPERIMENTALNO I TEORIJSKO ISPITIVANJE GUSTINE NAELEKTRISANJA FUNKCIONALIZOVANIH HEKSAVANADATA Xiao Xu , Nada Bošnjaković-Pavlović , Sladjana Novaković , Jean- Michel Gillet , Yongge Wei , Nour Eddine Ghermani , Anne Spasojević-de Biré	41
COLLECTION OF CRYSTALS AND MINERALS AS A TEACHING TOOL IN SCIENCE T. J. Halaši , S. S. Kalamković , J. N. Mandić	42
ZBIRKA KRISTALA I MINERALA KAO NASTAVNO SREDSTVO U PRIRODNIM NAUKAMA T. J. Halaši , S. S. Kalamković , J. N. Mandić	43
THE THREE SQUARE-PLANAR COMPLEXES OF Ni(II) WITH ETIL (2 <i>E</i>)- 2-[2-(DIPHENYLPHOSPHINO)BENZYLIDENE] HYDRAZINECARBOXYLATE AND MONODENTATE PSEUDOHALIDES M. Milenković , G. Cantoni , A. Bacchi , D. Sladić , K. Anđelković	44
KVADRATNO-PLANARNI KOMPLEKSI Ni(II) SA ETIL-(2 <i>E</i>)-2-[2- (DIFENILFOSFINO)BENZILIDEN]HIDRAZINKARBOKSILATOM I MONODENTATNIM PSEDOHALOGENIDIMA M. Milenković , G. Cantoni , A. Bacchi , D. Sladić , K. Anđelković	45
PARALLEL ALIGNMENT INTERACTIONS OF COORDINATING WATER MOLECULE AND C ₆ -AROMATIC RING J. P. Blagojević , D. Z. Vojislavljević-Vasilev , A. S. Marković , G. V. Janjić , S. D. Zarić	46
ПАРАЛЕЛНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ КООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА ВОДЕ И С ₆ -АРОМАТИЧНОГ ПРСТЕНА Ј. П. Благојевић , Д. З. Војислављевић-Василев , А. С. Марковић , Г. В. Јањић , С. Д. Зарић	47

CRYSTAL STRUCTURE OF <i>bis</i> (S-BUTIL-THIOSALICYLATE)- - PALLADIUM(II) COMPLEX <u>M. Ž. Mijajlović</u>, M. V. Nikolić, G. P. Radić, V. V. Jevtić, Z. R. Ratković, G. A. Bogdanović, V. Divjaković, S. Novaković and S. R. Trifunović	48
KRISTALNA STRUKTURA <i>bis</i> (S-BUTIL-- TIOSALICILATO)PALADIJUM(II) KOMPLEKSA <u>M. Ž. Mijajlović</u>, M. V. Nikolić, G. P. Radić, V. V. Jevtić, Z. R. Ratković, G. A. Bogdanović, V. Divjaković, S. Novaković i S. R. Trifunović	49
SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COPPER(II) COMPLEX WITH PYRIDOXALAMINOGUANIDINE M. M. Lalović, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, V. Divjaković	50
SINTEZA I STRUKTURA KOMPLEKSA BAKRA(II) SA PIRIDOKSALAMINOGVANIDINOM M. M. Lalović, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, V. Divjaković	51
THE DETERMINATION OF ZERO FIELD SPLITTING PARAMETER IN TRANSITION METAL COMPLEXES <u>Marko Perić</u>, Pablo García-Fernández, Matija Zlatar, Maja Gruden-Pavlović	52
ODREĐIVANJE ZFS PARAMETRA U KOMPLEKSIMA PRELAZNIH METALA <u>Marko Perić</u>, Pablo García-Fernández, Matija Zlatar, Maja Gruden-Pavlović ,.....	53
CRYSTAL STRUCTURE OF THE BODY-CENTERED TETRAGONAL TECTOSILICATE $K_{1,13}Al_{1,13}Si_{0,87}O_4$ <u>P. Vulić</u>, B. Lazić, A. Kremenović	54
KRISTALNA STRUKTURA UNUTRAŠNJE-CENTRIRANOG TETRAGONALNOG TEKTOSILIKATA $K_{1,13}Al_{1,13}Si_{0,87}O_4$ <u>P. Vulić</u>, B. Lazić, A. Kremenović	55

CRYSTAL STRUCTURE OF BINUCLEAR Cu(II) COMPLEX WITH S-METHYL DERIVATIVE OF THIOSALYLICILIC ACID
M. V. Nikolić, M. Ž. Mijajlović, G. P. Radić, V. V. Jevtić, Z. R. Ratković, G. A. Bogdanović, V. Divjaković, S. Novaković and S. R. Trifunović 56

KRISTALNA STRUKTURA BINUKLEARNOG KOMPLEKSA BAKRA(II) SA S-METIL DERIVATOM TIOSALICILNE KISELINE
M. V. Nikolić, M. Ž. Mijajlović, G. P. Radić, V. V. Jevtić, Z. R. Ratković, G. A. Bogdanović, V. Divjaković, S. Novaković i S. R. Trifunović 57

POSTER PRESENTATIONS - ПОСТЕРСКА СЕКЦИЈА

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHROME DOPED SPHENE PIGMENTS
Jelena Pantić, Marija Prekajski, Miroslav Dramićanin, Nadica Abazović, Nikola Vuković, Aleksandar Kremenović, Branko Matović..... 60

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КЕРАМИЧКИХ ПИГМЕНТАТА НА БАЗИ СФЕНА ДОПИРАНИХ ХРОМОМ
Јелена Пантић, Марија Прекајски, Мирослав Драмићанин, Надица Абазовић, Никола Вуковић, Александар Кременовић, Бранко Матовић 61

THERMAL STABILITY OF $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.5$) SOLID SOLUTIONS
M. Prekajskia, J. Pantića, Viktor Fruthb, Lidija V. Trandafilovića, B. Matovića, A. Kremenovićc..... 62

ТЕРМИЧКА СТАБИЛНОСТ $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.5$) ЧВРСТИХ РАСТВОРА
M. Prekajskia, J. Pantića, Viktor Fruthb, Lidija V. Trandafilovića, B. Matovića, A. Kremenovićc..... 63

CRYSTAL STRUCTURES OF $Cd_5(VO_4)_2(OH)_4$ AND CdV_3O_7
T. Đorđević and Lj. Karanović 64

КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ $Cd_5(VO_4)_2(OH)_4$ И CdV_3O_7 <u>Т. Ђорђевић</u> и <u>Љ. Карановић</u>.....	65
INCLUSION COMPLEX OF PIROXICAM AND 2-HYDROXYPROPYL- β - CYCLODEXTRIN <u>S. Plić-Stojanović</u>, V. Nikolić, Lj. Nikolić, M. Cakić, A. Zdravković, A. Kapor, M. Popsavin	66
INKLUZIONI KOMPLEKS PIROKSIKAMA I 2-HIDROKSIPROPIL- β - SIKLODEKSTRINA <u>S. Plić-Stojanović</u>, V. Nikolić, Lj. Nikolić, M. Cakić, A. Zdravković, A. Kapor, M. Popsavin	67
TUBE FOR OBTAINING CRYSTALS <u>N. Danilović</u>, A. Janićijević, B. Čabrić,	68
CEV ZA DOBIJANJE KRISTALA <u>N. Danilović</u>, A. Janićijević, B. Čabrić,	69
STRUCTURE OF 5-(4-METOXHYPHENYLAZO)-3-CYANO-6- HYDROXY-4-METHYL-2-PYRIDONE IN SOLID STATE AND SOLUTION <u>J. Mirković</u>, N. Trišović, J. Rogan, D. Poleti, G. Ušćumlić, D. Mijin	70
STRUKTURA 5-(4-METOKSIFENILAZO)-3-CIJANO-6-HIDROKSI--4- METIL-2-PIRIDONA U ČVRSTOM STANJU I RASTVORIMA <u>J. Mirković</u>, N. Trišović, J. Rogan, D. Poleti, G. Ušćumlić, D. Mijin	71
TSUMCORITE – LIKE STRUCTURE OF ARSENATE $BaMg_2(AsO_4)_2(H_2O)_2$ <u>S. Šutović</u>, T. Đorđević, Lj. Karanović	72
СТРУКТУРА АРСЕНАТА $BaMg_2(AsO_4)_2(H_2O)_2$ СЛИЧНА СТРУКТУРИ МИНЕРАЛА ЦУМКОРИТА <u>С. Шутовић</u>, <u>Т. Ђорђевић</u>, <u>Љ. Карановић</u>	73
SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF <i>meso</i> -1,2- -DIPHENYL- ETHYLENEDIAMINE- <i>N,N'</i> -DI-3-PROPANOATE- -PALLADIUM(II) COMPLEX V. V. Jevtić, G. P. Radić, Z. R. Ratković, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, V. Divjaković, <u>S. R. Trifunović</u>	74

SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA <i>mezo</i> -1,2- -DIFENIL-ETILENDIAMIN- <i>N,N'</i> -DI-3-PROPANOATO- -PALADIJUM(II) KOMPLEKSA V. V. Jevtić, G. P. Radić, Z. R. Ratković, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, V. Divjaković, <u>S. R. Trifunović</u>	75
DEVELOPMENT OF AN OPTIMIZED SCREENING PROTOCOL FOR IDENTIFICATION OF COMPOUNDS WITH ANTI-TUMOR PROPERTIES FROM CRYSTAL STRUCTURE DATA <u>Andjelka Ćelić</u>, Edward T. Petri, Olivera Klisurić and Marija Sakač	76
УПОТРЕБА КРИСТАЛНИХ СТРУКТУРА У РАЗВОЈУ ОПТИМИЗОВАНОГ СКРИНИНГ ПРОТОКОЛА ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЈУ ЈЕДИЊЕЊА СА АНТИ-ТУМОРСКОМ АКТИВНОШЋУ <u>Анђелка Ћелић</u>, Едвард Петри , Оливера Клисурић и Марија Сакач	77
CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF COPPER(II) COMPLEXES WITH <i>N</i> -HETEROAROMATIC HYDRAZONE LIGANDS <u>Tamara Todorović</u>, Olivera Klisurić , Marko Jagodić , Katarina Anđelković , Nenad Filipović	78
KRISTALNA STRUKTURA I MAGNETNA SVOJSTVA BAKAR(II) KOMPLEKSA SA <i>N</i> -HETEROAROMATIČNIM HIDRAZONSKIM LIGANDIMA <u>Tamara Todorović</u>, Olivera Klisurić, Marko Jagodić, Katarina Anđelković , Nenad Filipović	79
THE X-RAY CRYSTAL STRUCTURE DETERMINATION OF LACTALDEHYDE DEHYDROGENASE FROM ESCHERICHIA COLI IN COMPLEX WITH DEOXYCHOLATE <u>Dorđe Francuski</u>, Wolfram Saenger and Maxim Rossmann	80
РЕНДГЕНСКА СТРУКТУРНА АНАЛИЗА ПРОТЕИНСКОГ КОМПЛЕКСА ЛАКТАЛДЕХИД ДЕХИДРОГЕНАЗЕ У КОМПЛЕКСУ СА ДЕОКСИХОЛАТОМ <u>Ђорђе Француски</u>, Wolfram Saenger и Maxim Rossmann	81

INVESTIGATION OF SOME ALLOYS IN Al-Ga-Sn-Zn SYSTEM <u>Lj. Balanović, D. Živković, D. Manasijević, N. Talijan, D. Minić, V. Čosović</u>	82
ISPITIVANJE LEGURA Al-Ga-Sn-Zn SISTEMA <u>Lj. Balanović, D. Živković, D. Manasijević, N. Talijan, D. Minić, V. Čosović</u>	83
PHYSICAL AND CHEMICAL CHANGES DURING POLYMETALLIC COPPER CONCENTRATES PROCESSING <u>A. Mitovski, N. Štrbac, M. Sokić, I. Mihajlović, V. Andrić,</u>	84
FIZIČKO-HEMIJSKE PROMENE PRI PRERADI POLIMETALIČNIH KONCENTRATA BAKRA <u>A. Mitovski, N. Štrbac, M. Sokić, I. Mihajlović, V. Andrić,</u>	85
THE STRUCTURAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF CALCIUM YTTRIUM SILICATE-BASED OXYAPATITE DOPED WITH Eu^{3+} IONS <u>V. Jakanović, B. Čolović, N. Jović</u>	86
STRUKTURNE I LUMINESCENTNE OSOBINE KALCIJUM ITRIJUM SILIKATNOG OKSIAPATITA DOPIRANOG Eu^{3+} JONIMA <u>V. Jakanović, B. Čolović, N. Jović</u>	87
PRELIMINARY EXPERIMENTAL RESULTS ON CHARGE DENSITY OF PIROXICAM <u>Xiaoxuan Shi, Nouha El Hassen, Nour-Eddine Ghermani, Anne Spasojevic</u>	88
PRELIMINARNI EKSPERIMENTALNI REZULTATI ELEKTRONSKE GUSTINE PIROKSIKAMA <u>Xiaoxuan Shi, Nouha El Hassen, Nour-Eddine Ghermani, Anne Spasojevic</u>	89
CRYSTALLOGRAPHIC AND THEORETICAL STUDY OF CH/O INTERACTIONS BETWEEN PYRIDINE AND WATER <u>J. Lj. Dragelj, D. Ž. Veljković, G. V. Janjić, S. D. Zarić *</u>	90
КРИСТАЛОГРАФКО И ТЕОРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ CH/O ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ ПИРИДИНА И ВОДЕ <u>J. Љ. Драгељ, Д. Ж. Вељковић, Г. В. Јањић, С. Д. Зарић</u>	91

HIGH LEVEL OF ARRANGEMENT IN THE MOST FREQUENT BENZENE TRIMERS IN CRYSTAL STRUCTURES <u>Dušan P. Malenov</u>, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić.....	92
VISOK NIVO UREĐENOSTI U NAJZASTUPLJENIJIM TRIMERIMA BENZENA U KRISTALNIM STRUKTURAMA <u>Dušan P. Malenov</u>, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić.....	93
S··S INTERACTIONS IN CRYSTAL STRUCTURES <u>I. S. Antonijević</u>, G. V. Janjić, M. Stojiljković, S. D. Zarić	94
S··S ИНТЕРАКЦИЈЕ У КРИСТАЛНИМ СТРУКТУРАМА <u>И. С. Антонијевић</u>, Г. В. Јањић, М. Стојиљковић, С. Д. Зарић	95
NONCOVALENT INTERACTIONS OF 1-CARBOXAMIDINO-5- HYDROXY-3-METHYLPYRAZOLE IN 3+2 POLYMORFS Berta Holló, Marko V Rodić, Katalin Mészáros Szécsényi, <u>Zoran D. Tomić</u>.....	96
НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ 1-КАРБОКСИАМИДИНО- ХИДРОКСИ-3-МЕТИЛПИРАЗОЛА У 3+2 ПОЛИМОРФА Берта Холо, Марко В. Родић, Каталин Месарош Сечењи, <u>Зоран Д. Томић</u>	97

PLENARY LECTURES

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

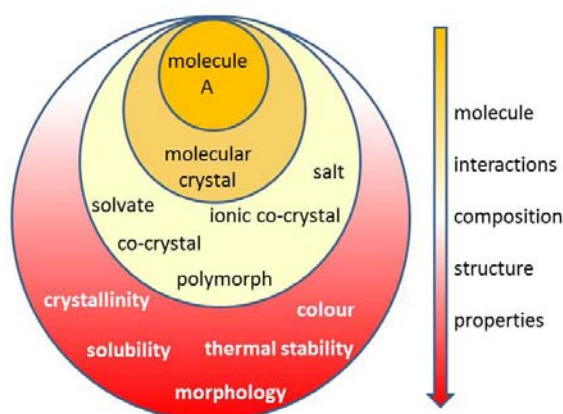
FROM MOLECULES TO MULTIPLE CRYSTAL FORMS: A CRYSTAL ENGINEERING JOURNEY

Fabrizia Grepioni^a

^aUniversity of Bologna, Department of Chemistry G. Ciamician, via Selmi 2, 40126 Bologna, Italy
email: fabrizia.grepioni@unibo.it

Rational design and construction of crystalline solids with predefined architectures and physical properties starting from the choice of the molecular components, e.g. crystal engineering, is often challenged by a serious draw-back, i.e. due to the fact that it is difficult, and times impossible, to devise structure-property or structure-function relationships with an acceptable degree of confidence in cases when the end-product, the crystal, can be only one of many. The practical consequences of this “uncertainty principle” are enormous as they impact on the stability, processability, reproducibility, even transport and manufacture conditions, hence on the market potentials, of any chemical species.

Co-crystals represent a means to further expand the variability of crystal forms and to access new solid state properties. The great potential of co-crystals resides in their different properties (solubility, dissolution rate, melting point, colour, etc.) with respect to those of the single entity crystals. At the same time the process of co-crystal formation does not alter the chemical integrity of the component of interest, such as an active pharmaceutical ingredient. In fact co-crystals are at the forefront of the quest for novel crystal forms, mainly, but not only, because of the interest in the pharmaceutical field and in all areas where the final products are commercialized and utilized in their solid state forms. In the academic world co-crystals are intensively investigated also because they provide new insights into mechanisms of recognition, assembly and packing.



[1] D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Soc. Rev.*, (2013), DOI:10.1039/C3CS60014A.

- [2] D. Braga, S. d'Agostino, E. Dichiarante, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Asian J.*, 6 (2011) 2214 – 222.
- [3] D. Braga, L. Maini, F. Grepioni, *Chem. Commun.*, 46 (2010) 6232-6242.

NON-CENTROSYMMETRIC – STILL AN ISSUE?

Horst Borrmann

Max Planck-Institute for Chemical Physics of Solids, Nöthnitzer Strasse 40, 01187
Dresden, Germany
e-mail: borrmann@cpfs.mpg.de

Non-centrosymmetric superconductors, skyrmions or chiral metals are currently 'hot topics' in solid state physics. They are all related to non-centrosymmetric crystal structures which happen to be very simple in general. High symmetric space groups and small unit cells provide for small numbers of independent Bragg reflections only. This already induces particular problems for mainly statistical methods like Flack's approach to determine the correct absolute structure. Heavy atoms at special positions are adding even more problems. Particular examples like PdGa will be presented and discussed.

Another variation of basically the same problem will be presented for molecules related to tartaric acid. To which extent are the results from routine single crystal experiments reliable and where are special efforts needed?

NON-COVALENT INTERACTIONS – THEORETICAL INSIGHTS AND EXPERIMENTAL EVIDENCES

S.J.Grabowski^{ab}

^aFaculty of Chemistry, University of the Basque Country UPV/EHU, and Donostia International Physics Center (DIPC), P.K. 1072, 20080 Donostia, Spain; ^bIKERBASQUE, Basque Foundation for Science, 48011 Bilbao, Spain.
e-mail: s.grabowski@ikerbasque.org

Hydrogen bond is the subject of numerous studies since it plays the key role in chemical and biochemical processes [1,2]. There are also numerous evidences of the existence of this type of interaction in crystal structures where it is responsible for the arrangement of molecules [1-3]. However there are the other non-covalent interactions [4,5] which are the subject of extensive investigations; for example, dihydrogen bond, halogen bond or the hydride bond.

It was found that these interactions are ruled by the same or at least by the similar mechanisms [6]. For example, the A-H...B hydrogen bond formation usually leads to the increase of the positive charge of H-atom and the decrease of its volume [7,8]. The same is observed for the A-X...B halogen bond where X halogen atom plays the role of the Lewis acid center. The formation of the halogen bond is connected with the increase of the positive charge of the X-atom and the decrease of its volume [9,10].

All mentioned above interactions may be classified as the Lewis base – Lewis acid interactions where the electron charge transfer is observed from the Lewis base unit to the Lewis acid [6]. It seems that all these interactions may be explained in terms of the σ -hole concept [5,11]. Briefly speaking, they may be considered as contacts between parts of molecular spheres characterized by the opposite electrostatic potentials. For example, for the C-X bond, the X halogen atom possesses the positive electrostatic potential on the extension of this bond. Hence the C-H...B halogen bond may be formed which is characterized by the linear arrangement of the C-X...B atoms. The same X atom may act as the Lewis base center in the direction perpendicular, or nearly so, to this C-X bond forming, for example, the A-H...X-C hydrogen bond. There are numerous evidences of such dual character of X atoms in the crystal structures [12].

This is important that the elements of the 14-17 groups of the periodic table are also often characterized by such dual character [11]; there are studies on so-called chalcogen [13] or pnictogen bonds [14]. One can mention that all of these non-covalent, or Lewis acid – Lewis base interactions are detected in the real crystal structures.

The differences and similarities between them and their experimental evidences are discussed here as well as the chemical processes related to them. For example, for the ZH₄ (Z designates the 14th group elements, C, Si, Ge and so on) molecule and its derivatives the Z-atom possesses the fragments of the sphere with the positive electrostatic potential and may interact as the Lewis acid center with Lewis bases. The latter interactions may be treated as the preliminary stages of the S_N2 reactions.

- [1] G.A.Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, New York, 1997.
- [2] *Hydrogen Bonding – New Insights*, Ed. S.J.Grabowski, Vol.3 of the series: Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics, Ed.J.Leszczynski, Springer, 2006.
- [3] G.R.Desiraju, T.Steiner. *The weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*; Oxford University Press Inc., New York, 1999.
- [4] P.Hobza, and K.Müller-Dethlefs. *Non-Covalent Interactions, Theory and Experiment*, Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge, 2010.
- [5] P.Politzer, J.S.Murray, T.Clark, *Phys.Chem.Chem Phys.* 12 (2010) 7748-7757.
- [6] P.Lipkowski, S.J.Grabowski, J.Leszczynski, *J.Phys.Chem. A* 110 (2006) 10296-10302.
- [7] A.E.Reed, L.A.Curtiss, F.Weinhold, *Chem.Rev.* 88 (1988) 899-926.
- [8] S.J.Grabowski, *Chem.Rev.* 11 (2011) 2597-2625.
- [9] S.J.Grabowski, *J.Phys.Chem. A* 115 (2011) 12340-12347.
- [10] S.J.Grabowski, *J.Phys.Chem. A* 116 (2012) 1838-1845.
- [11] P.Politzer, J.S.Murray, *ChemPhysChem.* 14 (2013) 278-294.
- [12] P.Metrangolo, G.Resnati, *Chem.Eur.J.* 7 (2001) 2511-2519.
- [13] W.Wang, B.Ji, Y.Zhang, *J.Phys.Chem. A* 113 (2009) 8132-8135.
- [14] S.Scheiner, *Int. J. Quantum Chem.* (2012) DOI: 10.1002/qua.24357

SPONTANEOUS RESOLUTION TO RACEMIC AND DIASTEREOMERIC CONGLOMERATES– ENANTIO- AND DIASTEREOSELECTION THROUGH CRYSTALLIZATION

Christoph Janiak

Institute for Inorganic and Structural Chemistry, Heinrich-Heine University Düsseldorf,
Universitätsstr. 1, D-40225 Düsseldorf, Germany.

e-mail: janiak@uni-duesseldorf.de

For a racemic mixture of a chiral compound there appears to be a favorable interaction between opposite enantiomers in the solid state, that is, upon crystallization. Heterochiral crystals (containing a racemic mixture) have been associated with better space filling than homochiral solids (containing only one enantiomer).

Racemic crystals occur more frequently than racemic conglomerates [1].

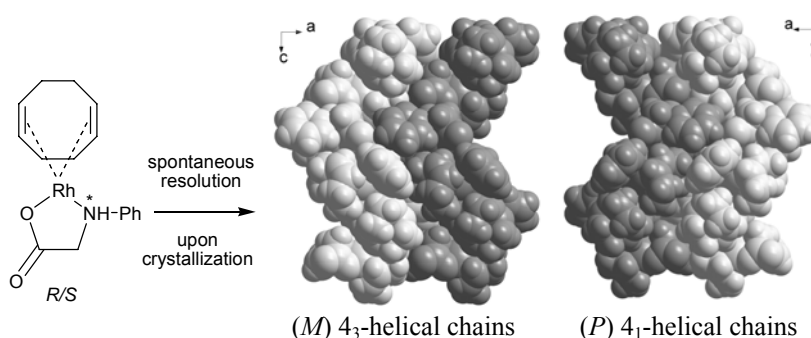
A *racemic crystal* is a crystalline racemate in which the two enantiomers are present in equal amounts in a well defined arrangement within the lattice of a homogeneous crystalline addition compound [1,2].

A *racemic conglomerate* is an equimolar mechanical mixture of crystals each one of which contains only one of the two enantiomers present in a racemate. The process of its formation on crystallization of a racemate is called spontaneous resolution, since pure or nearly pure enantiomers can often be obtained from the conglomerate by sorting [2,3].

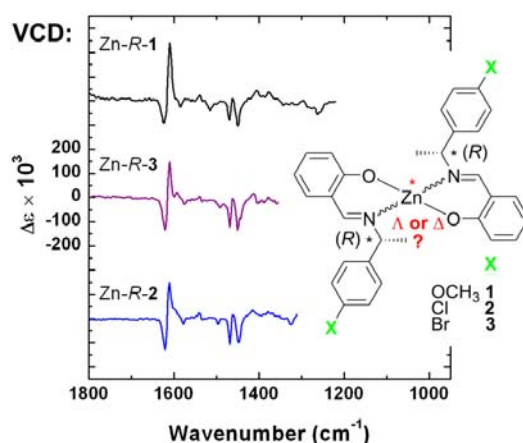
The phenomenon of preferred mirror image recognition in the solid is commonly referred to as ‘Wallach’s rule’ [1].

Here we will present and discuss results from our work where spontaneous resolution or diastereoselection gave rise to racemic or diastereomeric conglomerates, respectively.

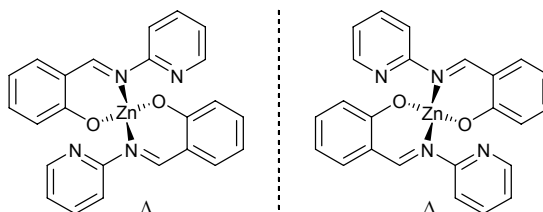
Complex $[\text{Rh}((R/S)\text{-}N\text{-phenylglycinato})(\eta^4\text{-cod})]$ spontaneously resolves to a racemic conglomerate with homo-chiral enantiomers arranged in either (left-handed, *M*) 4_3 - or (right-handed, *P*) 4_1 -helical chains (tetragonal, chiral space group $P4_3$ or $P4_1$), respectively, through hydrogen bonding and van der Waals interactions [1]:



In the solid-state the (*R*) ligand chirality induces a Λ -M configuration and the (*S*) ligand chirality quantitatively gives the Δ -M configuration upon crystallization of four-coordinated, non-planar $Zn(A^*B)_2$ complexes with bidentate enantiopure (*R*)- A^*B or (*S*)- A^*B Schiff base ligands. However, the diastereoselections of the pseudo-tetrahedral zinc-Schiff base complexes in $CDCl_3$ solution – investigated by 1H NMR and by vibrational circular dichroism (VCD) spectroscopy – indicates an equilibrium of both Δ - and Λ -diastereomers with a diastereomeric ratio of roughly 20:80% [1]:



The pseudo-tetrahedral complex bis[*N*-{2-pyridyl}salicylaldiminato- κ^2N,O]zinc(II) is constructed from fully achiral ligands and forms Λ/Δ enantiomeric pairs which give rise to spontaneous resolution into homochiral crystals in the solid state, crystallizing in the tetragonal chiral space groups $P4_32_12$ or $P4_14_12$, respectively:



- [1] I. Kalf, B. Calmuschi, U. Englert, *CrystEngComm*, 4 (2002) 548-551; and ref. in there.
 [2] G. Moss, *Pure Appl. Chem.*, 68 (1996) 2193–2222.
 [3] G. P. Moss, *Basic Terminology of Stereochemistry (IUPAC Recommendations 1996)*, <http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/stereo/>
 [4] O. Wallach, *Liebigs Ann. Chem.*, 286 (1895) 90. C. P. Brock, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (1991) 9811.
 [5] C. Janiak, A.-C. Chamayou, A. K. M. R. Uddin, M. Uddin, K. S. Hagen, M. Enamullah, *Dalton Trans.*, (2009) 3698-3709. M. Enamullah, A. Sharmin, M. Hasegawa, T. Hoshi, A.-C. Chamayou, C. Janiak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2006), 2146-2154.
 [6] A.-C. Chamayou, S. Lüdeke, V. Brecht, T. B. Freedman, L. A. Nafie, C. Janiak, *Inorg. Chem.*, 50 (2011) 11363-11374.

KNOWLEDGE-BASED ENERGY PROFILING OF PROTEIN SUBSTRUCTURES: INSIGHT INTO PROTEIN-BACKBONE H-BONDS CONTRIBUTION TO PROTEIN-PEPTIDE BINDING

Nenad Juranić

Rochester, Minnesota 55906, USA
e-mail: juranic.nenad@gmail.com

Protein structures in solution differ from those in crystals due to increased mobility and interaction with solvent, as evidenced by various spectroscopic techniques. Furthermore, interaction of proteins in solution with other substrates (drugs) is commonly verified by spectroscopic monitoring of some structural parameters changes. It is of great importance to understand how a limited set of structural parameters obtained by spectroscopy relate to protein overall energetics. Theoretical calculation can be used effectively on truncated local geometries, but a consequence of a truncation is difficult to assess in a highly cooperative protein structure. This difficulty paved way to so called “knowledge-based” method for protein substructure energy profiling. The method calculates population distribution of selected structural parameters in the Protein Data Bank and converts it into a “free-energy” profile *via* Boltzmann equation for statistical distribution of energy states. Here we applied this method to assess protein-backbone H-bond contribution to protein-peptide binding in the case of calcium-loaded-calmodulin (*holo*CaM) binding to protein-membrane-calcium-pump (PMCA) peptide.

Protein-ligand binding involves numerous energetic contributions whose interplay is difficult to assess from thermodynamic considerations only. Investigation of the backbone dynamics by NMR relaxation revealed surprisingly little change upon peptide binding; there seems to be only a slight stiffening of the backbone in CaM/peptide complexes. Whether such an effect of reduced backbone mobility can be compensated by decreased conformational enthalpy (enthalpy-entropy compensation), is difficult to document for proteins in solution. However, using the most direct technique for the study of H-bonds in solution, we observed a significant response of H-bond $^3J_{NC'}$ spin-spin couplings in the CaM backbone to the binding of the PMCA peptide. The number of detectable H-bond couplings is greatly increased (Figure 1), indicating that ligand binding may be substantially assisted by gains in H-bonds which can reduce backbone conformational enthalpy. The $^3J_{NC'}$ coupling is mainly dependent on two parameters of protein backbone H-bond geometry, the H \cdots O bond distance (d_{HO}) and the H \cdots O-C' bond angle (α_O). One can use the knowledge accumulated in the x-ray crystallographic structural data banks to obtain a statistical distribution of d_{HO} and α_O in protein α -helices and derive relative energies associated with these H-bond geometries. We calculated the corresponding energy map from geometries of $\sim 11,000$ H-bonds of α -helices found in the high resolution ($< 1.2 \text{ \AA}$) structures of ~ 230 proteins from Protein Data Bank (selected as unique folds), applying the “knowledge based” algorithm. The energy map obtained (Figure 1) has maximal binding energy of -2.5 kcal/mol at $d_{HO} \sim 1.99 \text{ \AA}$ and $\alpha_O \sim 150 \text{ deg.}$ (the ideal α -helix values); the

value tapers to zero at $d_{\text{HO}} > 2.6 \text{ \AA}$ or $|\alpha_{\text{O}} - 150| > 30$. From the same H-bond geometries used for the energy mapping we can calculate ${}^{\text{h}^3}J_{\text{NC}'}$ couplings and get insight into their relation to the energy for the α -helix. By applying the known formula for calculating ${}^{\text{h}^3}J_{\text{NC}'}$ from H-bond geometry, we established a demarcation between detectable (${}^{\text{h}^3}J_{\text{NC}'} \geq 0.2 \text{ Hz}$) and undetectable H-bond couplings in the energy map, as shown in Figure 1.

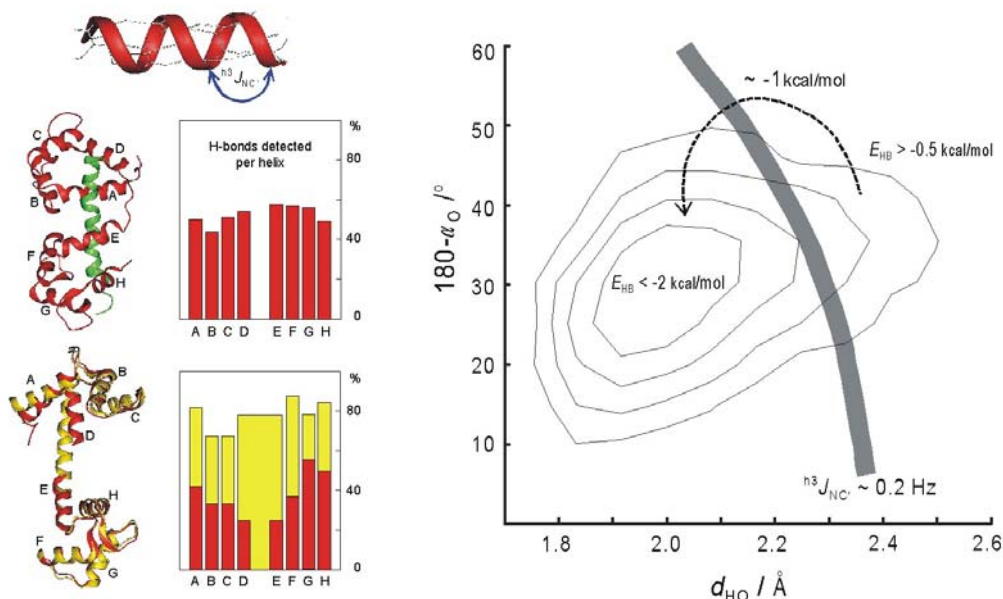


Figure 1. Left) Percentage of the canonical H-bonds in CaM helices detected by ${}^{\text{h}^3}J_{\text{NC}'}$ (red), or calculated based on X-ray crystal structure geometries (yellow). The bottom diagram compares the H-bonds of ligand-free *holo*CaM in the crystal structure and in solution (overlay of the corresponding X-ray and NMR structures is displayed to the left). The top diagram shows the percentage of H-bonds detected in the *holo*CaM bonded to PMCA peptide (NMR structure is displayed to the left; peptide-ligand is colored green). **Right)** The α -helix conformational energy per H-bond as function of H-bond distance (d_{HO}) and acceptor angle (α_{O} , H---O-C). The thick curved line delimits the region (left-down, to smaller d_{HO} and $180 - \alpha_{\text{O}}$) where the magnitude of the H-bond couplings is above the detection threshold.

According to the energy map, a shift in the H-bond geometry from one that is not detectable by ${}^{\text{h}^3}J_{\text{NC}'}$ couplings to one that is, results in an average reduction of the conformational energy by $\sim -1 \text{ kcal/mol}$ per H-bond. We have detected 10 more ${}^{\text{h}^3}J_{\text{NC}'}$ couplings in calmodulin helices upon peptide binding, which translates in a lower backbone conformational energy by up to 10 kcal/mol. Micro-calorimetry of *holo*CaM/PMCA formation gives a net enthalpy of binding $\Delta H = -19 \text{ kcal/mol}$, which means that the indicated change of the H-bond related enthalpy of the protein backbone can make significant contributions to the free-energy of binding. These findings suggests that protein backbone entropy-enthalpy compensation of conformational energy has more general importance for protein-ligand binding than usually assessed by methods that do not detect directly H-bonds in solution.

**FROM PHOTOCHEMICAL AND NON-PHOTOCHEMICAL
NUCLEATION INDUCED BY LASER TO EXPERIMENTAL AND
THEORETICAL INTERACTION ENERGY DETERMINATION:
CARBAMAZEPINE FORM III, A COMPLETE STUDY.**

Anne Spasojevic-de Biré^a, Aziza Ikni^a, Nouha El Hassan^a, Bertrand Clair^a, Philippe Scoufflaire^b, Jean-Michel Gillet^a, Nour Eddine Ghermani^{ac}

a Laboratoire “Structures Propriétés et Modélisation des Solides”, UMR 8580 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry, France; b Laboratoire EM2C, UPR 288 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry Cedex, France; Institut Gallien, UMR 8612 du CNRS, Université Paris Sud 11, Faculté de Pharmacie, 5 Rue Jean-Baptiste Clement, 92296 Châtenay-Malabry, France; e-mail: anne.spasojevic@ecp.fr

This paper deals with the nucleation of the carbamazepine (CBZ) molecule by using the Non Photochemical Laser Induced Nucleation (NPLIN). This method is recently demonstrated by Garetz (1) in the crystallization of Glycine (2), urea (3), and L-Histidine (4). This paper focuses on the CBZ molecule crystallization. It was observed that on being exposed to the pulsed nanosecond laser (Q-switched Nd: YAG) with wavelength of 532 nm, the CBZ solutions yield an orange coloration. The hypothesis behind the orange coloration is a photochemical reaction that produces iminostilbene from the CBZ. This reaction occurs by breaking the N-CONH₂ bond, the most fragile bond of the molecule and adding hydrogen to the N atom from the surrounding water molecule, present as the solvent or in the moisture. This paper is aimed to verify experimentally the hypothesis. We have imposed proper experimental conditions in order to avert the photochemical reaction resulting in orange coloration and to produce the crystal of CBZ from its solution at the metastable state by NPLIN. The influence of the solvents in the occurrence of the photochemical reaction was also studied in this experiment. Indeed, we used methanol which is a polar protic solvent and Acetonitrile which is a polar aprotic solvent. The effect of polarization of laser beam on the crystal morphology and impact of energy on the crystallization was also studied by using both the linearly and circularly polarized light at different values of energy. We have for the first time shown that it is possible to obtain carbamazepine crystals using the NPLIN technique, avoiding any photochemical reaction. Moreover, we have obtained in a few days, under stable conditions, large crystals of form III) high quality (fig 1). The experimental electron and electrostatic properties of carbamazepine drug molecule (form III) were determined from accurate high resolution X-ray diffraction data collected at 100 K. The results are compared to quantum mechanics calculations for gas-phase molecule and multimers. The experimental electron density was refined using the Hansen-Coppens multipole formalism and the deformation electron density maps are compared to the theoretical ones. Both experimental and theoretical deformation electron density maps presented here are based on Clementi's promolecule densities used as a reference. The topological analysis of the carbamazepine electron density using Bader's theory has been carried out and the integrated atomic charges are

presented and compared to those obtained for molecules with equivalent chemical fragments. The charge values compare qualitatively well with those obtained by theoretical calculations. The electrostatic potential features and the interaction electrostatic energies are also discussed. (5)

This study is a part of an ANR NPLIN-4-drug project (Non Photochemical Light Induced Nucleation for drug). One of the hypotheses of the nucleation mechanism is based on the pre-existence of molecular clusters in the supersaturated solution. For these molecular clusters, the polarisability tensor symmetry would play a crucial role in agreement with an optical Kerr effect. A target molecule actually studied in our group is the CBZ molecule. In that context, an estimation of the binding energies has been carried out in this study. The results show clearly that the first stable dimer formed is that displaying the strongest $\text{NH}\cdots\text{O}$ hydrogen bond ($-64.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). The second strongest cluster ($-32.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) binds through the pi-pi (SH) interaction. Considering these first two interactions, the crystal packing could be described as a 1D chain of homosynthons connecting each other through the pi-pi (SH) interaction. When taking into account the third interaction ($-23.10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) a 3D crystal packing is formed. (fig 2).

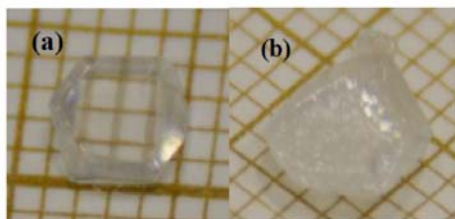


Fig1. CBZ crystals obtained by (a) NPLIN technique (b) Spontaneous crystallization

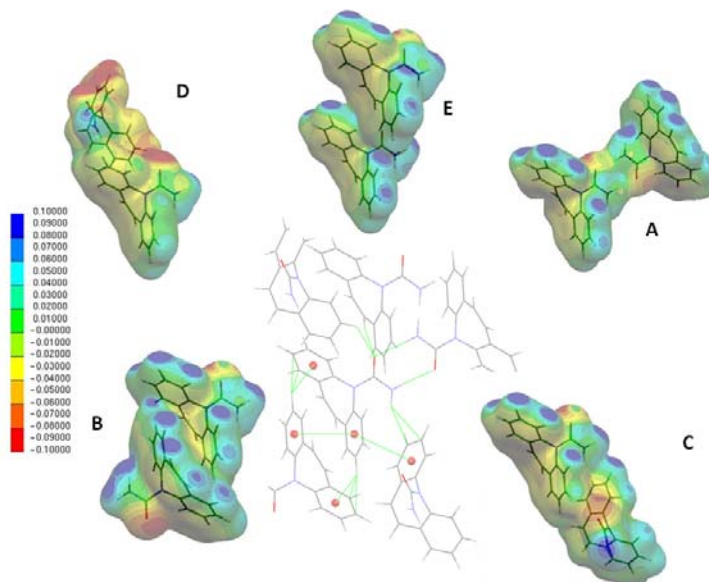


Fig2. The five clusters of two molecules. The molecular surface of each cluster is colored by the experimental electrostatic potential (see colored scale). In the center a 3D crystal packing representation where the non covalent short interaction are represented with a

green dashed line. The five clusters are in the same orientation than the crystal packing in the center of the figure.

1. Garetz B.A. et al, *Phys. Rev. Lett.* (1996)
2. Zaccaro J., et al, *Cryst. Growth & Des.* (2001)
3. Garetz B.A. et al, *Phys. Rev. Lett.* (2002)
4. Matic, J. et al, *Cryst. Growth Des.* (2005); Sun X. et al, *Phys. Rev. Lett.* (2006)
5. El Hassan N. et al, *Cryst. Growth Des. in press*, (2013)

NANOMETER SCALE STRUCTURE FROM TOTAL SCATTERING APPROACH – OVERVIEW OF THREE CUBIC SYSTEMS

Emil S. Bozin

Condensed Matter Physics and Materials Science Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA

email: bozin@bnl.gov

Wealth of interesting functional materials displays physical phenomena of interest for potential technological applications, such as high performance thermoelectricity (TE), negative thermal expansion (NTE), and metal-insulator transitions (MIT). These systems often possess structural fluctuations on a nanometer lengthscale that are very difficult to characterize using conventional crystallographic approaches. X-ray and neutron total scattering based methods, such as the atomic pair distribution function (PDF) technique, are extremely valuable tools in such cases, allowing us to track evolution of nanoscale fluctuations of various types across the external parameter space comprising of temperature, chemical composition, particle size and so on. This in turn allows us to relate (or otherwise) these nanoscale fluctuations to the observed physical properties that could provide better understanding of the underlying phenomena. This presentation will be focused on nanoscale structure aspects of three classes of crystallographically simple cubic systems, and will discuss these aspects in terms of the observed physical properties. Nearly all materials expand when heated, so exceptions are interesting. Negative thermal expansion of a pure phase has attracted much attention over the past 20 years, driven both by curiosity, and by opportunities to design materials with special thermal properties. Very recently, a surprisingly large and isotropic negative thermal expansion was discovered in cubic ScF_3 with DO_9 crystal structure of $\alpha\text{-ReO}_3$, occurring over a wide range of temperature from 10 to about 1100 K. Results of neutron total scattering PDF study will be presented in light of the observed NTE. Rocksalt cubic PbTe is one of the most frequently commercially used thermoelectric materials in range of temperature just above 300 K, and is an important ingredient in a broad class of high performance TE materials with complex structures. Highlight of results of neutron scattering (both elastic and inelastic) experiments in pure PbTe and its lightly Ge-doped variants will be shown, in the context of exceptional TE properties and recently observed local Pb off-centering dipoles and formation of nanopolar regions. Finally, evolution of nanoscale structure in CuIr_2S_4 cubic thiospinel displaying MIT will be tracked as Ir is substituted by x% of Cr on octahedral spinel site, using X-ray total scattering approach. This approach, when applied across the (x, T) phase diagram, reveals competition between metallic and insulating ground states and the role that doping induced strain plays in this competition, emphasizing the importance of going beyond crystallographic approach to fully understand some bulk material systems.

СТРУКТУРА НА НАНОСКАЛИ ИЗ ЕКСПЕРИМЕНАТА ТОТАЛНОГ РАСЕЈАЊА – ПРЕГЛЕД ТРИ КУБНА СИСТЕМА

Емил С. Божин

Condensed Matter Physics and Materials Science Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA

email: bozin@bnl.gov

Мноштво интересантних функционалних материјала показује физичке особине од интереса за потенцијалне технолошке примене, као што су термоелектричност (ТЕ), негативна термална експанзија (НТЕ), и метал-изолатор прелази (МИТ). Такви системи често поседују структурне флукуације на нанометарској скали које је тешко карактерисати стандардним кристалографским приступом. Методи базирани на тоталном расејању неутрона и X-зрака, као што је ПДФ техника, веома су корисни у таквим ситуацијама и омогућавају нам да пратимо разнолике флукуације кроз простор спољних параметара кога чине нпр. температура, хемијски састав, величине честица и слично. Ово нам за узврат дозвољава да испитујемо корелацију флукуација на наноскали и опсервираних особина, што може да омогући боље разумевање релевантних феномена. Ова презентација ће бити фокусирана на наноструктурни аспект у три класе кристалографски једноставних кубних система, и осврнуће се на однос наноскале и опсервираних физичких особина у тим материјалима. Готово сви материјали се шире при грејању, а изузеци од тога су интересантни. Материјали чистих фаза који поседују негативну термалну експанзију су од посебног значаја пре свега због дизајна материјала са специјалним термалним особинама. Недавно је откривена неуобичајено велика и изотропна НТЕ у кубном ScF_3 са DO_9 структуром $\alpha\text{-ReO}_3$, у широком температурном опсегу од 10 до 1100 К. Резултати неутронског ПДФ приступа биће приказани и дискутовани у контексту опсервиране НТЕ. Кубни PbTe је један је од најчешће коришћених ТЕ материјала изнад собне температуре, а такође је и важна компонента комплекснијих материјала који испољавају високе ТЕ перформансе. Биће дат преглед резултата експеримената неутронског расејања (еластичног и нееластичног) у чистом PbTe и варијантама допираним малим процентом Ge из перспективе ТЕ особина и недавних опсервација локалних дисторзија Pb и формирања нанополарних региона. Коначно, еволуција структуре на наноскали у CuIr_2S_4 кубном тиоспинелу који поседује МИТ биће праћена у експериментима тоталног расејања X-зрачења када је Ir замењен са $x\%$ Sr на октаедарском спинел сајту. Овај приступ примењен на (x, T) фазни дијаграм разоткрива постојање конкуренције металног и изолаторског основног стања и улогу допирањем индукованих напрезања у тој конкуренцији, истичући значај приступа који иде даље од кристалографије у циљу комплетнијег разумевања појединих материјала.

ORAL PRESENTATIONS

САОПШТЕЊА

CRYSTAL STRUCTURE OF (2,2'-DIPYRIDYLAMINE)- μ_3 -(1,3-BENZENEDICARBOXYLATO)ZINC(II)

L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia.

e-mail: lradovanovic@tmf.bg.ac.rs

Designing of mixed Zn(II) complexes with benzenedicarboxylato and amine ligands attracts much attention because of the amazing chain, layer or 3D framework structures that arise [1]. Besides the variety of topologies, these compounds can potentially be applied in catalysis, nonlinear optics and absorption [2]. Due to all the above, and also in accordance with our previous research [3], a new chain Zn(II) complex with dianion of isophthalic acid (ipht) and 2,2'-dipyridylamine (dipya) has been synthesized.

In the title complex, [Zn(dipya)(ipht)], ipht acts as bridging ligand with one monodentate and another chelate COO group (Fig. 1). Zn(II) atom is surrounded by two N atoms from chelately coordinated dipya and three O atoms from two ipht ligands, making a deformed square pyramidal environment. Bond distances and angles are in the range of 1.955(2) – 2.322(3) Å and 58.94(9) – 143.81(9)°, respectively.

Each ipht ligand links two Zn(II) atoms making chains along the *c*-axis (Fig. 2). Aromatic rings of ipht and dipya are almost perpendicular with dihedral angles of 89.18(6) and 90.82(6)°. By intermolecular hydrogen bonds [$d = 2.06(3)$ Å] between the amine H atom from dipya and uncoordinated O atom from monodentate COO group of ipht, the chains are packed in the layers nearly parallel to the *ac*-plane.

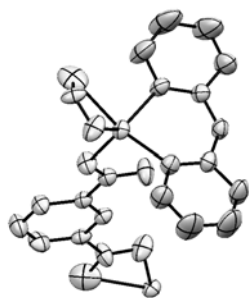


Fig. 1. The asymmetric unit of [Zn(dipya)(ipht)]

Crystal data: C₁₈H₁₃N₃O₄Zn, $M_r = 400.68$, monoclinic system, space group $P2_1/n$, $a = 11.3220(6)$, $b = 8.8510(5)$, $c = 17.6750(8)$ Å, $\beta = 102.323(5)^\circ$, $V = 1730.42(16)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 816$, $\rho_x = 1.538$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.448$ mm⁻¹. The refinement on F^2 (239 parameters) yielded $R_1 = 0.0514$, $wR_2 = 0.0883$, $S = 1.045$ for all data, and $R_1 = 0.0377$ for 2694 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$.

[1] Y. E. Du, L. Ai, Z. B. Han, *Russ. J. Coord. Chem.*, 37 (2011), 176-179; A. Erxleben, *Coord. Chem. Rev.*, 246 (2003), 203-228.

[2] L.-N. Zhu, L. Z. Zhang, W.-Z. Wang, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, 5 (2002), 1017-1021.

[3] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, Z. Jagličić, *J. Mol. Struct.*, 985 (2011), 371-379.

KRISTALNA STRUKTURA (2,2'-DIPIRIDILAMIN)- μ_3 -(1,3-BENZENDIKARBOKSILATO)CINKA(II)

L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti

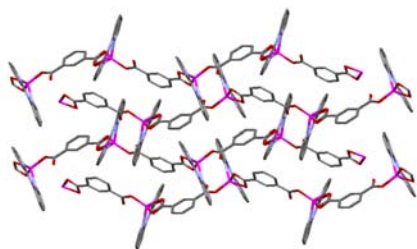
Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija.

e-mail: lradovanovic@tmf.bg.ac.rs

Dizajniranje mešovityh Zn(II)-kompleksa sa dikarboksilatima benzena i aaminskim ligandima privlači veliku pažnju zbog fascinantnih lančastih, slojevitih i 3D struktura koje pri tom nastaju [1]. Pored različitih topologija, ova jedinjenja se potencijalno mogu primeniti u katalizi, nelinearnoj optici i apsorpciji [2]. Zbog svega navedenog, a u skladu sa našim prethodnim istraživanjima [3], sintetisan je novi lančasti Zn(II)-kompleks sa anjonom izoftalne kiseline (ipht) i 2,2'-dipiridilaminom (dipya).

U navedenom kompleksu, [Zn(dipya)(ipht)], ipht je mostovni ligand sa jednom monodentatnom i drugom helatnom COO-grupom (sl. 1). Zn(II)-atom okružen je sa dva atoma azota iz helatno koordiniranog dipya i tri atoma kiseonika iz dva ipht liganda, čineći okruženje u obliku deformisane kvadratne piramide. Dužine veza i uglovi nalaze se redom u opsegu 1,955(2) – 2,322(3) Å i 58,94(9) – 143,81(9) °.

Svaki ipht ligand povezuje dva Zn(II)-atoma formirajući lanac duž *c*-ose (sl. 2). Aromatični prstenovi ipht i dipya su približno normalni sa diedarskim uglovima od 89,18(6) i 90,82(6) °. Intermolekulskim vodoničnim vezama [$d = 2,06(3)$ Å] između aaminskog H-atoma iz dipya i nekoordiniranog O-atoma iz monodentatne COO-grupe, lanci su povezani u slojeve približno paralelne *ac*-ravni.



Sl. 2. Lanci [Zn(dipya)(ipht)] duž *c*-ose

Strukturni podaci: $C_{18}H_{13}N_3O_4Zn$,
 $M_r = 400,68$, monokliničan sistem,
 prostorna grupa $P2_1/n$, $a = 11,3220(6)$,
 $b = 8,8510(5)$, $c = 17,6750(8)$ Å, β
 $= 102,323(5)^\circ$, $V = 1730,42(16)$ Å³, $Z = 4$,
 $F(000) = 816$, $\rho_x = 1,538$ g cm⁻³,
 $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1,448$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa
 F^2 (239 parametara) dalo je $R_1 = 0,0514$,
 $wR_2 = 0,0883$, $S = 1,045$ za sve podatke, i
 $R_1 = 0,0377$ za 2694 refleksija sa
 $I \geq 2\sigma(I)$.

[1] Y. E. Du, L. Ai, Z. B. Han, *Russ. J. Coord. Chem.*, 37 (2011), str. 176-179; A.

Erxleben, *Coord. Chem. Rev.*, 246 (2003), str. 203-228.

[2] L.-N. Zhu, L. Z. Zhang, W.-Z. Wang, D.-Z. Liao, P. Cheng, Z.-H. Jiang, S.-P. Yan, *Inorg. Chem. Commun.*, 5 (2002), str. 1017-1021.

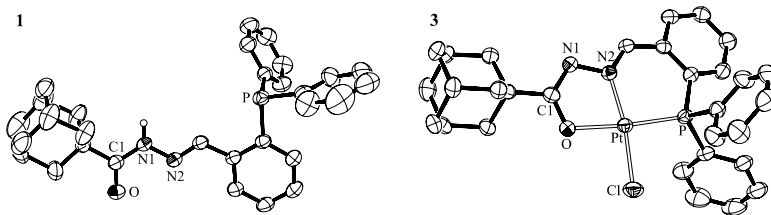
[3] J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović, Z. Jagličić, *J. Mol. Struct.*, 985 (2011), str. 371-379.

STRUCTURES OF Pd(II) AND Pt(II) COMPLEXES WITH 2-(DIPHENYLPHOSPHINO)BENZALDEHYDE 1- ADAMANTOYLHYDRAZONE

**Marko V. Rodić^a, Milena Đorđević^b, Dejan Jeremić^b, Vera Simić^c, Ilija Brčeski^b,
Vukadin M. Leovac^a**

^aFaculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia; ^bFaculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12–16, 11000 Belgrade, Serbia; ^cNational Control Laboratory, Medicines and Medical Devices Agency of Serbia, Vojvode Stepe 458, 11221 Belgrade, Serbia.
e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs

Reaction of ethanolic solution of newly synthesized ligand 2-(diphenylphosphino)-benzaldehyde 1-adamantoylhydrazone (HL) with aqueous solution of $K_2[MCl_4]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) yielded neutral complexes of the formula $[M(L)Cl]$. The complexes have square-planar structure, which is achieved by tridentate PNO coordination of monodeprotonated Schiff base and one chlorido ligand. As it is expected, molecular and crystal structures of the complexes are virtually identical and are isomorphous. The comparison of the structures of **1** and the complexes **2** and **3** (fig.) is helpful in order to elucidate the impact of coordination and deprotonation on ligand structure. Namely, prior to coordination ligand undergoes conformational change in order to adopt pro-binding conformation. Deprotonation of the hydrazone nitrogen leads to delocalization of negative charge through C1—O and C1—N1 bonds, which is associated with their different lengths compared to **1**. These structural changes are accompanied with significant shrinking of C1—N1—N2 angle in complexes with respect to that in **1**.



Crystallographic data: **(1)** $C_{30}H_{31}N_2OP$, monoclinic, $P2_1/a$, $a = 8.7243(1) \text{ \AA}$, $b = 21.0562(3) \text{ \AA}$, $c = 14.1745(2) \text{ \AA}$, $\beta = 102.612(2)^\circ$, $V = 2541.03(7) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 4.6\%$. **(2)** $C_{30}H_{30}ClN_2OPPd$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 19.3784(3) \text{ \AA}$, $b = 14.2639(2) \text{ \AA}$, $c = 19.4983(2) \text{ \AA}$, $V = 5389.6(1) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 2.7\%$. **(3)** $C_{30}H_{30}ClN_2OPPt$, orthorhombic, $Pbca$, $a = 19.3393(1) \text{ \AA}$, $b = 14.2604(1) \text{ \AA}$, $c = 19.5345(2) \text{ \AA}$, $V = 5387.3(8) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 2.8\%$.

ACKNOWLEDGEMENT

M. Rodić is grateful to the IUCr for financial support for attending the Conference.

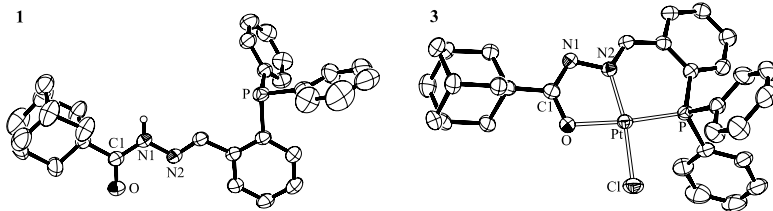
STRUKTURE KOMPLEKSA Pd(II) I Pt(II) SA 2-(DIFENILFOSFINO)BENZALDEHID 1- ADAMANTOILHIDRAZONOM

**Marko V. Rodić^a, Milena Đorđević^b, Dejan Jeremić^b, Vera Simić^c, Ilija Brčeski^b,
Vukadin M. Leovac^a**

^aPrirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija; ^bHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12–16, 11000 Beograd, Srbija; ^cNacionalna kontrolna laboratorija, Agencija za lekove i medicinska sredstva Srbije, Vojvode Stepe 458, 11221 Beograd, Srbija.

e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs

Reakcijom etanolnog rastvora novosintetisanog liganda 2-(difenilfosfino)benzaldehyd 1-adamantoilhidrazona (HL, **1**) sa vodenim rastvorom $K_2[MCl_4]$ ($M = Pd(II), Pt(II)$) dobijeni su neutralni kompleksi opšte formule $[M(L)Cl]$ (**2**, $M = Pd$; **3**, $M = Pt$). Kompleksi imaju kvadratno-planarnu strukturu koja se ostvaruje tridentatnom PNO koordinacijom monodeprotovane Šifove baze i hlorido liganda. Prema očekivanju, molekulske i kristalne strukture kompleksa su praktično identične i izomorfne. Poređenjem struktura **1** i **3** (slika) mogu se uočiti uticaji koordinacije i deprotonacije na strukturu liganda. Naime, očigledno je da ligand trpi konformacionu promenu prilikom koordinacije tako da se svi donorni atomi nalaze u povoljnom položaju za koordinaciju. Deprotonacija hidrazinskog atoma azota ima za posledicu delokalizaciju negativnog naelektrisanja kroz C1—O i C1—N1 veze, koje imaju različite dužine u kompleksima u odnosu na slobodni ligand. Ove strukturne promene su praćene značajnom sažimanjem C1—N1—N2 ugla u kompleksima u odnosu na **1**.



Kristalografski podaci: (**1**) $C_{30}H_{31}N_2OP$, moniklinični sistem, $P2_1/a$, $a = 8.7243(1) \text{ \AA}$, $b = 21.0562(3) \text{ \AA}$, $c = 14.1745(2) \text{ \AA}$, $\beta = 102.612(2)^\circ$, $V = 2541.03(7) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 4.6\%$. (**2**) $C_{30}H_{30}ClN_2OPPd$, ortorombični sistem, $Pbca$, $a = 19.3784(3) \text{ \AA}$, $b = 14.2639(2) \text{ \AA}$, $c = 19.4983(2) \text{ \AA}$, $V = 5389.6(1) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 2.7\%$. (**3**) $C_{30}H_{30}ClN_2OPPt$, ortorombični sistem, $Pbca$, $a = 19.3393(1) \text{ \AA}$, $b = 14.2604(1) \text{ \AA}$, $c = 19.5345(2) \text{ \AA}$, $V = 5387.3(8) \text{ \AA}^3$, $R_1 = 2.8\%$.

ZAHVALNICA

M. Rodić se zahvaljuje IUCr na dodeljenim finansijskim sredstvima za učešće na Konferenciji.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL
STRUCTURE OF 3-(1-(2-HYDROXYETHYLAMINO)
ETHYLIDENE) CHROMAN-2,4-DIONE-PALLADIUM(II)
COMPLEX**

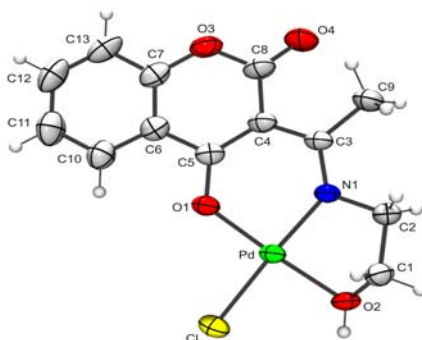
**Danijela Lj. Stojković^a, Verica V. Jevtić^a, Nenad Vuković^a, Slobodan Sukdolak^a,
Gordana P. Radić^b, Olivera R. Klisurić^c and Srećko R. Trifunović^a**

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^bFaculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^cDepartment of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia.
e-mail: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

The complex of palladium(II) with new coumarine derivative, 3-(1-(2-hydroxyethylamino)ethylidene)chroman-2,4-dione, has been synthesized and characterized by elemental microanalysis, infrared, ¹H and ¹³C NMR spectroscopy.

The proposed structure of the complex was confirmed on the basis of the X-ray structural study.

Crystallographic data: crystal system - orthorhombic, space group *Pbca*, crystal size 0.39 × 0.15 × 0.08 mm, *a* = 18.373(5), *b* = 7.324(5), *c* = 21.280(5) Å, *V* = 2864(2) Å³ and *Z* = 8, ρ_x = 1.800 g/cm³, μ = 12.294 mm⁻¹. The refinement on *F*² (203 parameters and 2553 independent reflections) yielded $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0312$, $wR(F^2) = 0.0849$, *S* = 1.088.



ACKNOWLEDGEMENT

Danijela Stojković is grateful for financial support to the International Union of Crystallography.

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I KRISTALNA STRUKTURA
3-(1-(2-HIDROSIETILAMINO)ETILIDEN)HROMAN-
-2,4- DION-PALADIJUM(II) KOMPLEKSA**

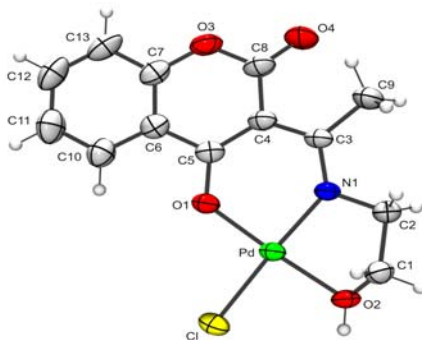
**Danijela Lj. Stojković^a, Verica V. Jevtić^a, Nenad Vuković^a, Slobodan Sukdolak^a,
Gordana P. Radić^b, Olivera R. Klisurić^c and Srećko R. Trifunović^a**

^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; ^cDepartman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Republika Srbija.
e-mail: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

Kompleks paladijuma(II) sa novim derivatom kumarina, 3-(1-(2-hidroksietilamino)etiliden)hroman-2,4-dionom, je sintetisan i okarakterisan elementalnom mikroanalizom, infracrvenom, ¹H i ¹³C NMR spektroskopijom.

Pretpostavljena struktura kompleksa potvrđena je na osnovu rezultata rendgenske strukturne analize.

Kristalografski podaci: kristalni sistem - ortorombični, prostorna grupa *Pbca*, veličina kristala 0,39 × 0,15 × 0,08 mm, *a* = 18,373(5), *b* = 7,324(5), *c* = 21,280(5) Å, *V* = 2864(2) Å³ i *Z* = 8, ρ_x = 1,800 g/cm³, μ = 12,294 mm⁻¹. Utačnjavanje sa *F*² (203 parametara i 2553 nezavisnih refleksija) dalo je $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0312$, $wR(F^2) = 0,0849$, *S* = 1,088.



ZAHVALNICA

Danijela Stojković se za finansijsku podršku zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju.

THEORETICAL AND CRYSTALLOGRAPHIC STUDY OF HYDROGEN BONDS IN TETRAHEDRAL COMPLEXES; COMPARISON WITH OCTAHEDRAL COMPLEXES

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

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

In this work we compared strength of hydrogen bonds of the water molecules in the first hydration shell of the cation with the hydrogen bonds of free water molecules. Hydrogen bonds of the first hydration shell of tetrahedral complexes and of free water molecules were studied analyzing data in the crystal structures from Cambridge Structural Database (CSD) and by *ab initio* calculations.

The results of statistical analysis of data from CSD, show that the MLOH/O interactions have a larger tendency toward shorter H...O distances and linear orientations, which is typical for stronger hydrogen bonds. This was in agreement with the results previously obtained for octahedral complexes [1]. The *ab initio* calculations confirmed that hydrogen bond interaction energy of coordinated water ($-33.13 \text{ kcal mol}^{-1}$) is remarkably larger than the energy of non-coordinated water ($-4.77 \text{ kcal mol}^{-1}$), and, as can be anticipated, the energies increase with increasing the charge of the aqua complex.

Comparison of hydrogen bonding interaction energies in case of tetrahedral and octahedral complexes showed that interaction energies of tetrahedral complexes are larger. Here we also present results of comparison of interaction energies in neutral octahedral complexes with different metal ions (zinc, scandium and cadmium). The largest interaction energy is in the case of neutral scandium complex ($-9.22 \text{ kcal mol}^{-1}$). The reason for such result can be the largest partial positive charges of the water hydrogen atoms in these complexes [2].

[1] J. M. Andrić, G. V. Janjić, D. B. Ninković, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 10896–10898.

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

ТЕОРИЈСКО И КРИСТАЛОГРАФСКО ПРОУЧАВАЊЕ ВОДНИЧНИХ ВЕЗА У ТЕТРАЕДАРСКИМ КОМПЛЕКСИМА; ПОРЕЂЕЊЕ СА ОКТАЕДАРСКИМ КОМПЛЕКСИМА

М. Мисини^a, М. Миловановић^a, Ј. Андрић^b, С. Зарић^{ac}

^a Хемијски факултет, Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^b Иновациони центар Хемијског факултета, Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^c Департман за хемију, Тексас А & М Универзитет у Катару, Поштански фах 23874, Доха, Катар.

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

У овом раду испитивана је јачина водоничне везе, између два молекула воде, у случају када је један молекул координативно везан за прелазни метал са координационим бројем четири, као и за случај када су оба молекула некоординована. Испитивање водоничних веза код координоване и некоординоване воде засновано је на анализи кристалних структура архивираних у Кембричкој кристалографској банци података (CSD) и на анализи резултата добијених *ab initio* прорачунима.

Анализом података који су добијени из CSD-а, утврђено је да молекули воде који су координовани за јон метала (M(OH)₂) имају краћа H⁺...O растојања од молекула воде који су некоординовани, што је одлика јачих водоничних веза. Ови резултати се слажу са резултатима који су раније добијени за октаедарске комплексе [1]. Резултати прорачуна су показали да када је вода координована за јон метала, енергија водоничне везе је вишеструко већа (-33,13 kcal mol⁻¹), него када је вода некоординована (-4,77 kcal mol⁻¹), и, као што се могло предвидети, порастом наелектрисања аква комплекса, расте и јачина водоничне везе.

Поређењем енергија водоничних веза код тетраедарских и октаедарских комплекса, установили смо да је водонична веза јача код тетраедарских комплекса. Такође, приказали смо резултате поређења енергија водоничних веза између неутралних октаедарских комплекса у којима је вода координована за различите јоне метала (цинк, скандијум и кадмијум). Најјача интеракција је пронађена у случају неутралног комплекса скандијума (-9,22 kcal mol⁻¹). Разлог оваквог тренда највероватније је највеће парцијално позитивно наелектрисање на атому водоника у случају када је интерагујући молекул воде везан за јон скандијума [2].

[1] J. M. Andrić, G. V. Janjić, D. B. Ninković, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 10896–10898.

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

POLYMORPHISM AND X-RAY DIFFRACTION DATA FOR FOR 4-BUTYLOXYPHENYL 4'-DECYLOXYBENZOATE

M. Cvetinov^a, M. Stojanović^a, D. Obadović^a, S. Rakić^a, A. Vajda^b, K. Fodor-Csorba^b,
N. Éber^b

^a Department of Physics, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia

^b Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics,
Hungarian Academy of Sciences, Budapest, Hungary
e-mail: miroslav.cvetinov@df.uns.ac.rs

Modern multicomponent mixtures that are most often used as materials for liquid crystalline display industry, are highly dependant on polymorphism and molecular shapes and properties of starting compounds. Thus, full characterisation of liquid crystalline substances including crystallographic data are of interest for the industry [1].

4,4'-alkyl/alkoxyphenylbenzoates represent a long known, huge family of prototypal calamitic liquid crystals [2]. Despite of this fact crystallographic data on these types of compounds are scarce. In the present paper we report on our X-ray studies on the 4-butyloxyphenyl 4'-decyloxybenzoate, which is another member of the homologous series.

The diffraction pattern for the title compound was recorded in the crystalline phase at room temperature with a Seifert V-14 powder diffractometer equipped with a goniometer in the Bragg–Brentano ($\theta:2\theta$) geometry, using $\text{CuK}\alpha$ radiation without monochromator ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1.5406\text{\AA}$, Ni filter, generator setting: 30kV, 30mA). Indium (III) oxide (In_2O_3) was used as an external standard. XRD data were collected over the angular range from 4° to 50° in 2θ with a step size of 0.02° and a counting time of 4s per step.

Profile fitting procedure was used to determine the peak positions and intensities of the diffraction peaks; the software X-Fit was employed for this purpose. After correction for sample displacement and zero shift errors, the unit cell parameters were derived using TREOR90 within the CRYSFIRE frontend application. Unit cell parameters were found to be: lattice constants $a = 23.098(4)\text{\AA}$, $b = 5.974(6)\text{\AA}$, $c = 12.357(10)\text{\AA}$, inclination angle $\beta = 121.528(78)^\circ$, unit-cell volume $V = 1453.56\text{\AA}^3$. The following figures of merit were achieved $F_{15} = 11$ (0.017550, 78) and $M_{15} = 12$.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was partly supported by the research Grant No. OI171015 from the Ministry of Education and Science of the Republic of Serbia, the Hungarian Research Fund OTKA K81250 and grant assigned by International Union of Crystallography (IUCr).

[1] K. Takada, T. Noma, T. Togano, T. Mukaide, and A. Iida, Powder Diffraction, **19** (2004), p. 53-55.

[2] T. T. Blair, M. E. Neubert, M. Tsai, and C.-c. Tsai, Journal of Physical and Chemical Reference Data, **20**(1991), p. 189-204.

POLIMORFIZAM I PODACI DIFRAKCIJE X-ZRAKA ZA 4-BUTILOKSIFENIL 4'-DECILOKSIBENZOAT

**M. Cvetinov^a, M. Stojanović^a, D. Obadović^a, S. Rakić^a, A. Vajda^b, K. Fodor-Csorba^b,
N. Éber^b**

^a Departman za fiziku, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija

^b Institut za fiziku čvrstog stanja i optiku, Wigner istraživački centar za fiziku, Mađarska akademija nauka, Budimpešta, Mađarska
e-mail: miroslav.cvetinov@df.uns.ac.rs

Svojstva savremenih višekomponentnih smeša koje se najčešće koriste u industriji tečno-kristalnih displeja zavise od polimorfizma, oblika molekula, kao i osobina početnih komponenata smeše. Stoga je potpuna karakterizacija tečno-kristalnih materijala, uključujući tu i utvrđivanje kristalografskih podataka, od interesa za industriju displeja [1].

4,4'-alkil/alkoksifenilbenzoati predstavljaju poznatu i brojnu familiju prototipskih štapićastih tečnih kristala [2]. Ipak, kristalografski podaci o ovim komponentama su retki. U ovom radu predstavljamo izveštaj o našem istraživanju metodom difrakcije X-zraka na komponenti 4-butiloksifenil 4'-deciloksibenzoat koja je pripada ovoj homolognoj seriji.

Difraktogram ove komponente je snimljen u kristalnoj fazi pri sobnoj temperature korišćenjem Seifert V-14 difraktometra za praškaste uzorke opremljenim goniometrom u Bragg-Brentano ($\theta:2\theta$) geometriji, korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja u odsustvu monohromatora ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1} = 1.5406\text{\AA}$, Ni filter, podešavanje generatora: 30kV, 30mA). Indijum (III) oksid (In_2O_3) je korišćen kao eksterni standard. XRD podaci su sakupljeni na ugaonom opsegu od 4° do $50^\circ 2\theta$ sa korakom od 0.02° i vremenom sakupljanja odbroja od 4s po koraku.

Pozicije i inteziteti refleksionih pikova su određeni procedurom fitovanja profila pomoću programskog paketa X-Fit. Nakon izvršenih korekcija na grešku pomeraja uzorka i grešku nultog pomeraja, parametri jedinične ćelije su izračunati korišćenjem TREOR90 metoda unutar CRYSFIRE korisničke aplikacije. Parametri jedinične ćelije su: ivice $a = 23.098(4)\text{\AA}$, $b = 5.974(6)\text{\AA}$, $c = 12.357(10)\text{\AA}$, ugao nagiba $\beta = 121.528(78)^\circ$, zapremina jedinične ćelije $V = 1453.56\text{\AA}^3$. Faktori dobrote koji su postignuti su: $F_{15} = 11$ (0.017550, 78) i $M_{15} = 12$.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je delom podržan istraživačkim odobrenjem OII71015 od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije, Mađarskim istraživačkim fondom OTKA K81250 i stipendijom dodeljenom od strane Međunarodne unije za kristalografiju (IUCr).

[1] K. Takada, T. Noma, T. Togano, T. Mukaide, and A. Iida, Powder Diffraction, **19** (2004), p. 53-55.

[2] T. T. Blair, M. E. Neubert, M. Tsai, and C.-c. Tsai, Journal of Physical and Chemical Reference Data, **20**(1991), p. 189-204.

**CRYSTAL STRUCTURE OF (2E)-2-[1-(PYRIDIN-3-
YL)ETHYLIDENE]HYDRAZINECARBOXAMIDE
HYDROCHLORIDE DIHYDRATE AND THE CORRESPONDING
Zn(II) COMPLEX**

B. Čobeljić^a, A. Pevec^b, I. Turel^b, D. Sladić^a, K. Anđelković^a

^a Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12–16, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenia.

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

In the present paper of 3-acetylpyridinesemicarbazone and the corresponding tetrahedral Zn(II) complex were synthesized and both structures were determined by X-ray crystal analysis. The main crystallographic data for (2E)-2-[1-(pyridin-3-yl)ethylidene]hydrazinecarboxamide hydrochloride dihydrate and [ZnCl₂(HL)₂] complex are given, respectively: formula C₈H₁₅ClN₄O₃, formula weight 250.69, crystal size 0.20× 0.05× 0.05 mm, triclinic crystal system, *P*-1 space group, *a* = 6.6772(3) Å, *b* = 8.9768(3) Å, *c* = 11.0700(5) Å, α = 113.504(2)°, β = 94.574(3)°, γ = 100.428°, *V* = 589.88(4) Å³, *Z* = 2, ρ_x = 1.411 g cm⁻³, refinement on *F*² (170 parameters and 2638 independent reflections) yielded $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0571$, $wR_2(F^2) = 0.1594$, *S* = 1.178; formula C₁₆H₂₀Cl₂N₈O₂Zn, formula weight 492.67, crystal size 0.20× 0.13× 0.10 mm, orthorhombic crystal system, *Pbcn* space group, *a* = 7.43810(10) Å, *b* = 11.6257(2) Å, *c* = 23.9731(5) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, *V* = 2073.03(6) Å³, *Z* = 4, ρ_x = 1.579 g cm⁻³, refinement on *F*² (142 parameters and 2378 independent reflections) yielded $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0315$, $wR_2(F^2) = 0.0840$, *S* = 1.053.

Molecular structure of ligand HL and Zn(II) complex are given in Figure 1.

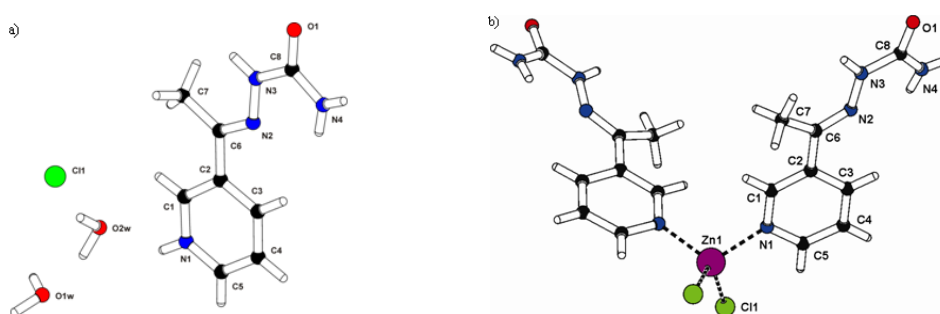


Figure 1. Molecular structure of ligand HL (a) and the corresponding Zn(II) complex (b)

KRISTALNE STRUKTURE LIGANDA (2E)-2-[1-(PIRIDIN-3-IL)ETILIDEN]HIDRAZINKARBOKSAMID-HIDROHLORID-DIHIDRATA I NJEGOVOG KOMPLEKSA SA Zn(II)

B. Čobeljić^a, A. Pevec^b, I. Turel^b, D. Sladić^a, K. Andelković^a

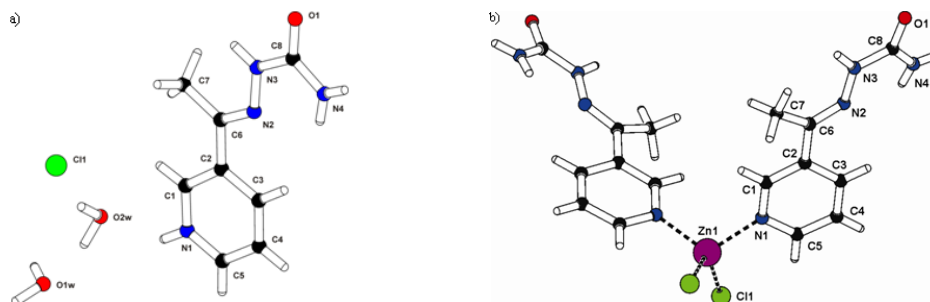
^aHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12–16, 11000 Beograd, Srbija;

^bFakultet za hemiju i hemijsku tehnologiju, Univerzitet u Ljubljani, Aškerčeva 5, 1000 Ljubljana, Slovenija.

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

U ovom radu sintetisali smo 3-acetilpiridinsemikarbazon i odgovarajući tetraedarski kompleks cinka(II) i odredili strukture obe supstance rendgenskom strukturnom analizom. Osnovni kristalografski podaci za (2E)-2-[1-(piridin-3-il)etiliden]hidrazinkarboksamid-hidrohlorid-dihidrat (HL), odnosno kompleks $[\text{ZnCl}_2(\text{HL})_2]$ dati su redom: formula $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ClN}_4\text{O}_3$, molekulska masa 250,69, veličina kristala $0,20 \times 0,05 \times 0,05$ mm, triklinični kristalni sistem, $P-1$ prostorna grupa, $a = 6,6772(3)$ Å, $b = 8,9768(3)$ Å, $c = 11,0700(5)$ Å, $\alpha = 113,504(2)^\circ$, $\beta = 94,574(3)^\circ$, $\gamma = 100,428^\circ$, $V = 589,88(4)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_x = 1,411$ g cm⁻³, utajnjavanje sa F^2 (170 parametara i 2638 nezavisnih refleksija) dalo je $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0571$, $wR_2(F^2) = 0,1594$, $S = 1,178$; formula $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{Zn}$, molekulska masa 492,67, veličina kristala $0,20 \times 0,13 \times 0,10$ mm, ortorombičan kristalni sistem, $Pbcn$ prostorna grupa, $a = 7,43810(10)$ Å, $b = 11,6257(2)$ Å, $c = 23,9731(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2073,03(6)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_x = 1,579$ g cm⁻³, utajnjavanje sa F^2 (142 parametra i 2378 nezavisnih refleksija) dalo je $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0315$, $wR_2(F^2) = 0,0840$, $S = 1,053$.

Molekulske strukture liganda, HL, i Zn(II) kompleksa prikazane su na slici 1.



Slika 1. Molekulska struktura liganda HL (a) i njegovog Zn(II) kompleksa (b)

CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM CHEMICAL STUDY OF CH/O INTERACTIONS BETWEEN COORDINATED WATER MOLECULE AND AROMATIC C-H DONOR

D. Ž. Veljković^a, V. Ribić^a, S. D. Zarić^{ab}

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

^b Department of Chemistry, Texas A & M University at Qatar P.O. Box 23874 Doha, Qatar
e-mail: vdusan@chem.bg.ac.rs

Noncovalent CH/O interactions are very important in many systems, especially in biomolecules, in stabilizing structures of proteins and in interactions with the ligands [1,2]. These interactions also play important role in recognition of host-guest systems and in crystal engineering. The CH/O interactions encompass a wide scale of strengths, depending on the C–H acidity, but also on the nature of the acceptor. Our recent study of the CH/O interactions between aromatic C-H 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 C-H group [3].

In this paper, CH/O interactions between aromatic C-H donor and coordinated 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 coordinated water molecule were screened for intermolecular contacts. To estimate the interaction energies of CH/O interactions, high level *ab initio* calculations were performed on model systems.

The analysis of the CH/O interactions in crystal structures indicate that aromatic C-H 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. The acceptor oxygen atom from water has possibility for simultaneous CH/O interactions with the hydrogen atom in o-position to the interacting C-H group. Results of *ab initio* calculations showed that interaction energies between coordinated water molecule and aromatic C-H donors are larger than interaction energies of CH/O interactions with non-coordinated 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, like proteins.

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

[2] S. Scheiner, T. Kar, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3681-3689.

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

ACKNOWLEDGEMENT

D. Veljković is grateful to the International Union of Crystallography for young scientist award.

**КРИСТАЛОГРАФСКО И КВАНТНО-ХЕМИЈСКО
ИСПИТИВАЊЕ СН/О ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ
КООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА ВОДЕ И АРОМАТИЧНИХ
С-Н ДОНОРА**

Д. Ж. Вељковић^a, В. Рибич^a, С. Д. Зарић^{aб}

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

^б Департаман за хемију, Тексас А & М Универзитет у Катару п.фах 23874 Доха, Катар.
e-mail: vdusan@chem.bg.ac.rs

Нековалентне СН/О интеракције су од великог значаја у многим системима, посебно у биомолекулима, у стабилизовању структура протеина и интеракцијама са лигандима [1,2]. Ове интеракције играју и значајну улогу у препознавању у системима домаћин-гост и кристалном инжењерингу. СН/О интеракције обухватају велики опсег јачина, које зависе од киселости атома из С-Н фрагмента али и од природе акцептора. Наша недавна испитивања СН/О интеракција између ароматичних С-Н донора и различитих кисеоничних акцептора показала су да геометрија СН/О интеракција зависи од врсте атома или групе у о-положају у односу на интерагујућу С-Н групу [3].

У овом раду приказани су резултати проучавања СН/О интеракција између ароматичних С-Н 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, *ab initio* прорачуни високог нивоа су примењени на модел системима.

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 о-положају у односу на интерагујућу С-Н групу. Акцепторски кисеоников атом са координованог молекула воде има могућност да награди симултане СН/О интеракције са водониковим атомом у о-положају у односу на интерагујућу С-Н групу. Резултати *ab initio* прорачуна показују да су енергије интеракције између координованог молекула воде и ароматичних С-Н донора јаче у односу на енергије СН/О интеракција са некоординованим молекулом воде и да њихова јачина зависи од врсте лиганда који се налази у транс- положају у односу на интерагујући молекул воде.

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

[2] S. Scheiner, T. Kar, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3681-3689.

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

ЗАХВАЛНИЦА

Д. Вељковић захваљује Интернационалној унији за кристалографију на финансијској помоћи за младе научнике.

INTERACTIONS OF AROMATIC MOLECULES AT LARGE HORIZONTAL DISPLACEMENTS

Goran V. Janjić^a, Dragan B. Ninković^b, Dušan Ž. Veljković^b, Dušan N. Sredojević^b, Snežana D. Zarić^{bc}

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

Interactions of aromatic molecules are of large importance in many areas, because aromatic molecules and groups appear in various systems. We recognized the parallel alignment interactions at large horizontal displacement, between water molecule and aromatic rings [1,2], and between two benzene molecules [3].

The studies of the parallel-alignment interactions are based on analysis of crystal structures from the Cambridge Structural Database (CSD) and on high level *ab initio* calculations.

In crystal structures, the most of parallel alignment interactions, where the whole water molecule or one of its O–H bonds is parallel to the aromatic ring plane, are not above the aromatic ring, but on larger horizontal displacement distances [2]. The calculations, done on the water-benzene model system, showed that the strongest interaction occurs when the water is placed at large horizontal displacements, out of the aromatic ring and out of the C-H bond region and with one water O–H bond parallel to the benzene ring ($\Delta E_{\text{CCSD(T)}(\text{limit})} = -2.45$ kcal/mol, displacement of 2.6 Å). The calculations also revealed that at displacements of 3.5 Å, interactions are substantially strong ($\Delta E_{\text{CCSD(T)}(\text{limit})} = -1.49$ kcal/mol).

The energies of parallel interactions at large horizontal displacement are significant and comparable with the energy of most stable slipped-parallel benzene/benzene dimer ($\Delta E = -2.84$ kcal/mol) and larger than the energy of the CH/O interaction between water and benzene.

The benzene molecules also prefer parallel interactions at large horizontal displacement (larger than 4.0 Å) in crystal structures [3]. The calculations, done on the benzene-benzene model system, have shown that the strongest interaction occurs at displacement of 1.5-2.0 Å, while at displacements of 3.5-5.0 Å interactions are substantially strong (about 2.0 kcal/mol). In the crystal structures, at the large displacement the additional stabilization is achieved by other simultaneous interactions of benzene π system.[3] Our results indicate importance of the water/aromatic and aromatic/aromatic parallel alignment interactions at large displacements.

[1] B. D. Ostojić, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Chem. Commun.*, 28, (2008) 6546-6548;

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

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

INTERAKCIJE AROMATIČNIH MOLEKULA NA VELIKIM HORIZONTALNIM POMACIMA

**Goran V. Janjić^a, Dragan B. Ninković^b, Dušan Ž. Veljković^b, Dušan N. Sredojević^b,
Snežana D. Zarić^{bc}**

^aIHTM, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija; ^bHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija; ^cDepartment za hemiju, Teksas A&M univerzitet u Kataru, Poštanski fah 23874, Doha, Katar.
e-mail: janjic_goran@chem.bg.ac.rs

Interakcije aromatičnih molekula su od velikog značaja u mnogim oblastima, jer se aromatični molekuli i grupe javljaju u različitim sistemima. Nedavno, otkrili smo paralelne interakcije na velikim horizontalnim pomacima, i to između molekula vode i aromatičnih prstenova [1,2], kao i između dva molekula benzena [3].

Ispitivanja paralelnih interakcija zasnovana su na analizi kristalnih struktura, dobijenih pretragom Kembričke kristalografske banke podataka (CSD, Cambridge Structural Database) i na *ab initio* proračunima visokog nivoa.

U kristalnim strukturama, većina paralelnih interakcija, kod kojih je ceo molekul vode ili samo jedna njegova O-H grupa paralelna sa ravni aromatičnog prstena, se ne nalazi iznad aromatičnog prstena, nego izvan njega, na velikim horizontalnim pomacima [2]. Proračuni, koji su urađeni na model sistemu voda-benzen, pokazali su da se najjače paralelne interakcije zaista javljaju na velikim horizontalnim pomacima, izvan aromatičnog prstena i oblasti C-H veza, i to kada je samo jedna O-H grupa vode paralelna sa ravni aromatičnog prstena ($\Delta E_{\text{CCSD(T)}(\text{limit})} = -2,45$ kcal/mol, pomak od 2,6 Å). Proračuni su takođe pokazali i da su energije ovih interakcije značajne čak i na pomacima od 3,5 Å ($\Delta E_{\text{CCSD(T)}(\text{limit})} = -1,49$ kcal/mol).

Energije paralelnih interakcija na velikim horizontalnim pomacima pokazale su se značajnim i uporedive po jačini sa najjačom interakcijom između molekula benzena, kod koje su ovi molekuli paralelno smaknuti ($\Delta E = -2,84$ kcal/mol), međutim jače su od CH/O interakcija između molekula benzena i vode.

Molekuli benzena u kristalnim strukturama takođe preferiraju paralelne interakcija na velikim horizontalnim pomacima (većim od 4,0 Å) [3]. Proračuni, koji su rađeni na model sistemu dimera benzena, pokazali su da se najjače paralelne interakcije ipak javljaju na pomacima od 1,5-2,0 Å, dok su ove interakcije na pomacima od 3,5-5,0 Å još uvek jake (oko 2,0 kcal/mol). U kristalnim strukturama, na velikim horizontalnim pomacima javlja se dodatna stabilizacija, usled simultanih interakcija u koje su uključeni interagujući molekuli benzena [3]. Naši rezultati upućuju na značaj paralelnih interakcija između molekula vode i aromatične grupe, kao i između dva aromatična molekula, u različitim sistemima.

[1] B. D. Ostojić, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Chem. Commun.*, 28, (2008) 6546-6548.

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

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

CRYSTALLIZATION SHELF

N. Danilovic^a, A. Janicijevic^b, B. Cabric^a

^aFaculty of Sciences, PO Box 60, 34001 Kragujevac, Serbia; ^bFaculty of Technology and Metallurgy, 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 tube with a series of holes ("crystallization shelf-comb") (Fig. 1). The improved cooler is simpler to build and handle, enables regulation paths and rates of air flow, and can also be installed in crucible or chamber furnaces.

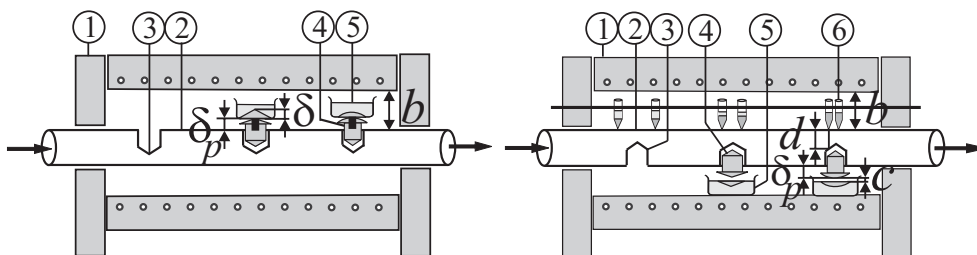


Figure 1. Crystallization shelf: (1) laboratory tube furnace, (2) air-cooled tube ("air-heat saw"), (3) hole ("nest") for plug (cold "threshold"), (4) telescopic movable plug, (5) crucibles, and (6) string of Tamman test tubes [2,3].

Plugs of various shapes and dimensions can be mounted and thus tested simultaneously. By varying the internal and external shape and dimensions of the cooler, a set of crystallization tubes-combs can be modelled for tests in a wider range of crystallization parameter and substances. The relationships between the crystallization rate and parameters of air-cooled tube are derived and numerically analyzed.

[1] B. Cabric, N. Danilovic, *J. Appl. Cryst.*, **42** (2009) p. 545.

[2] K.-T. Vilke, *Virashchivanie kristallov*, Nedra, Leningrad, 1977. (in Russian)

[3] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutch, Thun Frankfurt/Main, 1988.

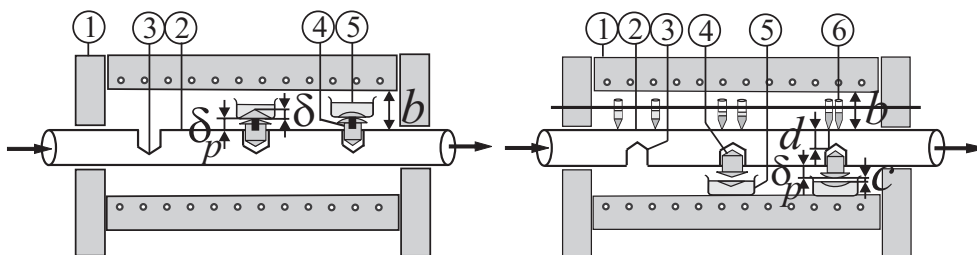
KRISTALIZACIONA POLICA

N. Danilovic^a, A. Janicijevic^b, B. Cabric^a

^aPriradno-matematički fakultet, PO Box 60, 34001 Kragujevac, Srbija; ^bTehnološko-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, s ciljem da se regulišu frontovi i brzine kristalizacije u kolonama tiglova. Ovde smo opisali poboljšanje unutrašnjosti hladnjaka, tj. vazdušno hlađene cevi sa nizom otvora ("kristalizaciona polica-češalj") (Sl.1). Poboľšani hladnjak je jednostavniji za izgradnju i rukovanje, omogućava regulisanje putanje i brzine vazdušne struje, i može se takodje instalirati u tigl ili u komornim pećima.



Slika 1. Kristalizaciona polica: (1) laboratorijska cilindrična peć, (2) vazdušno hlađena cev ("vazdušno-toplotna testera"), (3) otvor ("гнездо") za utikač (hladan "prag"), (4) teleskopski pokretan utikač, (5) tiglovi, i (6) niz Tamanovih test epruveta [2,3].

Utikači različitih oblika i dimenzija mogu da budu montirani i tako simultano testirani. Variranjem unutrašnjeg i spoljašnjeg oblika i dimenzija hladnjaka, može se modelovati garnitura kristalizacionih cevi-češljeva za testiranje šireg opsega kristalizacionih parametara i supstanci. Izvedene su i numerički analizirane relacije između brzine kristalizacije i parametara vazdušno hlađene cevi..

[1] B. Cabric, N. Danilovic, *J. Appl. Cryst.*, **42** (2009) str. 545.

[2] K.-T. Wilke, *Virashchivanie kristallov*, Nedra, Leningrad, 1977. (in Russian)

[3] K.-Th. Wilke, J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutch, Thun Frankfurt/Main 1988.

STACKING INTERACTIONS BETWEEN 2, 2'-BIPYRIDINE LIGANDS IN CRYSTAL STRUCTURES OF SQUARE-PLANAR METAL COMPLEXES

P.V. Petrović^{ae}, G.V. Janjić^b, D.N. Sredojević^a, S.D. Zarić^{cd}

^a Innovation center of the Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia, ^b Institut of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia, ^c Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia, ^d Department of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P. O. Box 23874 Doha, Qatar, ^e Institut de Chimie – UMR 7177, LSMI, 4 rue Blaise Pascal – 67000 Strasbourg, France.
e-mail: ppetrovic@chem.bg.ac.rs; p.petrovic@unistra.fr

Stacking interactions between bipyridine ligands (bipy) were studied by analyzing data in the Cambridge Structural Database (CSD) and by DFT calculations. In most of crystal structures two bipy ligands were oriented head-to-tail. Based on the data in CSD, we classified the overlaps of bipy ligands in five types. The types were defined by values of geometrical parameters and interactions of the same type had very similar overlap pattern. The most frequent are structures with quite large area of overlap including both chelate rings and all pyridine fragments (Figure). The types of overlap are influenced by the ligands coordinated at the third and fourth coordinating positions, and by molecules (ions) from environment in the crystal structure.

Results of calculations show that the energy of most stable stacking interaction between two $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{bipy}]$ complexes is -27.73 kcal/mol. In this geometry there is largest overlap of planar delocalized π -system of molecules, and besides the chelate-chelate overlap, there are aryl-aryl (pyridyl) and aryl-chelate overlaps. In the most stable geometry of stacked bipy ligands interactions is significantly stronger than in the most stable geometry of stacked pyridines (-4.08 kcal/mol).

These results can be very important in different molecular systems. In biological systems these complexes can intercalate and can be used in chemotherapeutic treatment to inhibit DNA replication in increscent cancer cells.



Figure. GETMIC crystal structure fragment - (bis(acetamidato-N)-(2,2'-bipyridyl-N,N')-platinum(II) hydrate). It shows most frequent overlapping of ligands in crystal structures.

ACKNOWLEDGEMENT

P. Petrović is grateful to the International Union of Crystallography for young scientist award.

STEKING INTERAKCIJE IZMEĐU 2,2' – BIPIRIDINSKIH LIGANADA U KRISTALNIM STRUKTURAMA KVADRATNO PLANARNIH METALNIH KOMPLEKSA

P.V. Petrović^{ae}, G.V. Janjić^b, D.N. Sredojević^a, S.D. Zarić^{cd}

^aInovacioni centar Hemijskog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija; ^bInstitut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija; ^cHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija; ^dDepartman za hemiju, Teksas A&M Univerzitet u Kataru, Poštanski fah 23874, Doha, Katar; ^eInstitut za Hemiju – UMR 7177, LSMI, 4 rue Blaise Pascal – 67000 Strazbour, Francuska.

e-mail: ppetrovic@chem.bg.ac.rs; p.petrovic@unistra.fr

Steking interakcije između bipiridinskih liganada (bipy) su proučavane analizom podataka iz Kembričke kristalografske banke podataka (CSD) i DFT proračunima. U najvećem broju kristalnih struktura dva bipy liganda imaju glava-rep orijentaciju. Na osnovu podataka iz CSD-a klasifikovali smo preklapanja bipy liganada u 5 tipova. Tipovi su definisani na osnovu vrednosti geometrijskih parametara i interakcije istog tipa imaju veoma sličan način preklapanja. Najčešće su strukture sa velikom površinom preklapanja, koja uključuje sve helatne i piridinske fragmente (Slika). Na način preklapanja često utiču ligandi koordinovani na trećem i četvrtom koordinacionom mestu, ali i molekuli (joni) iz okruženja u kristalnoj strukturi.

Rezultati proračuna pokazuju da energija najstabilnije steking interakcije između dva $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{bipy}]$ iznosi $-27,73$ kcal/mol. Kod ove geometrije javlja se najveće preklapanje planarnih, delokalizovanih π -molekula, i pored helat-helat preklapanja, postoje aril-aril(piridil) i aril-helat preklapanje. Interakcija između preklapljenih bipiridina je mnogo jača nego između preklapljenih piridina u najstabilnijim geometrijama ($-4,08$ kcal/mol).

Ovi rezultati mogu biti veoma značajni kod različitih molekulskih sistema. U biološkim sistemima ovi kompleksi mogu da se interkaliraju i koriste u svrhe hemoterapijskog tretmana kako bi inhibirali replikaciju DNK u rastućim ćelijama tumora.



Slika. Fragment kristalne strukture GETMIC (bis(acetamidato-N)-(2,2'-bipiridil-N,N')-platina(II) hidrat). Prikazuje preklapanje liganada koje se javlja najčešće u kristalnim strukturama.

ZAHVALNICA

P. Petrović zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju na finansijskoj pomoći za mlade naučnike.

USE OF CRYSTALLOGRAPHIC DATA TO PREDICT MOLECULAR TARGETS OF STEROIDAL ANTI-TUMOR COMPOUNDS

Edward T. Petri^a, Andjelka Čelić^a, Olivera Klisurić^c, Jovana J. Ajduković^b, Evgenija A. Djurendić^b, Katarina M. Penov Gaši^b and Marija Sakač^b

^aDepartments of Biology, ^bChemistry and ^cPhysics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad Serbia

e-mail: Edward.Petri@dbe.uns.ac.rs/Edward.Petri@yale.edu

X-ray crystallography has improved our understanding of the structural basis of human diseases, and is essential for structure-based drug design. We are interested in structure-function analysis of steroid derivatives for the treatment of prostate and breast cancer. Hormone-dependent tumors, such as breast or prostate cancer, are leading causes of death, and manipulation of steroid signaling or biosynthesis with synthetic derivatives is an effective treatment method. Recently we developed an efficient synthesis of A-ring modified 17-picolyl and 17-picolinylidene androstane derivatives. To identify molecular targets for these potential anti-tumor compounds, we conducted virtual screening using ligand-based methods, and molecular docking simulations against targets of steroidal drugs currently used in the treatment of hormone-dependent cancers: estrogen receptor α (ER α), androgen receptor (AR), Aromatase (CYP19A1) and 17,20-lyase/17 α -hydroxylase (CYP17A1). Crystal structures of steroid receptors, ER α and AR, have been solved in complex with anti-cancer drugs such as tamoxifen. In addition, crystal structures of cytochrome P450 enzymes necessary for conversion of androgen to estrogen (CYP19A1) and the biosynthesis of androgens (CYP17A1) have been solved in complex with clinically approved steroidal anti-tumor drugs, Exemestane and Abiraterone. Using crystal structures of our synthesized steroidal derivatives as templates, molecular models were created and used in molecular docking simulations against ER α , AR, CYP19A1 and CYP17A1. Both ligand-based screening and molecular docking simulations identified CYP17A1 as the most likely target of 17-picolinylidene androstanes. Furthermore, the synthesized compounds displayed strong anti-tumor activity against prostate cancer. Significant correlations were found between observed anti-tumor activities and predicted binding affinities for CYP17A1. Moreover, predicted binding affinities correlate strongly with *in vitro* CYP17A1 inhibition activities. Comparison with the crystal structure of CYP17A1 in complex with Abiraterone suggests 17-picolinylidene androstanes inhibit CYP17 activity by coordination with the central heme iron. Our results demonstrate that *in silico* virtual screening can successfully predict molecular targets of steroidal compounds, and can combine small-molecule and protein X-ray crystallographic data to predict protein-ligand binding geometries. Results are being used to guide future synthesis.

*Supported by Ministry of Education and Science, Republic of Serbia (Project ON172021)

- [1] Penov-Gaši, K. M. et al., Steroids (2007) 72, 31; [2] DeVore et al., Nature (2012).
[3] Gosh et al., J Med Chem. (2012) Oct 11;55(19):8464-76.

КОРИШЋЕЊЕ КРИСТАЛОГРАФСКИХ ПОДАТАКА ЗА ПРЕДВИЂАЊЕ МОЛЕКУЛАРНИХ МЕТА СТЕРОИДНИХ АНТИ-ТУМОРСКИХ ЈЕДИЊЕЊА

**Едвард Петри^а, Анђелка Ћелић^а, Оливера Клисурић^и, Јована Ајдуковић^б,
Евгенија Ђурендић^б, Катарина Пенев-Гаши^б и Марија Сакач^б**

^аДепартмани за Биологију, ^бХемију и ^иФизику, Природно-математички факултет,
Универзитет у Новом Саду

e-mail: Edward.Petri@dbe.uns.ac.rs/Edward.Petri@yale.edu

Рендгенска кристалографија увелико је побољшала наше разумевање структурних основа настанка болести и есенцијална је за равој и дизајн лекова. Наша група ради на анализирању везе структуре и функције стероидних деривата коришћених у третманима канцера дојке и простате. Хормонски зависни тумори, као што су канцери дојке и простате, су међу водећим узроцима смрти па манипулација стероидним сигналингом или биосинтезом стероида синтетичким дериватима представља врло ефикасан третман у лечењу ових болести. Недавно смо развили метод за синтезу 17-пиколил и 17-пиколинилиден деривата андростана модификованих у А-прстену. За идентификацију молекуларних мета ових потенцијално анти-туморских једињења користили смо виртуелни скрининг заснован на лиганду, и молекуларни докинг лиганда и оних протеина који се данас најчешће користе као мете стероидних лекова: естрогеног рецептора α (ER α), андрогеног рецептора (AR), ароматазе (CYP19A1) и 17,20-лијазе/17 α -хидроксилазе (CYP17A1). Кристалне структуре стероидних рецептора, ER α и AR, решене су у комплексу са анти-туморским лековима као што је тамоксифен. Кристалне структуре цитохром P450 ензима неопходних за конверзију андрогена у естрогене (CYP19A1) и биосинтезу андрогена (CYP17A1) решене су у комплексу са стероидним анти-туморским лековима, Ehemestane и Abiraterone. Коришћењем кристалних структура синтетисаних једињења креирали смо молекуларне моделе које смо употребили у молекуларном докингу са протеинима ER α , AR, CYP19A1 и CYP17A1. Виртуелни скрининг и симулације молекуларног докинга идентификовале су CYP17A1 као највероватнију мету 17-пиколинилиденских деривата андростана. Поред тога, синтетисана једињења показала су јаку анти-туморску активност у ћелијама канцера простате. Такође, пронађена је и корелација између анти-туморске активности неког једињења и предвиђеног афинитета за везивање са протеином CYP17A1. Предвиђени афинитет корелира и са *in vitro* измереном CYP17A1 инхибицијом. Поређењем кристалне структуре CYP17A1 у комплексу са Abiraterone-ом сугерише да 17-пиколинилиден андростани инхибирају активност CYP17 координирајући хем групу. Наши резултати показују да *in silico* виртуелни скрининг може успешно да предвиди молекуларне мете стероидних једињења, и да се комбиновањем рендгенске анализе малих молекула и протеина може предвидети протеин-лиганд геометрија комплекса.

* *Захваљујемо се Министарству просвете и науке Републике Србије (пројекат ON172021)*

[1] Penov-Gaši, K. M. et al., Steroids (2007) 72, 31; [2] DeVore et al., Nature (2012); [3] Gosh et al., J Med Chem. (2012) Oct 11;55(19):8464-76.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL CHARGE DENSITY STUDY OF A FUNCTIONALIZED HEXAVANADATE

Xiao Xu^a, **Nada Bošnjaković-Pavlović**^b, **Sladjana Novaković**^c, **Jean-Michel Gillet**^a, **Yongge Wei**^d, **Nour Eddine Ghermani**^{a,e}, **Anne Spasojević-de Biré**^a

^aLaboratoire “Structures Propriétés et Modélisation des Solides”, UMR 8580 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry, France; ^bFaculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, P.O. Box 47, 11001 Belgrade, Serbia; ^cLaboratory for Theoretical and Condensed Matter Physics, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Serbia; ^dDepartment of Chemistry, Tsinghua University, 100084 Beijing, China; ^eInstitut Gallien, UMR 8612 du CNRS, Université Paris Sud 11, Faculté de Pharmacie, 5 Rue Jean-Baptiste Clement, 92296 Châtenay-Malabry, France.

e-mail: anne.spassojevic@ecp.fr

Polyoxovanadates (POVs) are potential metal drugs due to attractive electronic properties, promising bioactivities and relatively low toxicity in biological media [1]. POVs interact with biomolecules of various and versatile activity (enzyme inhibitor or activator), especially the Na^+/K^+ ATPase inhibition. Hexavanadate (V6) is one of important series of POVs, which had been extensively studied [2]. From the view of drug design, organic segment in organo-functionalized V6 (**Fig. 1**) could further reduce toxicity of the metal core, and increase probabilities of interaction with the targeted protein.

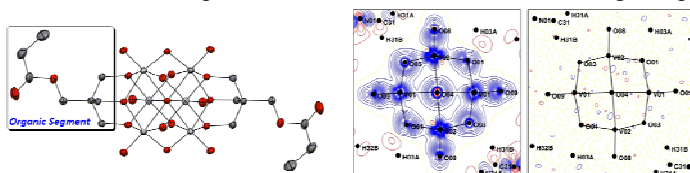


Fig. 1 Functionalized hexavanadate

Fig. 2 Experimental charge density maps

Despite many classical crystallographic structures of functionalized V6, charge density study have still not been deeply investigated. To get a better understanding of the physical and chemical properties of functionalized V6, we perform the charge density analysis by experimental and theoretical methods. The experimental charge density and EP (electrostatic potential) were determined from accurate high resolution X-ray diffraction data at 100 K, and the experimental charge density was refined using the Hansen-Coppens multipole formalism. The theoretical charge density and EP were calculated by DFT. The deformation density and residual map are shown in **Fig 2**. The topological analysis using Bader’s theory has been also carried out. Additionally, there is a special charge transfer between organic segment and POV core, which could explain POVs’ electronic properties.

ACKNOWLEDGEMENT

Xiao Xu is grateful for financial support to the International Union of Crystallography.

[1] a) Aureliano, M. et al, *J. Inorg. Biochem.*, 103 (2009) 536–546.; b) Krstic, D. et al, *Gen. Physiol. Biophys.*, 28 (2009) 302–308.

[2] a) P. C. Yin et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) 2521–2525.; b) N. Bošnjakovic-Pavlovic et al, *Crystal Growth & Design.*, 11 (2011) 3778-3789.

EXPERIMENTALNO I TEORIJSKO ISPITIVANJE GUSTINE NAELEKTRISANJA FUNKCIONALIZOVANIH HEKSAVANADATA

Xiao Xu^a, **Nada Bošnjaković-Pavlović**^b, **Sladjana Novaković**^c, **Jean-Michel Gillet**^a,
Yongge Wei^d, **Nour Eddine Ghermani**^{a,e}, **Anne Spasojević-de Biré**^a

^aLaboratoire “Structures Propriétés et Modélisation des Solides”, UMR 8580 du CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry, Francuska; ^bFakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, P. Fah 47, 11001 Beograd, Srbija; ^cLaboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Institut za nuklearne „Vinča“, Beograd, Srbija; ^dDepartment of Chemistry, Tsinghua University, 100084 Peking, Kina; ^eInstitut Gallien, UMR 8612 du CNRS, Université Paris Sud 11, Faculté de Pharmacie, 5 Rue Jean-Baptiste Clement, 92296 Châtenay-Malabry, Francuska. e-mail: anne.spassojevic@ecp.fr

Polioksovanadati (POV) su potencijalni lekovi zbog interesantnih elektronskih osobina, bioaktivnosti i relativno niske toksičnosti u biološkoj sredini [1]. POV ineraguje sa različitim biomolekulima (inhibitorima ili aktivatorima enzima), posebno Na^+/K^+ ATPaza inhibitorima. U seriji POV, heksavanadati (V6) su posebno ispitivani [2]. Sa aspekta dizajna lekova organski fragment u organofunkcionalizovanim V6 (Fig. 1) može dalje samnjivati toksičnost metalnog jezgra, i povećati verovatnoću interakcije sa ciljnim proteinom.

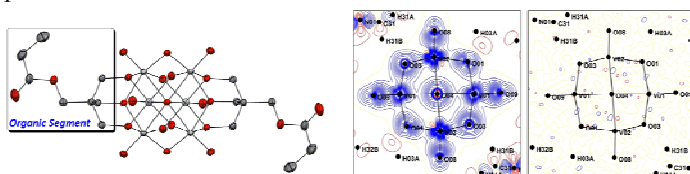


Fig.1 Funkcionalizovani heksavanadat **Fig. 2** Mapa eksperimentalne gustine naelektrisanja

Eksperimentalna ispitivanja raspodele gustine naelektrisanja u funkcionalizovanim V6 još uvek nisu rađena iako postoji veliki broj klasičnih kristalografskih ispitivanja. U cilju boljeg razumevanja fizičkih i hemijskih svojstava funkcionalizovanih V6 ispitivali smo raspodelu gustine naelektrisanja jedinjenja predstavljenog na Slici 1 na osnovu eksperimentalnih i teorijskih metoda. Na osnovu eksperimentlne rendgenostrukturne analize visoke rezolucije ($T = 100\text{K}$) određena je gustina naelektrisanja i elektrostatičkog potencijal (EP) u ovom V6. Raspodela gustine naelektrisanja određena je na osnovu Hansen-Kopensovog multipol modela. Teorijska gustina naelektrisanja i EP određeni su DFT teorijskim metodom. Mapa deformacione i rezidualne elektronske gustine predstavljene su na slici 2. Topološka analiza zasnovana na Baderovoj teoriji je takođe urađena. Utvrđeno je da postoji prenos naelektrisanja između organskog fragmenta i POV jezgra koji objašnjava raspodelu EP u ovom polioksovanadatu.

ZAHVALNICA: Xiao Xu zahvaljuje Međunarodnoj uniji za kristalografiju na finansijskoj pomoći

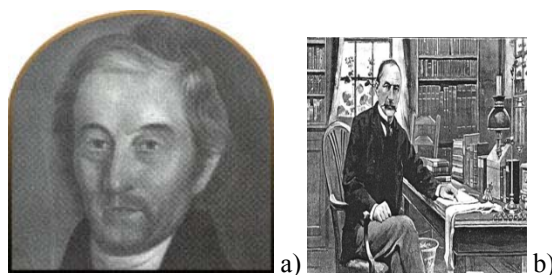
COLLECTION OF CRYSTALS AND MINERALS AS A TEACHING TOOL IN SCIENCE

T. J. Halaši^a, S. S. Kalamković^b, J. N. Mandić^a

^aDepartment of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Novi Sad, ^bPrimary School "Prva vojvodjanska brigada", Novi Sad.

e-mail: tibor.halasi@dh.uns.ac.rs

The first collection of minerals, in Karlovci, made director and professor of the nature of Karlovac gymnasium Volni Andreas (Andrew Vol'ny, Andria Wolny, 1759-1827) (Figure 1a) [1]. The second collection was part of a collection of schools in Novi Sad, the most famous "Velika, srpska pravoslavna gimnazija" in Novi Sad, Girls' College, under the supervision of Stevan Milovanov (1878-1920). First mineralogist, who was a member of the Leopoldina (*Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina - Nationale Akademie der Wissenschaften*) and the Mineralogical Society, was Emanuel Jankovič (1758-1791) (Figure 1b). Collection of Emanuel Jankovič was, for a time, served as a teaching tool, but unfortunately, this collection was not preserved [2]. Today, the mineralogical collections are used as motivation for learning chemistry and except the Natural History Museum ATP Vojvodina in Novi Sad, they have them at schools. The collection of minerals and crystals systematization is based upon their chemical composition. Display external and internal structures of minerals and crystals, starting with the simplest Halite NaCl and the complicated structure of alumino-silicates, rubies, emeralds. As extra motivation serve crystals like quartz, diamond, beryl, galena and others.



Slika 1. *Andrija Volni* (1759-1827) a), *Emanuel Jankovič* (1758-1791) b)

[1] Z. Spevak, Slovak intellectuals: First headmasters of Grammar School in Karlovci, *Pedagoška stvarnost*, vol. 49, iss. 9-10, (2003) 750-757.

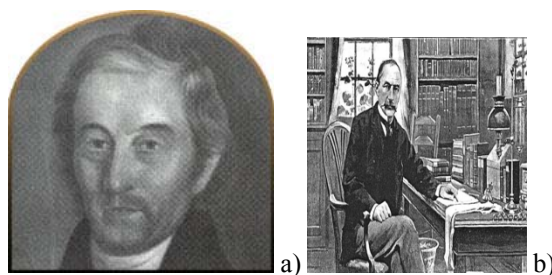
[2] Halaši T., Latinović D., Kalamković S., Marinković S., Halaši R., Počeci nastave hemije na teritoriji današnje Autonome Pokrajine Vojvodine od XVIII do početka XX veka, *Godišnjak Istorijskog arhiva Grada Novog Sada*, (2006) 61-89.

ZBIRKA KRISTALA I MINERALA KAO NASTAVNO SREDSTVO U PRIRODNIM NAUKAMA

T. J. Halaši^a, S. S. Kalamković^b, J. N. Mandić^a

^aPrirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Metodika nastave hemije, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad; ^bOŠ „Prva vojvođanska brigada”, Seljačkih buna 51a, Novi Sad;
e-mail: tibor.halasi@dh.uns.ac.rs

Prvu zbirku minerala sačinio je, u Sremskim Karlovcima, direktor i profesor prirode Karlovačke gimnazije, Andreas Volni (*Andrew Vol'ny, Andria Wolny*, 1759-1827) (Slika 1a) [1]. Druga zbirka je bila deo kolekcije novosadskih škola, od kojih su najpoznatije „Velika, srpska pravoslavna gimnazija” u Novom Sadu i Devojačka škola, pod nadzorom Stevana Milovanova (1878-1920). Prvi mineralog, koji je bio član Leopoldine (Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina - Nationale Akademie der Wissenschaften) i Mineraloškog društva, je Emanuel Jankovič (1758-1791) (Slika 1b). Zbirka Emanuela Jankoviča je, jedno vreme, služila kao nastavno sredstvo, ali nažalost, ta zbirka nije sačuvana [2]. Danas se mineraloške zbirke koriste kao motivacija za učenje hemije i sem Prirodnjačkog muzeja ATP Vojvodine u Novom Sadu, poseduju ih i školske ustanove. U zbirkama se sistematizacija minerala i kristala vrši na osnovu njihovog hemijskog sastava. Prikazuju i spoljašnje i unutrašnje strukture minerala i kristala, počev od najjednostavnijeg halita NaCl, do složene strukture alumo-silikata, rubina, smaragda. Kao posebna motivacija služe najreprezentativniji kristali: kvarc, dijamant, beril, galenit i dr.



Slika 1. *Andrija Volni* (1759-1827) a), *Emanuel Jankovič* (1758-1791) b)

[1] Z. Spevak, Slovak intellectuals: First headmasters of Grammar School in Karlovci, *Pedagoška stvarnost*, vol. 49, iss. 9-10, (2003) 750-757.

[2] Halaši T., Latinović D., Kalamković S., Marinković S., Halaši R., Počeci nastave hemije na teritoriji današnje Autonome Pokrajine Vojvodine od XVIII do početka XX veka, *Godišnjak Istorijskog arhiva Grada Novog Sada*, (2006) 61-89.

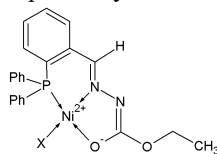
**THE THREE SQUARE-PLANAR COMPLEXES OF Ni(II) WITH
ETIL (2E)-2-[2-(DIPHENYLPHOSPHINO)BENZYLIDENE]
HYDRAZINECARBOXYLATE AND MONODENTATE
PSEUDOHALIDES**

M. Milenković^a, G. Cantoni^b, A. Bacchi^b, D. Sladić^a, K. Andelković^a

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

^bDipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica, University of Parma, Parco Area delle Scienze 17 A, I 43100 Parma, Italy
e-mail: mrm@chem.bg.ac.rs

Three new square-planar Ni(II) complexes [NiL(OCN)] (**1**), [NiL(NCS)] (**2**) and [NiL(N₃)] (**3**) with the condensation derivative of 2-(diphenylphosphino)benzaldehyde and ethyl carbazate (HL) have been synthesized (Scheme 1). The crystal structures of all three complexes were determined by X-ray structural analysis. The main crystallographic data for complex **1**, **2** and **3** are given, respectively: formula C₂₃H₂₀N₃NiO₃P, formula weight 476.08, crystal size 0.09 x 0.07 x 0.05 mm, monoclinic crystal system, P2₁/n space group, *a* = 10.529(5) Å, *b* = 13.797(5) Å, *c* = 14.945(5) Å, *β* = 97.052(5)°, *V* = 2154.6(15) Å³, *Z* = 4, *ρ_x* = 1.468 Mg/m³, refinement on *F*² (280 parameters and 5855 independent reflections) yielded *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.0348, *wR*₂(*F*²) = 0.1019, *S* = 1.038; formula C₂₃H₂₀N₃NiO₂PS, formula weight 492.16, crystal size 0.09 x 0.07 x 0.04 mm, monoclinic crystal system, P2₁/n space group, *a* = 9.689(1) Å, *b* = 13.242(2) Å, *c* = 17.966(2) Å, *β* = 104.725(2)°, *V* = 2229.4(5) Å³, *Z* = 4, *ρ_x* = 1.466 Mg/m³, refinement on *F*² (280 parameters and 7397 independent reflections) yielded *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.0377, *wR*₂(*F*²) = 0.1474, *S* = 0.764; formula C_{23.5}H₂₆N₃NiO_{3.5}P, formula weight 524.16, crystal size 0.09 x 0.07 x 0.06 mm, triclinic crystal system, P-1 space group, *a* = 10.295(1) Å, *b* = 10.715(2) Å, *c* = 12.555(1) Å, *α* = 72.20(3)°, *β* = 71.19(3)°, *γ* = 75.13(2)°, *V* = 1228.9(9) Å³, *Z* = 2, *ρ_x* = 1.417 Mg/m³, refinement on *F*² (330 parameters and 7635 independent reflections) yielded *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0.0432, *wR*₂(*F*²) = 0.1171, *S* = 0.813. It was found that despite the small differences in the structure of the complex they show different biological behavior.



X = OCN⁻ (**1**), SCN⁻ (**2**), N₃⁻ (**3**)

Scheme 1. Complexes of Ni(II) with ethyl (2E)-2-[2-(diphenylphosphino)benzylidene]hydrazinecarboxylate and monodentate pseudohalides

ACKNOWLEDGEMENT

Milica Milenković is grateful to the International Union of Crystallography for young scientist award.

KVADRATNO-PLANARNI KOMPLEKSI Ni(II) SA ETIL-(2E)-2-[2-(DIFENILFOSFINO)BENZILIDEN]HIDRAZINKARBOKSILATOM I MONODENTATNIM PSEDOHALOGENIDIMA

M. Milenković^a, G. Cantoni^b, A. Bacchi^b, D. Sladić^a, K. Andelković^a

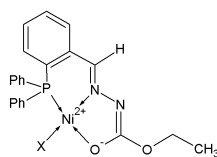
^aHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12–16, 11000 Beograd, Srbija;

^bDipartimento di Chimica Generale ed Inorganica, Chimica Analitica, Chimica Fisica,

University of Parma, Parco Area delle Scienze 17 A, I 43100 Parma, Italy.

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

Sintetisana su tri nova kvadratno-planarna kompleksa Ni(II) [NiL(OCN)] (**1**), [NiL(SCN)] (**2**) i [NiL(N₃)] (**3**) sa kondenzacionim proizvodom 2-(difenilfosfino)benzaldehida i etil karbazata (HL) (Shema 1). Rendgenskom strukturnom analizom određena je kristalna struktura sva tri kompleksa. Osnovni kristalografski podaci za komplekse **1**, **2** i **3** su dati respektivno: formula C₂₃H₂₀N₃NiO₃P, molekulska masa 476,08, veličina kristala 0,09 x 0,07 x 0,05 mm, monoklinični kristalni sistem, prostorna grupa P2₁/n, *a* = 10,529(5) Å, *b* = 13,797(5) Å, *c* = 14,945(5) Å, β = 97,052(5)°, *V* = 2154,6(15) Å³, *Z* = 4, ρ_x = 1,468 Mg/m³, utajnjavanje sa *F*² (280 parametara i 5855 nezavisnih refleksija) dalo je *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0,0348, *wR*₂(*F*²) = 0,1019, *S* = 1,038; formula C₂₃H₂₀N₃NiO₂PS, molekulska masa 492,16, veličina kristala 0,09 x 0,07 x 0,04 mm, monoklinični kristalni sistem, prostorna grupa P2₁/n, *a* = 9,689(1) Å, *b* = 13,242(2) Å, *c* = 17,966(2) Å, β = 104,725(2)°, *V* = 2229,4(5) Å³, *Z* = 4, ρ_x = 1,466 Mg/m³, utajnjavanje sa *F*² (280 parametara i 7397 nezavisnih refleksija) dalo je *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0,0377, *wR*₂(*F*²) = 0,1474, *S* = 0,764; formula C_{23,5}H₂₆N₅NiO_{3,5}P, molekulska masa 524,16, veličina kristala 0,09 x 0,07 x 0,06 mm, triklinični kristalni sistem, prostorna grupa P-1, *a* = 10,295(1) Å, *b* = 10,715(2) Å, *c* = 12,555(1) Å, α = 72,20(3)°, β = 71,19(3)°, γ = 75,13(2)°, *V* = 1228,9(9) Å³, *Z* = 2, ρ_x = 1,417 Mg/m³, utajnjavanje sa *F*² (330 parametara i 7635 nezavisnih refleksija) dalo je *R*[*F*² > 2σ(*F*²)] = 0,0432, *wR*₂(*F*²) = 0,1171, *S* = 0,813. Utvrđeno je da uprkos malim razlikama u strukturi dobijenih kompleksa oni pokazuju različito biološko ponašanje.



X = OCN⁻ (**1**), SCN⁻ (**2**), N₃⁻ (**3**)

Shema 1. Kompleksi Ni(II) sa etil (2E)-2-[2-(difenilfosfino)benziliden]hidrazinkarboksilatom i monodentatnim pseudohalogenidima

ZAHVALNICA

Milica Milenković zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju na finansijskoj pomoći za mlade naučnike.

PARALLEL ALIGNMENT INTERACTIONS OF COORDINATING WATER MOLECULE AND C₆-AROMATIC RING

J. P. Blagojević^a, D. Z. Vojislavljević-Vasilev^b, A. S. Marković^a, G. V. Janjić^c, S. D. Zarić^{ad}

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

^bInnovation center, Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; ^cInstitut of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; ^dDepartment of Chemistry, Texas A & M University at Qatar P.O. Box 23874 Doha, Qatar.

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

The interaction of water molecule with aromatic systems is of large importance in many areas, from materials to biomolecules [1,2]. Therefore, these interactions have been the subject of extensive experimental and theoretical investigation [3].

Properties of water are substantially influenced by the presence of ions. Interactions of coordinating water with aromatic rings are stronger even if an aqua complex is neutral [4].

In this work, the parallel interactions between coordinating water molecules and aromatic rings were studied by quantum chemical calculations and by analyzing data in the Cambridge Structural Database.

The results show influence of water coordination to a metal ion. Namely, the parallel interactions of coordinating water are stronger. The MP2/def2-TZVP interaction energies of non-coordinating water and neutral aqua complex, *trans*-[ZnCl₂(H₂O)₄], with benzene molecule are -2.79 kcal/mol and -4.14 kcal/mol, respectively. The interaction of charged aqua complex [Zn(H₂O)₆]²⁺ is stronger, -13.94 kcal/mol. The calculations also show that parallel interactions have significant energies even at large offsets. At the offset value of 2.0 Å the interaction energy of neutral complex is -1.44 kcal/mol, while interaction energy of charged complex is -7.80 kcal/mol.

The results of crystallographic analysis show that the parallel interactions between coordinating water and aromatic ring exist in the crystal structures at large offsets. The energy loss is compensated by the additional stabilization due to simultaneous interactions of benzene π-system and aqua ligand with species from environment.

[1] S. D. Zarić, D. Popović, E. W. Knapp, *Chem-Eur. J.* (2000) 3935.

[2] U. S. Raghavender, B. Chatterjee, I. Saha, A. Rajagopal, N. Shamala, P. Balaram, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 9236.

[3] S. Suzuki, P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. A., III Goddard, G. A. Blake, *Science* 257 (1992) 942.

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

ПАРАЛЕЛНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ КООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА ВОДЕ И C₆-АРОМАТИЧНОГ ПРСТЕНА

**Ј. П. Благојевић^a, Д. З. Војислављевић-Василев^b, А. С. Марковић^a, Г. В. Јањић^c,
С. Д. Зарић^{ad}**

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

^b Иновациони центар, Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^c Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду, Његошева 12, Београд, Србија; ^d Департман за хемију, Тексас А & М Универзитет у Катару, поштански фах 23874, Доха, Катар.

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

Интеракције молекула воде и ароматичних система су веома важне у многим областима, од материјала до биомолекула [1,2]. Због тога су ове интеракције предмет опсежних експерименталних и теоријских истраживања [3].

Присуство јона значајно утиче на особине молекула воде. Интеракције координоване воде са ароматичним прстеновима су јаче, чак и када је аква комплекс неутралан [4]. Паралелне интеракције координованог молекула воде и ароматичних прстенова су у овом раду проучаване квантно-хемијским прорачунима и анализом података из Кембричке банке кристалографских података. Резултати прорачуна показују утицај координације молекула воде за јон метала. Наиме, интеракције координоване воде су јаче. Енергије паралелних интеракције некоординованог молекула воде и неутралног *trans*-[ZnCl₂(H₂O)₄] комплекса са бензеном, добијене MP2 методом, коришћењем def2-TZVP базиса, редом су -2.79 kcal/mol и -4.14 kcal/mol. Интеракција позитивно наелектрисаног аква комплекса [Zn(H₂O)₆]²⁺ је јача и износи -13.94 kcal/mol. Прорачуни, такође, показују да паралелне интеракције имају значајне енергије чак и на великим офсетима. На офсет вредности од 2.0 Å енергија интеракције неутралног комплекса је -1.44 kcal/mol, док је енергија интеракције наелектрисаног комплекса -7.80 kcal/mol. Резултати кристалографске анализе показују да паралелне интеракције координованог молекула воде и ароматичног прстена постоје у кристалним структурама на великим офсет вредностима. Енергетски губитак је компензован додатном стабилизацијом која потиче од симултаних интеракција бензеновог π-система и аква лиганда са врстама из окружења.

[1] S. D. Zarić, D. Popović, E. W. Knapp, *Chem-Eur. J.* (2000) 3935.

[2] U. S. Raghavender, B. Chatterjee, I. Saha, A. Rajagopal, N. Shamala, P. Balaram, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 9236.

[3] S. Suzuki, P. G. Green, R. E. Bumgarner, S. Dasgupta, W. A., III Goddard, G. A. Blake, *Science* 257 (1992) 942.

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

CRYSTAL STRUCTURE OF *bis*(S-BUTIL-THIOSALICYLATE)- -PALLADIUM(II) COMPLEX

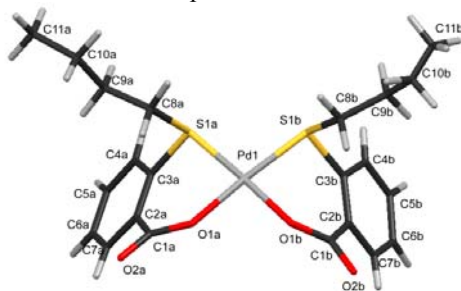
M. Ž. Mijajlović^a, M. V. Nikolić^a, G. P. Radić^a, V. V. Jevtić^b, Z. R. Ratković^b, G. A. Bogdanović^c, V. Divjaković^d, S. Novaković^c and S. R. Trifunović^b

^aFaculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovica 69, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^cVINČA Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Republic of Serbia; ^dDepartment of Physics, Faculty of Science, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia.

e-mail: marina_kg87@yahoo.com

Complex, *bis*(S-butyl-thiosalicylate)palladium(II) was obtained by direct reaction of $K_2[PdCl_4]$, S-butyl derivative of thiosalicylic acid and LiOH in molar ratio 1:2:2. Reaction mixture was heated on a steam bath at 50°C for 3 h, during this period water solution of LiOH was introduced. The complex *bis*(S-butyl-thiosalicylate)palladium(II) as yellow particulate was separated by filtration, washed with water and air-dried. Single crystals suitable for X-ray measurements were obtained by slow crystallization from a DMSO-water system.

Crystallographic data: Empirical formula $C_{22}H_{26}O_4PdS_2$, $M_r = 524.95$, orthorhombic, space group $Pbca$, $a = 10.3458(3)$, $b = 20.5915(6)$, $c = 20.7746(6)$ Å, $V = 4425.7(2)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_x = 1.576$ g cm⁻³, $\mu = 1.053$ mm⁻¹. Crystal structure was solved by heavy atom method using SHELXS and refined on F^2 using SHELXL: $R_1 = 0.0552$, $wR_2 = 0.1014$, $S = 1.095$ for 264 parameters and 3793 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$.



ACKNOWLEDGEMENT

Marina Mijajlović is grateful for financial support to the International Union of Crystallography.

KRISTALNA STRUKTURA *bis*(S-BUTIL-- TIOSALICILATO)PALADIJUM(II) KOMPLEKSA

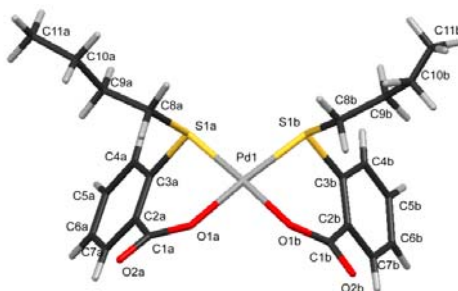
M. Ž. Mijajlović^a, M. V. Nikolić^a, G. P. Radić^a, V. V. Jevtić^b, Z. R. Ratković^b, G. A. Bogdanović^c, V. Divjaković^d, S. Novaković^c i S. R. Trifunović^b

^aFakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^bInstitut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^cInstitut Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, P.P. 522, 11001 Beograd, Republika Srbija; ^dDepartman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Republika Srbija.

e-mail: marina_kg87@yahoo.com

Kompleks, *bis*(S-butil-tiosalicilato)-paladijum(II) dobijen je u reakciji $K_2[PdCl_4]$, S-butil derivata tiosalicilne kiseline i LiOH u molskom odnosu 1:2:2. Reakciona smeša je zagrevana na vodenom kupatilu na 50°C u periodu od 3 sata, tokom koga je smeši dodavan vodeni rastvor LiOH. Žuti talog, *bis*(S-butil-tiosalicilato)paladijum(II) kompleksa je odvojen filtracijom, ispran je vodom i sušen na vazduhu. Kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su prekrystalisavanjem iz sistema DMSO-voda.

Kristalografski podaci: Empirijska formula $C_{22}H_{26}O_4PdS_2$, $M_r = 524,95$, ortorombični, prostorna grupa $Pbca$, $a = 20,8248(5)$, $b = 8,9226(2)$, $c = 11,2833(2)$ Å, $V = 2096,57(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_x = 1,631$ g cm⁻³, $\mu = 7,534$ mm⁻¹. Kristalna struktura je rešena metodom teškog atoma primenom SHELXS i utačnjena sa F^2 primenom SHELXL: $R_1 = 0,0552$, $wR_2 = 0,1014$, $S = 1,095$ za 264 parametara i 3793 nezavisnih refleksija sa $I > 2\sigma(I)$.



ZAHVALNICA

Marina Mijajlović se za finansijsku podršku zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF COPPER(II) COMPLEX WITH PYRIDOXALAMINOGUANIDINE

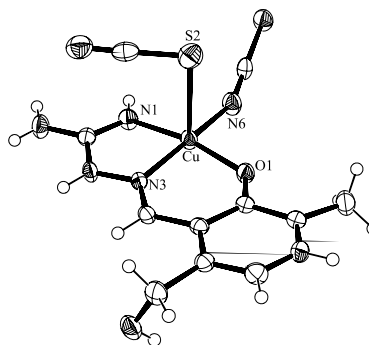
M. M. Lalović, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, V. Divjaković

University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Serbia.

e-mail: mirjana.lalovic@dh.uns.ac.rs

Here we present the synthesis and structural characterization of the copper(II) complex with pyridoxalaminoguanidine (PLAG) as primary and thiocyanate as secondary ligand, viz. [Cu(PLAG)(NCS)(SCN)]. Green, rod-like single crystals of the complex were obtained in the reaction of previously described [Cu(PLAG)MeOH](NO₃)₂ [1] with the excess of NH₄NCS in MeOH. The complex was characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, conductometric and magnetic measurements and X-ray analysis. Cu(II) is coordinated by one oxygen, three nitrogen and one sulphur atom to form a slightly distorted ($\tau = 0.056$) square-pyramidal ON₃S environment: O1, N1 and N3 of the chelate and N6 of one thiocyanato ligand in the equatorial plane and S2 of the other thiocyanato ligand in the apical position. Tridentate ONN coordination of PLAG, i.e. via oxygen atom of the deprotonated phenolic OH-group and nitrogen atoms of azomethine and imino group of the aminoguanidine moiety, results in the formation of two metallocycles: one 6-membered (pyridoxilidene) and one 5-membered (aminoguanidine). PLAG is coordinated as a zwitterion, formed by the migration of H-atom from phenolic OH-group to N-atom of the pyridine ring of the pyridoxal moiety. Cu(II) atom is shifted from the equatorial plane toward the apical S2 ligand for 0.116 Å. Pyridine ring of the pyridoxal moiety and 5-membered metallocycle are planar, whilst 6-membered ring has a screw-boat conformation. Crystal structure of the complex is stabilized by the extended network of intermolecular H-bonds.

Crystallographic data: CuC₁₁H₁₃N₇O₂S₂, $M_r = 402.94$, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 8.6659(5)$, $b = 9.1099(5)$, $c = 10.3200(6)$ Å, $V = 769.86(8)$ Å³, $D_{\text{cal}} = 1.738$ gcm⁻³, $Z = 2$, $F(000) = 410$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.71$ mm⁻¹. The refinement on F^2 (210 parameters) yielded $R_1 = 0.0302$, $wR_2 = 0.0734$, $S = 1.158$, for all data, and $R_1 = 0.0254$ for 2717 reflections with $I \geq 2\sigma(I)$.



M. M. Lalović thanks IUCr for the Scholarship for the participation at the Conference.

[1] V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, *Acta Crystallogr.* **C65** (2009) m337-m339.

SINTEZA I STRUKTURA KOMPLEKSA BAKRA(II) SA PIRIDOKSALAMINOOGVANIDINOM

M. M. Lalović, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac, V. Divjaković

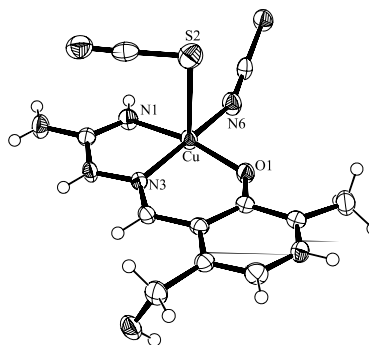
Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija.

e-mail: mirjana.lalovic@dh.uns.ac.rs

U ovom radu opisana je sinteza i struktura kompleksa bakra(II) sa piridoksalaminogvanidinom (PLAG) kao primarnim i tiocijanatnim jonom kao sekundarnim ligandom, formule $[\text{Cu}(\text{PLAG})(\text{NCS})(\text{SCN})]$. Zeleni štapićasti monokristali kompleksa dobijeni su reakcijom ranije opisanog $[\text{Cu}(\text{PLAG})\text{MeOH}](\text{NO}_3)_2$ [1] sa viškom NH_4NCS u MeOH. Kompleks je okarakterisan elementalnom analizom, IR spektrima, konduktometrijskim i magnetnim merenjima i rendgeno-strukturnom analizom. Blago deformisano ($\tau = 0.056$) kvadratno-piramidalno okruženje Cu(II) čine tridentatno ONN koordinovan PLAG i dva monodentano koordinovana tiocijanatna jona, od kojih je jedan koordinovan preko atoma azota, a drugi preko atoma sumpora. Helatni ligand koordinovan je u zwitter-jonskoj formi, nastaloj migracijom atoma vodonika sa fenolne OH-grupe na atom azota piridoksalnog ostatka. Koordinacijom PLAG preko atoma kiseonika deprotonovane OH-grupe i atoma azota azometinske i imino grupe aminogvanidinskog fragmenta, nastaju dva metalocikla, i to jedan šestočlani (piridoksilidenski) i jedan petočlani (aminogvanidinski).

Centralni jon je pomeren iz bazalne ravni koordinacionog poliedra ka NCS^- jonu u apikalnom položaju za 0,116 Å. Petočlani metalocikl i piridinski prsten piridoksalnog ostatka su planarni, dok šestočlani metalocikl ima konformaciju "uvijene lađe". Kristalna struktura kompleksa stabilizovana je mrežom intermolekulskih vodoničnih veza.

Kristalografski podaci: $\text{CuC}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_7\text{O}_2\text{S}_2$,
 $M_r = 402,94$, triklinični sistem, prostorna
grupa $P-1$, $a = 8,6659(5)$, $b = 9,1099(5)$, $c =$
 $10,3200(6)$ Å, $V = 769,86(8)$ Å³, $D_{\text{cal}} =$
 $1,738$ gcm⁻³, $Z = 2$,
 $F(000) = 410$, $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 1,71$ mm⁻¹.
Utačnjavanje sa F^2 (210 parametara) dalo je
 $R_1 = 0,0302$, $wR_2 = 0,0734$, $S = 1,158$, za sve
podatke, i $R_1 = 0,0254$ za 2349 refleksija sa
 $I \geq 2\sigma(I)$.



M. M. Lalović se zahvaljuje IUCr (Inter-nacionalnoj uniji za kristalografiju) na dodeljenoj stipendiji za učešće na Konferenciji.

[1] V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, *Acta Crystallogr.* **C65** (2009) m337-m339.

THE DETERMINATION OF ZERO FIELD SPLITTING PARAMETER IN TRANSITION METAL COMPLEXES

Marko Perić^a, Pablo García-Fernández^b, Matija Zlatar^a, Maja Gruden-Pavlović^c

^aCenter for Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Studentski Trg 12-16, 11001 Belgrade, Serbia; ^bCiencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Universidad de Cantabria, Santander, Spain; ^cFaculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11001 Belgrade, Serbia.
e-mail: markop@chem.bg.ac.rs

Contrary to conventional bulk magnets, there are molecules that show a very long time for magnetic relaxation of purely molecular origin. Such molecules retain magnetization at very high temperatures, even after the discontinuation of external magnetic field, and can be considered as single-molecule magnets (SMM) [1]. The features of SMMs were used to store information at the molecular level [2], as well as for the development of quantum computers. The basic requirement, necessary for a long relaxation time, is the existence of the energy barrier that separates the states with positive and negative values of the magnetic moments with respect to the selected axis of magnetization.

In this work we show that controlling the geometry of the complex is the key to achieve very high barriers in specially designed systems. Using state-of-the-art first principles calculations for the single-ion magnet $\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2$ (dabco is 1,4-diazabicyclo[2.2.2]-octane) we show that the spin-reversal barrier for the molecule is $U_{\text{eff}} = 643 \text{ cm}^{-1}$ which is the first reported to be much larger than room temperature. Furthermore, we analyzed the influence of electronic configuration on magnetic anisotropy in “scorpionate”, i.e. hydro(tris-pyrazol-1-yl)borate (in further text-Tp⁻) metal complexes, more precisely $[\text{TpMn(III)Cl}]^+$ and $[\text{TpFe(II)Cl}]$. Very poor Jahn-Teller distortion in $\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2$ and $[\text{TpFe(II)Cl}]$ complexes lead to strong magnetic anisotropy even in the minimum structures. The strong Jahn-Teller distortion in $[\text{TpMn(III)Cl}]^+$ acts against spin-orbit coupling, hence significant reduction of magnetic anisotropy was observed.

ACKNOWLEDGEMENT

M. Perić is grateful to the International Union of Crystallography for financial support for attending the Conference.

ODREĐIVANJE ZFS PARAMETRA U KOMPLEKSIMA PRELAZNIH METALA

Marko Perić^a, Pablo García-Fernández^b, Matija Zlatar^a, Maja Gruden-Pavlović^c,

^aCenter for Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Studentski Trg 12-16, 11001 Belgrade, Serbia; ^bCiencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Universidad de Cantabria, Santander, Spain; ^cFaculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11001 Belgrade, Serbia.
e-mail: markop@chem.bg.ac.rs

Nasuprot konvencionalnim magnetima, postoje sistemi koji pokazuju veoma dugo vreme za relaksaciju magnetizacije na molekulskom nivou. Takvi molekuli, nazvani single-molecule magnets (SMM) zadržavaju magnetizaciju i po prestanku delovanja spoljašnjeg magnetnog polja. Ovakva svojstva su iskorišćena za skladištenje informacija na molekulskom nivou, kao i za izradu kvantnih računara. Osnovni uslov koji je neophodan za postojanje dugog vremena relaksacije magnetizacije jeste postojanje energetske barijere koja razdvaja stanja sa pozitivnim i negativnim vrednostima magnetnih momenata u odnosu na izabranu osu magnetizacije.

U okviru ovog rada pokazano je da je kontrolisanje geometrije kompleksa, ključno za postizanje visokih barijera u specijalno dizajniranim sistemima. Korišćenjem kvantno mehaničkih proračuna visoke tačnosti, ustanovljeno je da kompleks $\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2$ (dabco = 1,4-diazabicyklo [2.2.2]-oktan) poseduje veoma visoku barijeru ($U_{\text{eff}} = 643 \text{ cm}^{-1}$). Nadalje su analizirani i uticaji elektronske konfiguracije na magnetnu anizotropiju u "šorpionatnim"-hidro(tris-pirazol-1-il)borat (u daljem tekstu-Tp⁻) kompleksima prelaznih metala, preciznije $[\text{TpMn(III)Cl}]^+$ i $[\text{TpFe(II)Cl}]$ kompleksima. Distorzija u $\text{NiCl}_3(\text{Hdabco})_2$ i $[\text{TpFe(II)Cl}]$ je slabo izražena, usled čega je magnetna anizotropija za pomenute komplekse velika i u geometriji minimuma. Usled izrazite Jahn-Teller distorzije u $[\text{TpMn(III)Cl}]^+$ kompleksu, koja deluje nasuprot spin-orbitalnom kuplovanju, dolazi do drastične redukcije magnetne anizotropije.

ZAHVALNICA

M. Perić se zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju na dodeljenim finansijskim sredstvima za učešće na Konferenciji.

CRYSTAL STRUCTURE OF THE BODY-CENTERED TETRAGONAL TECTOSILICATE $K_{1.13}Al_{1.13}Si_{0.87}O_4$

P. Vulić^a, B. Lazić^b, A. Kremenović^a

^aLaboratory of Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Belgrade, Serbia; ^bMineralogical Crystallography, Institute of Geological Sciences, University of Bern, Bern, Switzerland.

e-mail: predrag.vulic@rgf.bg.ac.rs

In the course of the investigation in $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ system single crystals of the phase on binary join SiO_2-KAlO_2 were synthesized. This compound was obtained from KF flux at 1200 °C following previously published synthesis routes [1]. Its chemical composition was determined by SEM-EDS to be $K_{1.13}Al_{1.13}Si_{0.87}O_4$. The crystal structure was solved from single crystal X-ray diffraction data (MoK α radiation, CCD detector, RT, $\theta_{max} = 27.35^\circ$). The crystal structure was refined on F^2 in space group $I4mm$ to the R_1 -value of 3.44 % ($a = 8.9457(5)$, $c = 5.2281(3)$ Å, $V = 418.38(4)$ Å³). This is the first structural refinement of the single crystal of this composition.

Body-centered tetragonal tectosilicate $K_{1+x}Al_{1+x}Si_{1-x}O_4$ ($x = 0.13$) is isostructural to compounds found on $SiO_2-K_2MgO_2$, $SiO_2-K_2ZnO_2$, and SiO_2-KFeO_2 binary joins [2]. Eight Si and Al atoms are disordered over single set of equivalent tetrahedrally coordinated sites. The average $T-O$ ($T = Si, Al$) bond length is 1.679(2) Å. These tetrahedra form four-membered rings further interconnected into six- and eight-membered rings with two types of intervening large cavity sites. The sites between facing four-membered rings (K2) are fully occupied and the K atoms in these sites are coordinated by eight O atoms forming an antiprism. On the other hand, K1 sites in large, square channels show a smeared out partial occupancy probably caused by K-K repulsion [2]. K1 site occupancy refinement resulted in 38% of the vacancies. This is similar to the results of SEM-EDS chemical analyses.

An alternative way to describe the structure is to represent it as ABABAB setup composed of layers built up of six-membered TO_4 tetrahedra rings in DUUDUU conformation.

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

[1] L.P. Cool, R.S. Rooth, H.S. Parker, T. Negas, *Am. Mineral.*, **62** (1977) 1180-1190.

[2] W.A. Dollase, C.R. Ross II, *Am. Mineral.*, **78** (1993) 627-632.

KRISTALNA STRUKTURA UNUTRAŠNJE-CENTRIRANOG TETRAGONALNOG TEKTOSILIKATA $K_{1,13}Al_{1,13}Si_{0,87}O_4$

P. Vulić^a, B. Lazić^b, A. Kremenović^a

^aLaboratorija za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija; ^bMineralogical Crystallography, Institute of Geological Sciences, University of Bern, Bern, Switzerland.

e-mail: predrag.vulic@rgf.bg.ac.rs

Tokom ispitivanja faznog sistema $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sintetisani su monokristali faze na binarnom spoju SiO_2-KAlO_2 . Ovo jedinjenje je dobijeno kristalizacijom u KF fluksu na 1200 °C, prema ranije predloženoj proceduri [1]. Hemijski sastav $K_{1,13}Al_{1,13}Si_{0,87}O_4$ je određen SEM-EDS metodom. Kristalna struktura je rešena iz podataka dobijenih rendgenskom difrakcijom na monokristalu (MoK α zračenje, CCD detektor, RT, $\theta_{max} = 27,35^\circ$). Kristalna struktura je utačnjena na kvadratima strukturnih amplituda u prostornoj grupi $I4mm$ do R_1 -vrednosti od 3,44 % ($a = 8,9457(5)$, $c = 5,2281(3)$ Å, $V = 418,38(4)$ Å³). Ovo je prvo strukturno utačnjavanje monokristala ovog sastava.

Unutrašnje-centrirani tektosilikat $K_{1+x}Al_{1+x}Si_{1-x}O_4$ ($x = 0,13$) je izostrukturan sa kristalima koji se javljaju na $SiO_2-K_2MgO_2$, $SiO_2-K_2ZnO_2$ i SiO_2-KFeO_2 binarnim spojevima [2]. Si i Al atomi su statistički raspoređeni u osam ekvivalentnih tetraedarskih položaja. Srednja $T-O$ ($T = Si, Al$) dužina veze je 1,679(2) Å. Tetraedri formiraju četvoročlane prstenove koji se dalje spajaju u šestočlane i osmočlane prstenove, formirajući dve vrste velikih intersticijskih položaja. Položaji između sučeljenih četvoročlanih prstenova (K2) su potpuno zauzeti i K atomi u ovim položajima su koordinisani sa osam atoma kiseonika koji formiraju antiprizmu. Sa druge strane, K1 položaji u velikim kvadratnim kanalima koji su delimično popunjeni, imaju izrazito izdužene termalne elipsoide, što je verovatno uzrokovano K-K odbijanjem [2]. Utačnjavanje faktora zauzeća ovog položaja je rezultovalo sa 38% vakancija. Ovaj rezultat je sličan SEM/EDS hemijskoj analizi.

Alternativni način da se opiše ova struktura je ABABAB slaganje slojeva izgrađenih od šestočlanih TO_4 tetraedarskih prstenova sa DUUDUU konformacijom.

Ovo istraživanje finansijski je pomogao Švajcarski nacionalni naučni fond (SNSF), ugovor IZ73Z0-127961 i Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Vlade Republike Srbije OI 172035 i OI 176016.

[1] L.P. Cool, R.S. Rooth, H.S. Parker, T. Negas, *Am. Mineral.*, **62** (1977), str. 1180-1190.

[2] W.A. Dollase, C.R. Ross II, *Am. Mineral.*, **78** (1993), str. 627-632.

CRYSTAL STRUCTURE OF BINUCLEAR Cu(II) COMPLEX WITH S-METHYL DERIVATIVE OF THIOSALYLIC ACID

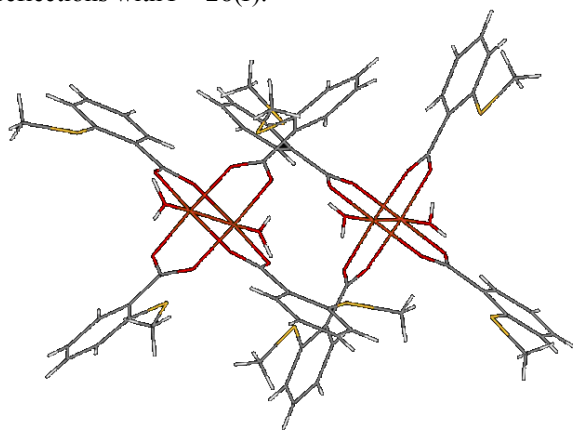
M. V. Nikolić^a, M. Ž. Mijajlović^a, G. P. Radić^a, V. V. Jevtić^b, Z. R. Ratković^b, G. A. Bogdanović^c, V. Divjaković^d, S. Novaković^c and S. R. Trifunović^b

^aFaculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovica 69, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^cVINČA Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Republic of Serbia; ^dDepartment of Physics, Faculty of Science, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia.

email: blizanci87@gmail.com

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

Crystallographic data: Empirical formula $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{Cu}_2\text{S}_4$, $M_r = 831.90$, triclinic, space group $P1\bar{1}$, $a = 11.3834(5)$, $b = 11.8107(4)$, $c = 13.9707(7)$ Å, $\alpha = 69.317(4)$, $\beta = 77.826(4)$, $\gamma = 88.925(3)^\circ$, $V = 1714.54(13)$ Å³, $Z = 2$ ($Z' = 1$), $\rho_x = 1.611$ g cm⁻³, $\mu = 4.288$ mm⁻¹. Crystal structure was solved by heavy atom method using SHELXS and refined on F^2 using SHELXL: $R_1 = 0.328$, $wR_2 = 0.0894$, $S = 1.041$ for 453 parameters and 5800 independent reflections with $I > 2\sigma(I)$.



ACKNOWLEDGEMENT

Miloš Nikolić is grateful for financial support to the International Union of Crystallography.

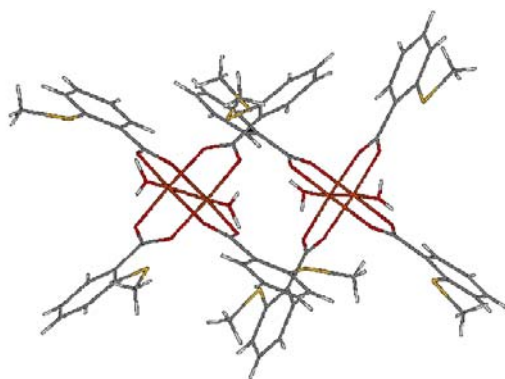
KRISTALNA STRUKTURA BINUKLEARNOG KOMPLEKSA BAKRA(II) SA S-METIL DERIVATOM TIOSALICILNE KISELINE

M. V. Nikolić^a, M. Ž. Mijajlović^a, G. P. Radić^a, V. V. Jevtić^b, Z. R. Ratković^b, G. A. Bogdanović^c, V. Divjaković^d, S. Novaković^c i S. R. Trifunović^b

^aFakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^bInstitut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^cInstitut Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, P.P. 522, 11001 Beograd, Republika Srbija; ^dDepartman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Republika Srbija.
email: blizanci87@gmail.com

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

Kristalografski podaci: Empirijska formula $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_{10}\text{Cu}_2\text{S}_4$, $M_r = 831.90$, triklinični, prostorna grupa $P1\bar{1}$, $a = 11,3834(5)$, $b = 11,8107(4)$, $c = 13,9707(7)$ Å, $\alpha = 69,317(4)$, $\beta = 77,826(4)$, $\gamma = 88,925(3)^\circ$, $V = 1714,54(13)$ Å³, $Z = 2$ ($Z' = 1$), $\rho_x = 1,611$ g cm⁻³, $\mu = 4,288$ mm⁻¹. Kristalna struktura je rešena metodom teškog atoma primenom SHELXS i utačnjena sa F^2 primenom SHELXL: $R_1 = 0,328$, $wR_2 = 0,0894$, $S = 1,041$ za 453 parametara i 5800 nezavisnih refleksija sa $I > 2\sigma(I)$.



ZAHVALNOST

Miloš Nikolić se za finansijsku podršku zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju.

POSTER PRESENTATIONS

ПОСТЕРСКА СЕКЦИЈА

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHROME DOPED SPHENE PIGMENTS

Jelena Pantić,^a Marija Prekajski,^a Miroslav Dramićanin,^a Nadica Abazović,^a Nikola Vuković,^c Aleksandar Kremenović,^b Branko Matović^a

^aVinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P. O. Box 522, Belgrade, Serbia; ^bFaculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Djušina 7, Belgrade, Serbia; ^cFaculty of Chemistry, University of Belgrade, 12-16 Studentski Trg 12-16, Belgrade, Serbia.

e-mail: jelena.pantic@vinca.rs

Mechanical activation of precursors has been used for the preparation of Cr-doped sphene ceramic pigments ($\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$, Cr/Ti atomic ratio = 0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.35 and 0.5) [1]. Ceramic material has been prepared from a powder mixture of CaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 and $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ using vibro-milling for homogenization and precursor activation. The mechanochemical process initially yielded amorphous powders, which on further calcination, crystallized to yield Cr-doped sphene ceramic pigment. Phase evolution in $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ composition with thermal treatment was investigated by X-ray powder diffraction (XRPD). Texture properties and particle size distribution were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and laser diffraction, respectively. UV/vis reflectance spectra are used to determinate the behavior of the chromium ion. The color efficiency of pigments was evaluated by colorimetric analysis (CIE L^*a^*b system). Photoluminescence measurements were also performed.

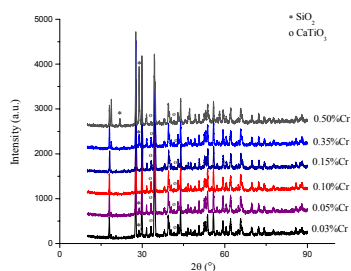


Fig.1. XRPD patterns of sphene doped with Cr (30 min grinding) after heating at 1200 °C. Symbols: ●— CaTiO_3 , *— SiO_2 . The sphene peaks have not been labeled.

ACKNOWLEDGEMENT

J. Pantić is grateful to the International Union of Crystallography for financial support.

[1] J. Pantić, A. Kremenović, A. Došen, M. Prekajski, N. Stanković, Z. Baščarević, B. Matović, Influence of mechanical activation on sphene based ceramic material synthesis, *Ceramics International* 39 [1] (2013) 483-488.

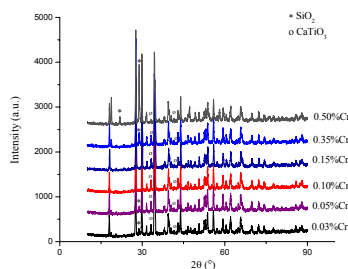
СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КЕРАМИЧКИХ ПИГМЕНТАТА НА БАЗИ СФЕНА ДОПИРАНИХ ХРОМОМ

Јелена Пантић,^a Марија Прекајски,^a Мирослав Драмићанин,^a Надица Абазовић,^a Никола Вуковић,^a Александар Кременовић,^b Бранко Матовић^a

^aИнститут за нуклеарне науке Винча, Универзитет у Београду, Р. О. Вох 522, Београд, Србија; ^bРударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Ђушина 7, Београд, Србија; ^cХемисјки факултет, Универзитет у Београду, Студенски трг 12-16, Београд, Србија.

e-mail: jelena.pantic@vinca.rs

За припрему керамичких пигментата на бази сфена допираних хромом ($\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$, Cr/Ti однос = 0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.35 и 0.5) коришћена је механичка активација прекурсора [1]. Керамички материјал је припремљен од мешавине прахова CaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ користећи вибро млин за хомогенизацију и активирање прекурсора. Механохемијски процес је првобитно дао аморфне прахове, који даљом калцинацијом кристалишу дајући керамичке пигменте на бази сфена допираних хромом. Еволуција фаза $\text{CaTi}_{1-y}\text{Cr}_y\text{SiO}_5$ испитана је помоћу рендгенске дифракције са праха. Микроструктура и величина честица су анализирани скенирајућом електронском микроскопијом и ласерском дифракцијом. Оптички спектри су коришћени за утврђивање положаја јона хрома. Колориметријском анализом (CIE L*a*b систем) одређена је боја пигментата. Такође, урађена су фотолуминесцентна мерења.



Слика 1. Дифрактограми сфена допираних хромом (након 30 min млевења) синтерованог на 1200 °C. Символи: ●— CaTiO_3 , *— SiO_2 . Пикови сфена нису обележени.

ZAHVALNICA

J. Pantić zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju na finansijskoj pomoći.

[1] J. Pantić, A. Kremenović, A. Došen, M. Prekajski, N. Stanković, Z. Baščarević, B. Matović, Influence of mechanical activation on sphenite based ceramic material synthesis, *Ceramics International* 39 [1] (2013) 483-488.

THERMAL STABILITY OF $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.5$) SOLID SOLUTIONS

M. Prekajska, J. Pantića, Viktor Fruthb, Lidija V. Trandafilovića, B. Matovića, A. Kremenović

a Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia; b Institute of Physical Chemistry, Romanian Academy, 202 Splaiul Independentei Street, Bucharest 060021, Romania; c Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia.
e-mail: prekajski@vinca.rs

Single phase solid solution $\text{Ce}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_{2-\delta}$, with the composition of $x = 0.1 - 0.5$ were successfully synthesized at room temperature using simple and fast Self Propagating Room Temperature procedure (SPRT) [1]. Thermal stability of these solid solutions was investigated at various temperatures up to 1400 °C by applying differential thermal and thermogravimetric analysis (DTA/TG). Thermally treated powders were characterized by X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy (SEM) and Infrared (IR) spectroscopy. It was found that the sample with 10 mol% of Bi^{3+} stays stable and monophased even at temperature as high as 1400 °C. On the other side, samples with higher concentration of Bi are unstable at high temperatures. Namely, Bi leaves the structure of ceria and forms $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ and $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$ as secondary phase, which starts to evaporate at temperatures higher than 1100 °C.

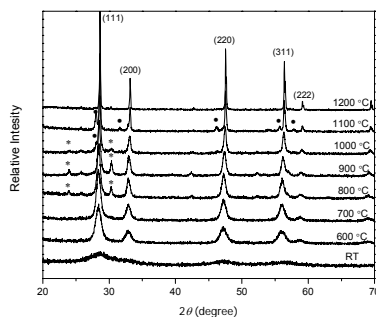


Figure 1. XRPD patterns of $\text{Ce}_{0.70}\text{Bi}_{0.30}\text{O}_{2-\delta}$ sample after heating at temperatures from 600 to 1200 °C. (mark “*” represents $\beta'\text{-Bi}_2\text{O}_3$, mark “●” represents $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$).

ACKNOWLEDGEMENT

M. Prekajski is grateful for financial support to the International Union of Crystallography.

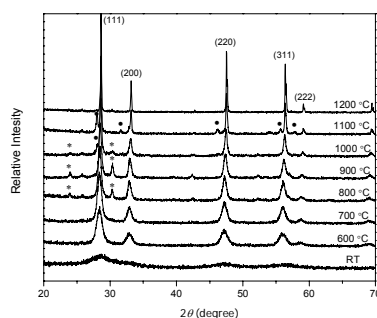
[1] Prekajski M, Dohcevic-Mitrovic Z, Radovic M, Babic B, Pantic J, Kremenovic A, Matovic B. Nanocrystalline solid solution $\text{CeO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$. J Eur Ceram Soc 32 (2012) 1983.

TERMIČKA STABILNOST $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ ($x = 0.1 - 0.5$) ČVRSTIH RASTVORA

M. Prekajska, J. Pantića, Viktor Fruthb, Lidija V. Trandafilovića, B. Matovića, A. Kremenović

aInstitut za Nuklearne nauke “Vinča”, Beogradski univerzitet, P.O. Box 522, 11001 Beograd, Srbija; bInstitute of Physical Chemistry, Romanian Academy, 202 Splaiul Independentei Street, Bucharest 060021, Romania; cRudarsko geološki fakultet, Beogradski univerzitet, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija.
e-mail: prekajski@vinca.rs

Primenom jednostavne i efikasne samostalno propagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi (SPRT metoda) sintetisana je serija čvrstih rastvora $Ce_{1-x}Bi_xO_{2-\delta}$ sastava $x = 0,1 - 0,5$ [1]. Termička stabilnost dobijenih čvrstih rastvora ispitivana je primenom diferencijalno termičke i termogravimetrijske analize (DTA/TG) do temperatura od 1400 °C. Osim toga, termički tretirani uzorci su analizirani rendgenskom difraktometrijom praha, (XRPD) skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM) i infracrvenom spektroskopijom (IR). Primenjena ispitivanja su pokazala da uzorak sa 10 mol% Bi^{3+} ostaje monofazan do 1400 °C. Sa druge strane, uzorci sa višim sadržajem bizmuta na povišenim temperaturama su nestabilni. Naime, Bi napušta strukturu cerijum oksida formirajući sekundarne faze bogate bizmutom u vidu β - Bi_2O_3 i β' - Bi_2O_3 , da bi kasnije na temperaturama iznad 1100 °C došlo do gubitka bizmuta procesom isparavanja



Slika 1. Rendgenski dijagrami praha uzoraka sastava $Ce_{0,70}Bi_{0,30}O_{2-\delta}$ nakon odgrevanja na temperaturama od 600 do 1200 ° i pre odgrevanja (SPRT), simbol “*” predstavlja β' - Bi_2O_3 , dok “•” predstavlja β - Bi_2O_3 .

ZAHVALNICA

M. Prekajski zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju na finansijskoj pomoći.

[1] Prekajski M, Dohcevic-Mitrovic Z, Radovic M, Babic B, Pantic J, Kremenovic A, Matovic B. Nanocrystalline solid solution CeO_2 - Bi_2O_3 . J Eur Ceram Soc 32 (2012) 1983-87.

CRYSTAL STRUCTURES OF $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$ AND CdV_3O_7 T. Đorđević^a and Lj. Karanović^b

^aInstitut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum, Universität Wien, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria; ^bFaculty of Mining and Geology, Laboratory for Crystallography, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia.
e-mail: tamara.djordjevic@univie.ac.at

Natural and synthetic metal vanadates often form tetrahedral-octahedral framework structures with potentially interesting properties (e.g., ion conductivity, ion exchange and catalytic activities). Besides high temperature solid-state reactions, hydrothermal methods have also proved to be effective for the synthesis of new vanadium compounds [1-3 and references therein]. To control the products of hydrothermal synthesis is often difficult because of high sensitivity to the specific reaction conditions. However, hydrothermal syntheses often result in well-developed single crystals. An ongoing study concerning the low-temperature hydrothermal synthesis, crystallography and properties of vanadate(V) compounds in the system $M1\text{O}-M2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ($M1 = \text{Sr}, \text{Cd}, \text{Ba}$; $M2 = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) has yielded a big number of new $M1^{2+}-(\text{H})$, $M2^{2+}-(\text{H})$ and $M1-M2-(\text{H})$ vanadates [1-3 and references therein] that were characterized structurally, and, in part, by spectroscopic techniques.

The two Cd vanadate compounds, $\text{Cd}_5(\text{VO}_4)_2(\text{OH})_4$ (**1**) and CdV_3O_7 (**2**) were synthesized under hydrothermal conditions and their crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction. **1** represents previously unknown structure type and besides $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ is the second compound synthesized in the $\text{CdO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ system. Its room-temperature crystal structure is orthorhombic (space group $P2_12_12_1$, $a = 19.011(4)$, $b = 6.0133(12)$, $c = 9.5411(19)$ Å, $V = 1090.7(4)$ Å³, $Z = 4$). In **1** there are five unique Cd sites, each octahedrally coordinated with O/OH anions and two unique V sites, each tetrahedrally coordinated with four O atoms. The distorted $\text{Cd}(\text{O},\text{OH})_6$ octahedra are arranged in clusters parallel to the ab plane and are interconnected via VO_4 tetrahedra and hydrogen bonds. The crystal structure of compound **2** is also orthorhombic, space group $Pnma$, with $a = 10.278(2)$, $b = 10.318(2)$, $c = 5.2860(10)$ Å, $V = 560.57(19)$ Å³, $Z = 4$. It is isotopic with the members of the $\text{V}^{4+} MV_3\text{O}_7$ ($M = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}$) oxovanadates and their mixed systems group of compounds [4]. The crystal structure of **2** consists of layers of VO_5 pyramids pointing up and down alternately with CdO_7 between the layers. Raman spectra confirmed the presence of the hydrogen bonds and isolated VO_4 groups in **1**, whereas very strong $\text{V}=\text{O}$ vanadyl stretching modes are observed at 984 cm^{-1} in **2**.

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. Đorđević, Lj. Karanović, E. Tillmanns, *Cryst. Res. Technol.*, **43** (2008), 1202-1209.
- [2] T. Đorđević, J. Stojanović, Lj. Karanović, *Acta Cryst.*, **E66** (2010), i79.
- [3] T. Đorđević, Lj. Karanović, *Acta Cryst.*, **C69** (2013), 114-118.
- [4] P. Jean-Claude, J. Galy, *Acta Cryst.*, **B29** (1973), 269-275.

КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ $Cd_5(VO_4)_2(OH)_4$ И CdV_3O_7 Т. Ђорђевић^а и Љ. Карановић^б

^аInstitut für Mineralogie und Kristallographie, Geozentrum, Universität Wien, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria; ^бЛабораторија за кристалографију, Рударско–геолошки факултет, Универзитет у Београду, Тушина 7, 11000 Београд, Србија.
e-mail: tamara.djordjevic@univie.ac.at

Природни и синтетички ванадати метала често формирају октаедарско-тетраедарске мрежне структуре са потенцијално занимљивим физичко-хемијским особинама (јонски проводници, јонски измењивачи, катализатори итд.). Осим високо-температурних реакција у чврстом стању, хидротермална синтеза се показала као успешна метода за синтезу нових ванадата [1-3 и цитирана литература]. Упркос чињеници да је тешко контролисати производе реакције при хидротермалној синтези, њоме се ипак често добијају квалитетни монокристали. У току кристалохемијских испитивања супстанци из система $M1O-M2O-V_2O_5-H_2O$ ($M1 = Sr, Cd, Ba$; $M2 = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$), добијена је неколицина нових $M1^{2+}(H)$, $M2^{2+}(H)$ и $M1-M2(H)$ ванадата [1-3 и цитирана литература], који су испитани уз помоћ рендгенске дифракције, и делимично коришћењем спектроскопских метода.

Два нова кадмијум ванадата, $Cd_5(VO_4)_2(OH)_4$ (**1**) и CdV_3O_7 (**2**) синтетисана су хидротермалном методом, а њихове кристалне структуре решене су коришћењем података добијених рендгенском дифракцијом на монокристалу. **1** представља нови тип структуре и заједно са $Cd(VO_3)_2(H_2O)_4$ је друга синтетисана супстанца у $CdO-V_2O_5-H_2O$ систему. Кристалише ромбично (просторна група $P2_12_12_1$, $a = 19,011(4)$, $b = 6,0133(12)$, $c = 9,5411(19)\text{Å}$, $V = 1090,7(4)\text{Å}^3$, $Z = 4$). Кристална структура **1** изграђена је од пет независних $Cd(O,OH)_6$ октаедра и два независна VO_4 тетраедра. Деформисани $Cd(O,OH)_6$ октаедри су груписани паралелно ab равни, и међусобно су повезани преко VO_4 тетраедара и водоничних веза. Супстанца **2** такође кристалише ромбично, $Pnma$, са $a = 10,278(2)$, $b = 10,318(2)$, $c = 5,2860(10)\text{Å}$, $V = 560,57(19)\text{Å}^3$, $Z = 4$. Изоструктурна је оксованадатима MV_3O_7 (у којима је $M = Ca, Cd, Sr$, а V^{4+}) оксовандата [4]. Кристална структура **2** изграђена је од слојева VO_5 пирамида са врховима усмереним наизменично навише и наниже, а CdO_7 полиедри се налазе између тих слојева. Рамански спектри указују на присуство водоничних веза и изолованих VO_4 група у супстанци **1**, док је у **2** потврђено присуство веома јаке $V=O$ ванадил истежуће вибрације на 984 cm^{-1} .

Аутори се захваљују Аустријском Фонду за Науку (прој. V203-N19) и Министарству за Просвету, Науку и Технолошки Развој Републике Србије (прој. III45007).

- [1] T. Đorđević, Lj. Karanović, E. Tillmanns, *Cryst. Res. Technol.*, **43** (2008), 1202-1209.
[2] T. Đorđević, J. Stojanović, Lj. Karanović, *Acta Cryst.*, **E66** (2010), i79.
[3] T. Đorđević, Lj. Karanović, *Acta Cryst.*, **C69** (2013), 114-118.
[4] P. Jean-Claude, J. Galy, *Acta Cryst.*, **B29** (1973), 269-275.

INCLUSION COMPLEX OF PIROXICAM AND 2-HYDROXYPROPYL- β -CYCLODEXTRIN

**S. Ilić-Stojanović^a, V. Nikolić^a, Lj. Nikolić^a, M. Cakić^a, A. Zdravković^b, A. Kapor^c,
M. Popsavin^d**

^aUniversity of Nis, Faculty of Technology, Bulevar Oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Republic of Serbia; ^bVocational High School for Textiles, Vilema Pušmana 17, 16000 Leskovac, Republic of Serbia; ^cUniversity of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia; Department of Chemistry, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia
e-mail: ilic.s.snezana@gmail.com

Molecular inclusion complex of piroxicam with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin by coprecipitation method in the solid state at molar ratio of 1:1 was prepared. Structural characterization of the piroxicam:2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin molecular inclusion complex, corresponding physical mixture, piroxicam and 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin was determined by method of X-ray diffraction (XRD), proton nuclear magnetic resonance (¹H NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The absences of characteristic peaks of piroxicam in the diffractogram and in the FTIR spectra of the complex indicate the formation of supramolecular structure by the type of inclusion. The biggest shifts in the ¹H NMR spectra of the inclusion complex shows protons H₃ and H₆ glucopyranose units of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin, which participated in forming of the non-covalent bonds. Piroxicam is a photosensitive molecule and is transforming under the light influence [1-3]. Photostability of piroxicam in pure form and in the inclusion complex was monitored using FTIR method. About five times higher stability of piroxicam in the daylight was achieved in the inclusion complex.

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

- [1] P. O. Osadebe, L. E. Onugwu, A. A. Attama, *Scientific Research and Essay*, 3(3) (2008) 86-93.
- [2] X. Zhang, D. Wu, J. Lai, Y. Lu, Z. Yin, W. Wu, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98 (2009) 665–675.
- [3] B. D. Glass, M. E. Brown, S. Daya, M. S. Worthington, P. Drummond, E. Antunes, M. Lebeta, S. Anoopkumar-Dukie, D. Maharaj, *International Journal of Photoenergy*, 3 (2001) 205-211.

INKLUZIONI KOMPLEKS PIROKSIKAMA I 2-HIDROKSIPROPIL- β -CIKLODEKSTRINA

S. Ilić-Stojanović^a, V. Nikolić^a, Lj. Nikolić^a, M. Cakić^a, A. Zdravković^b, A. Kapor^c, M. Popsavin^d

^aUniverzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Bulevar Oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Srbija; ^bVisoka strukovna škola za tekstil, Vilema Pušmana 17, 16000 Leskovac, Srbija; ^cUniverzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Srbija; ^dUniverzitet u Novom Sadu, Prirodno matematički fakultet, Departman za hemiju, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija.

e-mail: ilic.s.snezana@gmail.com

Molekulski inkluzioni kompleks piroksikama sa 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrinom, pripremljen je metodom koprecipitacije u čvrstom stanju pri molskom odnosu reaktanata 1:1. Strukturna karakterizacija molekulskog inkluzionog kompleksa piroksikam:2-hidroksipropil- β -ciklodekstrinom, odgovarajuće fizičke smeše, piroksikama i 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina određena je metodom difrakcije rendgenskih zraka (XRD), protonskom nuklearnom magnetnom rezonancom (¹H NMR) i infracrvenom spektroskopijom sa furijeovom transformacijom (FTIR). Odsustvo karakterističnih pikova piroksikama u difraktogramu i FTIR spektru kompleksa ukazuje na formiranje supramolekulske strukture po tipu inkluzije. Da je došlo do formiranja inkluzionog kompleksa ukazuje i ¹H NMR analiza. Najveća pomeranja u ¹H NMR spektru kompleksa pokazuju H₃ i H₆ protoni glukopiranoznih jedinica 2-hidroksipropil- β -ciklodekstrina koji su učestvovali u formiranju nekovalentnih veza. Piroksikam je fotoosetljiv molekul i pod uticajem svetlosti se transformiše [1-3]. FTIR metodom praćena je fotostabilnost piroksikama u čistom stanju i u inkluzionom kompleksu. U kompleksu je postignuta oko pet puta veća stabilnost piroksikama na dnevnoj svetlosti.

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

- [1] P. O. Osadebe, L. E. Onugwu, A. A. Attama, *Scientific Research and Essay*, 3 (3) (2008) 86-93.
- [2] X. Zhang, D. Wu, J. Lai, Y. Lu, Z. Yin, W. Wu, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 98 (2009) 665-675.
- [3] B. D. Glass, M. E. Brown, S. Daya, M. S. Worthington, P. Drummond, E. Antunes, M. Lebete, S. Anoopkumar-Dukie, D. Maharaj, *International Journal of Photoenergy*, 3 (2001) 205-211.

TUBE FOR OBTAINING CRYSTALS

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

^aFaculty of Sciences, PO Box 60, 34001 Kragujevac, Serbia; ^bFaculty of Technology and Metallurgy, PO Box 494, 11001 Belgrade, Serbia.

e-mail: nebojsadanilovic01@gmail.com

In a previous paper [1] we have described a model of air-cooled tube in a laboratory chamber furnace ("crystallization shelf") for regulating the crystallization fronts and rates in columns of crucibles. Here we have presented the development and improvement of the interior of air-cooled tube (Fig.1), and a numerical study of crystallization parameters. The improved cooler is simpler to build and handle, and enables regulation of different paths and rates of airstream, *i.e.* the crystallization rates, and also different number of crucibles, *i.e.* crystallization tests. When airflow is introduced through the tube, crystallization starts on the surface of the melts for the lower row, and at the bottom of the melts for the upper row of crucibles (Fig. 3.1.-13 of [2]; Fig. 3.1-15. of [3]).

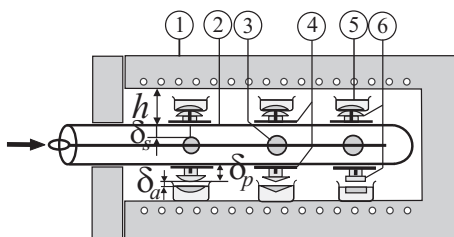


Figure 1. Air-cooled tube (modular "crystallization horseshoe-comb") in a laboratory chamber furnace. (1) laboratory chamber furnace, (2) part (fragment) of tube in the shape of letter "U" in a horizontal plane ("horseshoe"), (3) columns of modular and movable cylinders (crystallization "key"), (4) movable rings, (5) column of crucibles and (6) crystallization plugs ("cold comb").

Cylinders and plugs of various numbers, shapes and dimensions can be mounted, and thus simultaneously tested. By varying the internal and external shape and dimensions of the cooler, a set of "crystallization horseshoes-combs" can be modeled for tests over a wider range of crystallization parameters. The cooler can be installed in a crucible furnace ("crystallization earrings"), or modified into a rectilinear shape and installed in a tube furnace in a horizontal position ("crystallization bench").

[1] B. Cabric, N. Danilovic, A. Janicijevic, *Am. Lab.*, **43**, No. 7 (2011) 18-19.

[2] K.-Th. Wilke and J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutch, Frankfurt, 1988.

[3] K.-T. Vilke, *Virashchivanie kristallov*, Nedra, Leningrad, 1977. (in Russian).

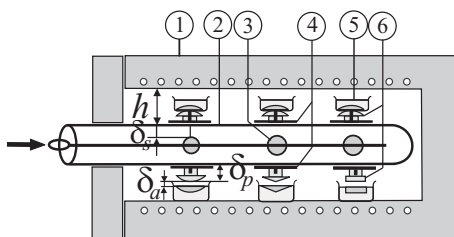
CEV ZA DOBIJANJE KRISTALA

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

^aFaculty of Sciences, PO Box 60, 34001 Kragujevac, Serbia; ^bFaculty of Technology and Metallurgy, PO Box 494, 11001 Belgrade, Serbia.

e-mail: nebojsadanilovic01@gmail.com

U prethodnom radu [1] opisali smo model vazdušno hladene cevi u laboratorijskoj komornoj peći ("kristalizaciona polica") za regulisanje frontova i brzina kristalizacije u kolonama tiglova. Ovde smo prikazali razvoj i poboljšanje unutrašnjosti vazdušno hladene cevi (Sl.1), i proračun parametara kristalizacije. Poboljšan hladnjak je jednostavniji za izgradnju i rukovanje, i omogućava regulaciju različitih putanja i brzina vazdušne struje, t.j. brzina kristalizacije, i različit broj tiglova, t.j. kristalizacionih testova. Kada se kroz cev pusti vazdušna struja, kristalizacija počinje od površine rastopa za donji niz, i na dnu rastopa za gornji niz tiglova (Fig. 3.1.-13 of [2]; Fig. 3.1-15. of [3]).



Slika 1. Vazdušno hladena cev (modularna "kristalizaciona potkovica-češalj") u laboratorijskoj komornoj peći. (1) laboratorijska komorna peć, (2) deo (fragment) cevi u obliku slova "U" u horizontalnoj ravni ("potkovica"), (3) kolona modularnih i pokretnih cilindara (kristalizacioni "ključ"), (4) pokretni prstenovi, (5) kolona tiglova, i (6) kristalizacioni utikači ("hladan češalj").

Cilindri i utikači različitog broja, oblika i dimenzija mogu se montirati, i tako simultano testirati. Variranjem unutrašnjeg i spoljašnjeg oblika i dimenzija hladnjaka, može se modelovati garnitura "kristalizacionih potkovica-češljeva" za testiranje šireg opsega parametara kristalizacije. Hladnjak se može instalirati u tigl peći ("kristalizacione minduše"), ili modifikovati u pravolinijski oblik i instalirati u cilindričnoj peći u horizontalnom položaju ("kristalizaciona klupa").

[1] B. Cabric, N. Danilovic, A. Janicijevic, *Am. Lab.*, **43**, No. 7 (2011) 18-19.

[2] K.-Th. Wilke and J. Bohm, *Kristallzüchtung*, Verlag Harri Deutch, Frankfurt, 1988.

[3] K.-T. Vilke, *Virashchivanie kristallov*, Nedra, Leningrad, 1977. (in Russian).

STRUCTURE OF 5-(4-METHOXYPHENYL-AZO)-3-CYANO-6-HYDROXY-4-METHYL-2-PYRIDONE IN SOLID STATE AND SOLUTION

J. Mirković, N. Trišović, J. Rogan, D. Poleti, G. Ušćumlić, D. Mijin

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia.

e-mail: jmirkovic@tmf.bg.ac.rs

Disperse monoazo dyes having pyridones as the coupling component exhibit azo-hydrazone tautomerism [1,2]. Because tautomers have different physico-chemical properties and technical performances, the tautomerism of the title dye has been studied in both solid state and solution. The investigated dye crystallizes in hydrazone form (Figs. 1 and 2) and its crystal structure has been revealed by X-ray analysis. The solvent effects on the position of azo-hydrazone equilibrium have been further analyzed on the basis of UV-Vis spectroscopy.

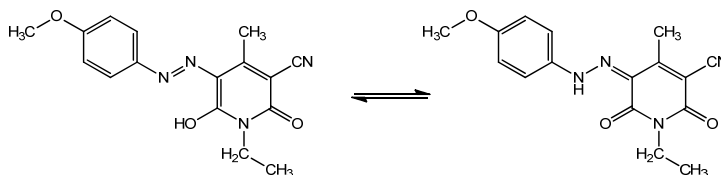


Figure 1. Azo-hydrazone tautomerism of the investigated dye

In the solid state, molecules are held together by van der Waals forces making zigzag pseudo-chains along *b*-axis. The pseudo-chains are mutually strength by π - π interactions (*Cg*-*Cg* distance about 3.8 Å) between phenyl and pyridone rings from adjacent pseudo-chains. According to the observed hydrazone form of the title dye, an intramolecular N-H...O hydrogen bond of 1.82(4) Å is noticed.

Crystal data: C₁₆H₁₆N₄O₃, *M_r* = 312.33, orthorhombic, space group *P2₁2₁2₁*, *a* = 7.5800(8), *b* = 10.1990(8), *c* = 19.7530(18) Å, *V* = 1527.1(2) Å³, *Z* = 4, *F*(000) = 656, $\rho_x = 1.359$ g cm⁻³, μ (Cu K α) = 0.800 mm⁻¹. The refinement on *F*² (212 parameters) yielded *R*₁ = 0.0558, *wR*₂ = 0.1309, *S* = 1.044 for all data, and *R*₁ = 0.0464 for 2511 observed reflections with *I* ≥ 2 σ (*I*).

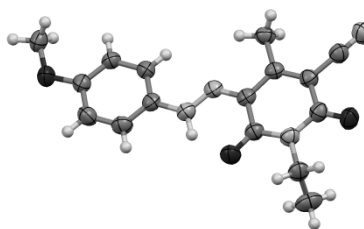


Figure 2. Molecular structure

[1] Q. Peng, M.Li, K. Gao, L. Cheng, *Dyes and Pigments*, 18 (1992) 271-286.

[2] W. Huang, *Dyes and Pigments*, 79 (2008) 69-75.

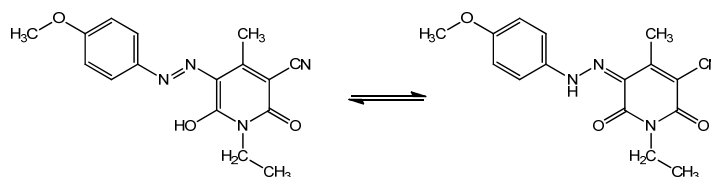
STRUKTURA 5-(4-METOKSIFENILAZO)-3-CIJANO-6-HIDROKSI-4-METIL-2-PIRIDONA U ČVRSTOM STANJU I RASTVORIMA

J. Mirković, N. Trišović, J. Rogan, D. Poleti, G. Ušćumlić, D. Mijin

Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija.

e-mail: jmirkovic@tmf.bg.ac.rs

Azo–hidrazon tautomerija je karakteristična za azo boje koje sadrže OH ili NHR grupu koja je konjugovana sa azo grupom [1,2]. Pošto tautomeri imaju različita fizičko–hemijska i tehnička svojstva, izučavana je tautomerija 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u čvrstom stanju i u rastvorima (slika 1). Boja kristališe u hidrazonskom obliku, a kristalna struktura je određena na osnovu rendgenske strukturne analize. Uticaj rastvarača na položaj tautomerne ravnoteže u rastvorima boje analiziran je primenom UV-Vis spektroskopije.



Slika 1. Azo-hidrazon tautomerija ispitivanog jedinjenja

U čvrstom stanju, molekuli su povezani van der Valsovim silama gradeći cik-cak pseudolance duž *b*-ose (slika 2). Pseudolanci su međusobno ojačani π - π interakcijama (*Cg*–*Cg* rastojanje iznosi oko 3,8 Å) koje nastaju između fenil- i piridonskih prstenova susednih pseudolanaca. S obzirom na hidrazonski oblik boje, uočena je intramolekulska



Slika 2. Pseudolanci duž *b*-ose

Kristalografski podaci: $C_{16}H_{16}N_4O_3$, $M_r = 312,33$, rombični sistem, $P2_12_12_1$, $a = 7,5800(8)$, $b = 10,1990(8)$, $c = 19,7530(18)$ Å, $V = 1527,1(2)$ Å³, $Z = 4$, $F(000) = 656$, $\rho_x = 1,359$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu K}\alpha) = 0,800$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (212 parametara) dalo je $R_1 = 0,0558$, $wR_2 = 0,1309$, $S = 1,044$ za sve podatke, i $R_1 = 0,0464$ za 2511 refleksija sa $I \geq 2\sigma(I)$.

[1] Q. Peng, M.Li, K. Gao, L. Cheng, *Dyes and Pigments*, 18 (1992) 271–286.

[2] W. Huang, *Dyes and Pigments*, 79 (2008), str. 69–75.

TSUMCORITE – LIKE STRUCTURE OF ARSENATE
BaMg₂(AsO₄)₂(H₂O)₂

S. Šutović^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 BaMg₂(AsO₄)₂(H₂O)₂ was synthesized under hydrothermal conditions from a mixture of Ba(OH)₂·8H₂O, Mg(OH)₂, 3As₂O₅·5H₂O and distilled water. Its crystal structure was solved using single-crystal X-ray diffraction data (CCD detector, MoK α radiation, 293 K, θ_{\max} = 28.28 °). The refinement on F^2 with 47 parameters and 550 unique reflections yielded R_1 = 0.0238, wR_2 = 0.0598, and R_1 = 0.0231 for 532 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$. *Crystal data:* a = 9.3540(19), b = 6.2190(12), c = 7.2560(15) Å, β = 103.20(3), V = 410.9(1) Å³, Z = 2.

BaMg₂(AsO₄)₂(H₂O)₂ crystallizes in the monoclinic space group $C2/m$. It represents the first Ba member of the tsumcorite group (compounds with the general formula $M1^{2+}(M2^{2+3+})_2(XO_4)_2(H_2O,OH)_2$; $M1$ = Na, Ca, Sr, Pb, Bi; $M2$ = Al, Mn³⁺, Fe³⁺, Co, Ni, Cu, Zn; and X = P, S, V, As, Se [1]). Its crystal structure belongs to the parental (tsumcurite) structure type of the tsumcorite group ($C2/m$, Z = 2), defined by Tillmanns and Gebert [2]. In this structure type, H₃O₂ groups are formed, which involve a symmetry restricted hydrogen bond. Three different unit cells with lower symmetry are known so far [1].

The structure of BaMg₂(AsO₄)₂(H₂O)₂ consists of [Mg(AsO₄)(H₂O)]⁻ layers parallel to the ab -plane, which are formed by the MgO₆ octahedra and AsO₄ tetrahedra *via* shared edges and corners. Between these layers are situated Ba atoms. The Ba atom is coordinated with eight oxygen atoms with an average Ba—O bond length 2.848(3) Å. There are six shorter Ba—O bonds of 2.750(2) (×4) and 2.844(4) (×2) and two longer bonds of 3.048(3) Å. The coordination polyhedron is dicapped octahedron. The MgO₆ octahedra are slightly deformed with the average Mg—O distance of 2.079(2) Å, which is in agreement with the value of 2.07 calculated from the sum of effective ionic radii [2]. The individual As—O bond lengths vary from 1.651(3) to 1.706(3) Å.

In the title compound the two hydrogen bonds are of different lengths: O1—H1…O3 is 2.880 and O1—H2…O4 is 2.548 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] Mihajlović, T. and Effenberger, H. *Min. Mag.*, **68**, (2004) 757-767.

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

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

СТРУКТУРА АРСЕНАТА $\text{BaMg}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ СЛИЧНА СТРУКТУРИ МИНЕРАЛА ЦУМКОРИТА

С. Шутовић^а, Т. Ђорђевић^б, Љ. Карановић^а

^аЛабораторија за кристалографију, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Ђушина 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, $\text{BaMg}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$, добијено је хидротермалном синтезом из смеше $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и дестиловане воде. Кристална структура одређена је методом рендгенске дифракције на монокристалу (CCD детектор, МоК α зрачење, 293 К, $\theta_{\text{max}} = 28,28^\circ$). Утачњавањем 47 параметара добијене су следеће вредности R – фактора: $R_1 = 0,0238$, $wR_2 = 0,0598$ за свих 550 рефлексција и $R_1 = 0,0231$ за 532 рефлексције са $I \geq 2\sigma(I)$. Кристалографски подаци: $a = 9,3540(19)$, $b = 6,2190(12)$, $c = 7,2560(15)$ Å, $\beta = 103,20(3)$, $V = 410,9(1)$ Å³, $Z = 2$.

$\text{BaMg}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ кристалише у моноклиничној просторној групи $C2/m$. Представља прво једињење са баријумом у групи цумкорита (једињења опште формуле $M1^{2+}(M2^{2+3+})_2(XO_4)_2(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_2$; $M1 = \text{Na}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}, \text{Bi}$; $M2 = \text{Al}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; 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]. У овом структурном типу формирају се H_3O_2 групе и симетријом дефинисане водоничне везе. До сада су познате три различите јединичне ћелије ниже симетрије [1].

Структура $\text{BaMg}_2(\text{AsO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ се састоји од $[\text{Mg}(\text{AsO}_4)(\text{H}_2\text{O})]^-$ слојева које формирају MgO_6 октаедри и AsO_4 тетраедри преко заједничких ивица и рогљева. Слојеви су паралелни ab -равни. Између слојева налазе се атоми баријума који су координисани са осам кисеоника средњег међуатомског растојања $\text{Ba}-\text{O}$ од 2,848(3) Å. Постоји шест краћих $\text{Ba}-\text{O}$ веза од 2,750(2) ($\times 4$) и 2,844(4) ($\times 2$) и две дуже везе од 3,048(3) Å. Координациони полиедар је двоструко крунисани октаедар. Октаедри MgO_6 су благо деформисани са просечним растојањем $\text{Mg}-\text{O}$ од 2,079(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 1,651(3) до 1,706(3) Å.

У овом једињењу постоје две водоничне везе које су различитих дужина: $\text{O1}-\text{H1}\cdots\text{O3}$ је 2,880 и $\text{O1}-\text{H2}\cdots\text{O4}$ је 2,548 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] Mihajlović, T. and Effenberger, H. *Min. Mag.*, **68**, (2004) 757-767.

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

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

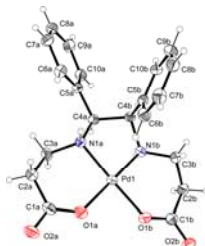
SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF *meso*-1,2-DIPHENYL-ETHYLENEDIAMINE-*N,N'*-DI-3-PROPANOATE-PALLADIUM(II) COMPLEX

V. V. Jevtić^a, G. P. Radić^b, Z. R. Ratković^a, S. B. Novaković^c, G. A. Bogdanović^c, V. Divjaković^d, S. R. Trifunović^a

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^bFaculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^cVINČA Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Republic of Serbia; ^dDepartment of Physics, Faculty of Science, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia.
e-mail: srecko@kg.ac.rs

K₂[PdCl₄] (0.200 g, 0.613 mmol) was dissolved in 10.0 mL of water on a steam bath and *meso*-1,2-diphenyl-ethylenediamine-*N,N'*-di-3-propanoic acid dihydrochloride monohydrate, H₂-1,2-dpheddp·2HCl·H₂O, (0.2742 g, 0.613 mmol) was added. The mixture was stirred for 2 h and during this period water solution of LiOH (0.059 g, 2.452 mmol in 10.0 mL of water) was introduced. The complex [Pd(dpheddp)], as yellow precipitate, was filtered, washed with cold water and air-dried. Yield: 0.25 g (79.11%). *Anal.* Calc. for [Pd(dpheddp)] = C₂₀H₂₈N₂O₇Pd (*M_r* = 514.864) (%): C, 46.65; H, 5.48; N, 5.44. Found: C, 46.64; H, 5.87; N, 5.31. The crystal suitable for X-ray measurements was obtained from system DMSO-water.

Crystallographic data: empirical formula C₂₀H₂₈N₂O₇Pd, *M_r* = 514.86, orthorhombic, space group *Pna*2₁, *a* = 20.8248(5), *b* = 8.9226(2), *c* = 11.2833(2) Å, *V* = 2096.57(8) Å³, *Z* = 4, ρ_x = 1.631 g cm⁻³, μ = 7.534 mm⁻¹. Crystal structure was solved by heavy atom method using SHELXS and refined on *F*² using SHELXL: *R*₁ = 0.0281, *wR*₂ = 0.0679, *S* = 1.055 for 295 parameters and 2791 independent reflections with *I* > 2σ(*I*).



Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Education, science and Technological Development of the Republic of Serbia, Projects No. 172016, 172035 and 172034.

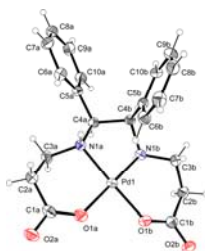
**SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA *mezo*-1,2-
-DIFENIL-ETILENDIAMIN-*N,N'*-DI-3-PROPANOATO-
-PALADIJUM(II) KOMPLEKSA**

V. V. Jevtić^a, G. P. Radić^b, Z. R. Ratković^a, S. B. Novaković^c, G. A. Bogdanović^c, V. Divjaković^d, S. 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; ^cInstitut za nuklearne nauke „VINČA”, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, P.P. 522, 11001 Beograd, Republika Srbija; ^dDepartman za Fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Republika Srbija.
e-mail: srecko@kg.ac.rs

K₂[PdCl₄] (0,200 g, 0,613 mmol) je rastvoren u 10,0 mL vode i ovom rastvoru je dodata ekvimolarna količina *mezo*-1,2-difenil-etilendiamin-*N,N'*-di-3-propanske kiseline dihidrohlorida monohidrata, H₂-1,2-dpheddp·2HCl·H₂O, (0,2742 g, 0,613 mmol). Rastvor se meša 2 sata uz postepeno dodavanje vodenog rastvora litijum-hidroksida (0,059 g, 2,452 mmol u 10,0 mL vode). Kompleks [Pd(dpheddp)], dobijen kao žut talog je filtriran, ispran hladnom vodom i sušen na vazduhu. Prinos: 0,25 g (79,11%). *Anal.* izrač. za [Pd(dpheddp)] = C₂₀H₂₈N₂O₇Pd (*M_r* = 514,864) (%): C, 46,65; H, 5,48; N, 5,44. Nađeno: C, 46,64; H, 5,87; N, 5,31. Kristal pogodan za rendgensku strukturnu analizu dobijen je kristalizacijom iz sistema DMSO-voda.

Kristalografski podaci: Empirijska formula C₂₀H₂₈N₂O₇Pd, *M_r* = 514,86, ortorombični, prostorna grupa *Pna*2₁, *a* = 20,8248(5), *b* = 8,9226(2), *c* = 11,2833(2) Å, *V* = 2096,57(8) Å³, *Z* = 4, ρ_x = 1,631 g cm⁻³, μ = 7,534 mm⁻¹. Kristalna struktura je rešena metodom teškog atoma primenom SHELXS i utačnjena sa *F*² primenom SHELXL: *R*₁ = 0,0281, *wR*₂ = 0,0679, *S* = 1,055 za 295 parametara i 2791 nezavisnih refleksija sa *I* > 2σ(*I*).



Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, projekti 172016, 172035 i 172034.

DEVELOPMENT OF AN OPTIMIZED SCREENING PROTOCOL FOR IDENTIFICATION OF COMPOUNDS WITH ANTI-TUMOR PROPERTIES FROM CRYSTAL STRUCTURE DATA

Andjelka Čelić^a, Edward T. Petri^a, Olivera Klisurić^c and Marija Sakač^b

^aDepartments of Biology, ^bChemistry and ^cPhysics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad.

e-mail: andjelka.celic@dbe.uns.ac.rs

We report here an optimized virtual screening protocol which can select steroid compounds with anti-tumor properties from a diverse library. Given a set of protein crystal structure “receptors” of steroid binding proteins, and a library of steroid derivative “ligands”, this protocol can successfully identify molecular targets for specific steroidal compounds. Results have been validated with experimental screens for biological activity. The protocol consists of ligand-based reverse screening, which ranks similarities between compounds in the library and ligands in the protein data bank (PDB), coupled with molecular docking against targets of steroid-based drugs. Protein targets were chosen according to the following criteria: 1) an X-ray crystal structure is available in complex with a steroidal drug; and 2) the protein is a target of clinically-approved steroidal anti-cancer drugs used in the treatment of hormone-dependent breast or prostate cancer. To reduce bias, docking was conducted using randomized starting ligand coordinates and the entire protein as search space. High-throughput molecular docking was conducted remotely at the National Biomedical Computational Resource. Molecular docking was performed for each synthesized compound in the library against X-ray crystal structures of human CYP17A1 (17 α -hydroxylase/ C17,20-lyase), CYP19A1 (aromatase), estrogen receptor (ER α) and androgen receptor (AR). Receptors were prepared from X-ray crystal structures of ER α and AR in complex with anti-cancer drugs, and crystal structures of the cytochrome P450 enzymes, aromatase(CYP19A1) and 17,20 lyase (CYP17A1) in complex with U.S. FDA approved steroidal anti-tumor drugs, Exemestane and Abiraterone, respectively. A library of steroidal ligand structures was then created using X-ray crystal structures of steroidal derivatives. Using this protocol, we identified D-homo fused steroidal tetrazoles which bind specifically to estrogen receptor α (ER α), and possess anti-tumor activity against breast cancer cells [1]. Similarly, we identified 17-picolinylidene androstanes with anti-tumor activity against prostate cancer and specific affinity for 17 α -hydroxylase (CYP17A1). Based on the significant correlation between predicted binding affinities, observed anti-tumor activities and/or *in vitro* enzyme inhibition assays, our method appears capable of selecting lead steroid compounds from a diverse library. Comparisons with X-ray crystal structure data for ER α and CYP17A1 in complex with chemotherapeutic drugs suggest mechanisms of inhibition and will be used to guide future syntheses.

**Supported by Ministry of Education and Science, Republic of Serbia (Project ON172021)*

[1] Penov-Gaši, K. M. et al., *Steroids* (2007) 72, 31.; [2] DeVore et al., *Nature* (2012).; [3] Gosh et al., *J. Med. Chem.* (2012) Oct 11;55(19):8464-76.

УПОТРЕБА КРИСТАЛНИХ СТРУКТУРА У РАЗВОЈУ ОПТИМИЗОВАНОГ СКРИНИНГ ПРОТОКОЛА ЗА ИДЕНТИФИКАЦИЈУ ЈЕДИЊЕЊА СА АНТИ-ТУМОРСКОМ АКТИВНОШЋУ

Анђелка Ћелић^а, Едвард Петри^а, Оливера Клисурећ^и и Марија Сакач^б

^аДепартмани за Биологију, ^бХемију и ^иФизику, Природно-математички факултет,
Универзитет у Новом Саду.
e-mail: andjelka.celic@dbe.uns.ac.rs

У раду је приказана оптимизација виртуелног скрининг протокола који омогућава преглед библиотека стероидних једињења и одабир једињења која поседују анти-туморску активност. Са датим сетом решених структура протеина који везују стероиде - “рецепторима”, и библиотеком стероидних деривата - “лигандима”, протокол успешно идентификује молекуларне мете специфичних стероидних једињења. Резултати су потврђени експериментално. Протокол се састоји од реверзног скрининга заснованог на особинама лиганда, који тражи сличности између једињења из библиотеке и лиганда који се налазе у ПДБ-у, и молекуларног докинга лиганда са протеинима који везују стероиде. Протеине, рецепторе у молекуларном докингу, бирамо по критеријумима: 1) кристална структура протеина је решена и у комплексу са стероидом; и 2) протеин је мета стероидних лекова у третманима канцера дојке и простате. Почетне координате лиганда се насумично бирају, а као простор за претрагу користи се цела површина протеина. Молекуларни докинг урађен је за сва синтетисана једињења, коришћењем кристалних структура хуманог СYP17A1 (17 α -хидроксилаза/C17,20-лијаза), СYP19A1 (ароматаза), естрогеног рецептора (ER α) и андрогеног рецептора (AR). Модели стероидних рецептора су добијени из решених кристалних структура ER α и AR у комплексу са анти-туморским лековима Тамохифен и Сурготероне, а модели цитохром P450 ензима, ароматазе (СYP19A1) и 17,20 лијазе (СYP17A1) из кристалних структура ових протеина у комплексу са стероидним лековима Ехеместане и Аbigатероне. Библиотека структура стероидних лиганда креирана је коришћењем података добијених рендгенском структурном анализом. Овај протокол омогућио је идентификацију стероидних тетразола који специфично везују ER α , и поседују анти-туморску активност у ћелијама канцера дојке. Идентификовали смо и 17-пиколинилиденски дериват андростана са анти-туморском активношћу у ћелијама канцера простате и специфичном активношћу за СYP17A1. Обзиром на значајну корелацију између предвиђених афинитета везивања, анти-туморске активности и/или *in vitro* инхибиције ензима закључујемо да метод омогућава одабир најактивнијих једињења из библиотеке. Поређење кристалних структура ER α и СYP17A1 у комплексу са хемотерапеутицима биће употребљено као водич за синтезу будућих једињења.

* *Захваљујемо се Министарству просвете и науке Републике Србије (пројекат ON172021)*

[1] Penov-Gaši, K. M. et al., *Steroids* (2007) 72, 31.; [2] DeVore et al., *Nature* (2012).; [3] Gosh et al., *J. Med. Chem.* (2012) Oct 11;55(19):8464-76.

CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF COPPER(II) COMPLEXES WITH *N*-HETEROAROMATIC HYDRAZONE LIGANDS

**Tamara Todorović^a, Olivera Klisurić^b, Marko Jagodić^c, Katarina Anđelković^a,
Nenad Filipović^d**

^a Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12–16, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Department of Physics, Faculty of Science, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Serbia; ^c Institute of Mathematics, Physics and Mechanics, Jadranska 19, 1000 Ljubljana, Slovenia; ^d Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Nemanjina 6, 11081 Beograd, Serbia.

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

Copper(II) complexes with multidentate hydrazone ligands have been intensively investigated because of their potential application as magnetic materials [1]. With the ligand methyl (*E*)-[*N*-(1-pyridine-2-yl-ethylidene)hydrazino]acetate (aphaOMe, Fig. 1a) two copper(II) complexes (**1** and **2**, Fig. 1b). were obtained from the same reaction mixture. Crystal structure of the complexes was determined using single-crystal X-ray diffraction analysis. The ligand was coordinated *via* hydrazone and pyridine nitrogen atoms, similarly to previously obtained copper(II) complexes with structural analogues of aphaOMe (Fig. 1a). Geometry of the complexes is affected by additional intermolecular interactions which are realized through chlorine ligands. In the crystal structure of **1** the weak coordinative interaction involves copper(II) and chlorine atom from a neighboring complex unit giving a rise to a dimer, while in **2** dimerization *via* two unsymmetrical chlorine bridges occurs. Magnetic properties and results of a comparative analysis for copper(II) complexes with structurally similar *N*-heteroaromatic hydrazone ligands will be given in detail.

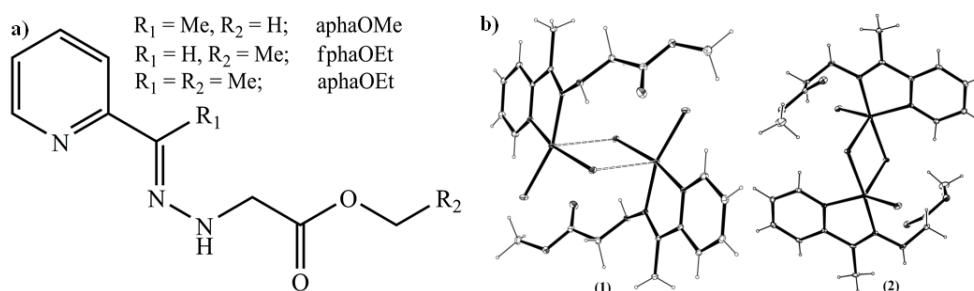


Figure 1

- [1] S.S. Tandon, D.S. Bunge, J. Sanchiz, L.K. Thompson, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 3270-3282.

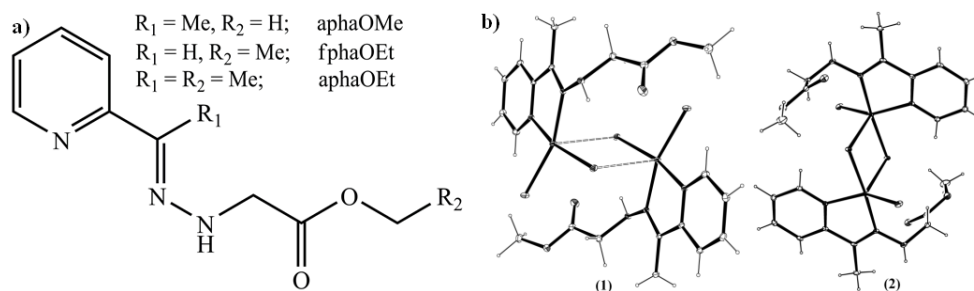
KRISTALNA STRUKTURA I MAGNETNA SVOJSTVA BAKAR(II) KOMPLEKSA SA *N*-HETEROAROMATIČNIM HIDRAZONSKIM LIGANDIMA

Tamara Todorović^a, Olivera Klisurić^b, Marko Jagodić^c, Katarina Anđelković^a, Nenad Filipović^d

^aHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12–16, 11000 Beograd, Srbija; ^bDepartman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Srbija; ^cInstitut za matematiku, fiziku i mehaniku, Jadranska 19, 1000 Ljubljana, Slovenija; ^dPoljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6, 11081 Beograd, Srbija.

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

Bakar(II) kompleksi sa polidentatnim hidrazonskim ligandima intenzivno su proučavani u cilju dobijanja novih magnetnih materijala [1]. Sa metil-(*E*)-[*N*-(1-piridin-2-il-etiliden)hidrazinoacetatom (aphaOMe, Slika 1a) iz iste reakcione smeše dobijeni su bakar(II) kompleksi **1** i **2** (Slika 1b), čija je struktura određena difrakcijom rendgenskih zraka sa monokristala. Koordinacija aphaOMe ostvarena je preko piridinskog i hidrazonskog atoma azota, kao i u prethodno okarakterisanim bakar(II) kompleksima sa strukturnim analogima aphaOMe (Slika 1a). Geometrije kompleksa **1** i **2** su posledica dodatnih intermolekulskih interakcija koje se ostvaruju preko atoma hlora. U kristalnoj strukturi **1** postoje slabe koordinativne interakcije između bakra(II) i hlora iz susedne kompleksne jedinice, dok su u **2** kompleksne jedinice povezane preko asimetričnih hlornih mostova. Magnetna svojstva i rezultati uporedne analize kompleksa bakra(II) sa strukturno sličnim *N*-heteroaromatičnim hidrazonskim ligandima biće detaljno prikazani.



Slika 1.

[2] S.S. Tandon, D.S. Bunge, J. Sanchiz, L.K. Thompson, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 3270-3282.

THE X-RAY CRYSTAL STRUCTURE DETERMINATION OF LACTALDEHYDE DEHYDROGENASE FROM *ESCHERICHIA COLI* IN COMPLEX WITH DEOXYCHOLATE

Dorde Francuski^a, Wolfram Saenger^b and Maxim Rossmann^c

^aInstitute for molecular genetics and genetical engineering, Vojvode Stepe 444a, 11010 Belgrade, Serbia; ^bInstitut für Chemie und Biochemie-Kristallographie, Freie Universität Berlin, Takustr. 6, 14195 Berlin, Germany; ^c Neurobiology Division, MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, UK.
e-mail: djordjef@imgge.bg.ac.rs

Aldehyde dehydrogenases comprise a protein superfamily consisting of a variety of fold and function related enzymes. The origins of these enzymes date back far in the evolutionary scale and are spread in all living systems, archaea, bacteria and eukarya. A single chromosome may carry a multitude of aldehyde dehydrogenases, each specialized for one or more substrates catalyzing the oxidation of diverse aldehydes, produced by different metabolic pathways, to the corresponding carboxylic acids [1]. The *Escherichia coli* chromosome carries 17 categorized aldehyde dehydrogenases one of them the *aldA* gene product the NAD⁺ dependent Lactaldehyde dehydrogenase (ALDH).

Tryptophan fluorescence quenching and enzyme kinetics measurements revealed an intriguing possibility of inhibition of ALDH by deoxycholate. The ALDH protein in complex with deoxycholate was crystallized and a native and three datasets (peak, edge and high remote) from KPtCl₄ soaked crystal were collected. The phase problem was solved by MAD (multiple wavelength anomalous dispersion method).

The structure of ALDH in complex with deoxycholate was determined at 2.53 Å and shows a characteristic fold of the aldehyde dehydrogenase structure family members consisting out of three domains: the oligomerization, cofactor-binding and the catalytic domain. Three deoxycholate molecules were located in the density, two of which located at the entrance to the substrate binding site.

The determined structure revealed the bound deoxycholate close to the substrate binding site of the enzyme, supporting our data obtained by measurements of ALDH enzyme kinetics.

[1] Nickolas A Sophos, Vasilis Vasiliou, *Chemico-Biological Interactions*, Vol. 143–144, 1 February (2003) 5-22.

РЕНДГЕНСКА СТРУКТУРНА АНАЛИЗА ПРОТЕИНСКОГ КОМПЛЕКСА ЛАКТАЛДЕХИД ДЕХИДРОГЕНАЗЕ У КОМПЛЕКСУ СА ДЕОКСИХОЛАТОМ

Ђорђе Француски^a, Wolfram Saenger^b и Maxim Rossmann^c

^aИнститут за молекуларну генетику и генетичко инжењерство, Војводе Степе 444а, 11010 Београд, Србија; ^bInstitut für Chemie und Biochemie-Kristallographie, Freie Universität Berlin, Takustr. 6, 14195 Berlin, Germany; ^c Neurobiology Division, MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, UK.
e-mail: djordjef@imgge.bg.ac.rs

Алдеhid дехидрогеназе чине суперфамилију структурно и функционално сродних протеина. Порекло ензима датира далеко у еволутивну прошлост те стога и њихова велика распрострањеност у свим живим организмима, археама, бактеријама и еукариотима. Више врста алдеhid дехидрогеназа, свака специјализована за различите алдеhide синтетизоване из различитих метаболичких путева [1], може бити кодирано и на једном хромозому. *Escherichia coli* хромозом кодира 17 различитих алдеhid дехидрогеназа, између осталог и продукт *aldA* гена - НАД⁺ зависна лакталдеhid дехидрогеназа (АЛДХ).

Гашење флуоресценције триптофана и мерења ензимске кинетике реакција показали су занимљиву могућност инхибиције АЛДХ од стране деоксихолата. АЛДХ у комплексу са деоксихолатом је кристалисан и нативни сет дифракционих података прикупљен. Од $KPtCl_4$ дериватизованих кристала овог комплекса прикупљени су и сетови података за “peak”, “edge” и “high remote” те је фазни проблем решен путем MAD методе (multiple wavelength anomalous dispersion method).

Структура комплекса АЛДХ са деоксихолатом одређена је до резолуције од 2,53 Å и показује мотив увијања карактеристичан за алдеhid дехидрогеназну фамилију протеина. АЛДХ протеин чине три домена: олигомеризујући, кофактор-везујући и каталитички домен. Три молекула деоксихолата су лоцирана у електронској густини, од којих су два нађена у непосредној близини уласка у место за везивање субстрата.

Овако одређена структура подржава наша мерења ензимске кинетике АЛДХ-а, указујући на начин на који деоксихолат врши инхибицију АЛДХ.

[1] Nickolas A Sophos, Vasilis Vasiliou, *Chemico-Biological Interactions*, Vol. 143–144, 1 February (2003) 5-22.

INVESTIGATION OF SOME ALLOYS IN Al-Ga-Sn-Zn SYSTEM

Lj. Balanović^a, D. Živković^a, D. Manasijević^a, N. Talijan^b, D. Minić^c, V. Čosović^b

^aUniversity of Belgrade, Technical faculty in Bor, Bor, Serbia; ^bUniversity of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia; ^cUniversity of Priština, Faculty of Technical Sciences, Kosovska Mitrovica, Serbia.
e-mail: ljbalanovic@tf.bor.ac.rs

The results of thermal and structural investigation of some alloys in Al-Ga-Sn-Zn system are presented in this paper. The samples from Al corner - section I with molar ratio Zn:Sn:Ga=70:27:3 (in at%) with different aluminum molar contents, and from Zn corner - section II with molar ratio Al:Sn:Ga=70:27:3 (in at%) with different zinc molar contents, were examined using scanning electron microscopy with EDS and differential scanning calorimetry in order to define their thermal and structural properties.

Keywords: thermal analysis, structural analysis, quaternary alloys, Al-Ga-Sn-Zn system

- [1] N.-S. Liu, K.-L. Lin, Effect of Ga on the Oxidation Properties of Sn-8.5Zn-0.5Ag-0.1Al-xGa Solders, *Oxidation of Metals*, 78 (5-6) (2012) 285-294.
- [2] K.-L. Lin, K.-I. Chen, P.-C. Shi, A potential drop-in replacement for eutectic Sn-Pb solder-The Sn-Zn-Ag-Al-Ga solder, *Journal of Electronic Materials*, 32 (12) (2003) 1490-1495.
- [3] K.I. Chen, K.L. Lin, The microstructures and mechanical properties of the Sn-Zn-Ag-Al-Ga solder alloys-the effect of Ga, *Journal of Electronic Materials*, 32 (10) (2003) 1111-1116.
- [4] K.-I. Chen, S.-C. Cheng, S. Wu, K.-L. Lin, Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn-9Zn eutectic alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 416 (1-2) (2006) 98-105.
- [5] N. David, J.M. Fiorani, A. Bourkba, J. Hertz, Enthalpy of mixing in the quaternary (Al, Ga, Sn, Zn) system: calorimetry measurements and Redlich-Kister modelling, *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 91 (1) (2000) 51-56.

ISPITIVANJE LEGURA Al-Ga-Sn-Zn SISTEMA**Lj. Balanović^a, D. Živković^a, D. Manasijević^a, N. Talijan^b, D. Minić^c, V. Čosović^b**

^aUniverzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, Bor, Srbija; ^bUniverzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju u metalurgiju, Beograd, Srbija; ^cUniverzitet u Prištini, Fakultet tehničkih nauka, Kosovska Mitrovica, Srbija.

email: ljbalanovic@tf.bor.ac.rs

Rezultati termijskih i strukturnih ispitivanja legura Al-Ga-Sn-Zn sistema, predstavljeni su u ovom radu. Legure iz ugla Al – presek I sa odnosom Zn:Sn:Ga=70:27:3 (u at%) i različitim sadržajem Al, i iz ugla Zn – presek II sa odnosom Al:Sn:Ga=70:27:3 (u at%) i različitim sadržajem Zn, ispitivane su korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetskom difrakcijom X-zraka i diferencijalno skenirajućom kalorimetrijom u cilju određivanja termijskih i strukturnih karakteristika.

Ključne reči: Termijska analiza, strukturna analiza, četvorokomponentni sistem, Al-Ga-Sn-Zn sistem

[1] N.-S. Liu, K.-L. Lin, Effect of Ga on the Oxidation Properties of Sn–8.5Zn–0.5Ag–0.1Al–xGa Solders, *Oxidation of Metals*, 78 (5-6) (2012) 285-294.

[2] K.-L. Lin, K.-I. Chen, P.-C. Shi, A potential drop-in replacement for eutectic Sn-Pb solder-The Sn-Zn-Ag-Al-Ga solder, *Journal of Electronic Materials*, 32 (12) (2003) 1490-1495.

[3] K.I. Chen, K.L. Lin, The microstructures and mechanical properties of the Sn-Zn-Ag-Al-Ga solder alloys-the effect of Ga, *Journal of Electronic Materials*, 32 (10) (2003) 1111-1116.

[4] K.-I. Chen, S.-C. Cheng, S. Wu, K.-L. Lin, Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn–9Zn eutectic alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 416 (1–2) (2006) 98-105.

[5] N. David, J.M. Fiorani, A. Bourkba, J. Hertz, Enthalpy of mixing in the quaternary (Al, Ga, Sn, Zn) system: calorimetry measurements and Redlich-Kister modelling, *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 91 (1) (2000) 51-56.

PHYSICAL AND CHEMICAL CHANGES DURING POLYMETALLIC COPPER CONCENTRATES PROCESSING

A. Mitovski^a, N. Štrbac^a, M. Sokić^b, I. Mihajlović^a, V. Andrić^c,

^aUniversity of Belgrade, Technical Faculty in Bor, 19210 Bor, Serbia; ^bITNMS, 11000 Belgrade, Serbia; ^cVinča Institute of Nuclear Sciences, 11000 Belgrade, Serbia.
e-mail: amitovski@tf.bor.ac.rs

Some of the ore deposits in the vicinity of Bor contain a variety of sulfide minerals, non-ferrous, precious and rare metals, which characterizes these ores as polymetallic. From this type of ores often it is not possible, by procedures for the mineral raw materials preparation, to obtain selective concentrates with satisfactory composition for subsequent metallurgical processing.

Selective copper concentrates, in addition to the base metal, contain a number of other metallic and non-metallic inclusions, therefore, during the base metals production, various intermediate products are formed to be further treated for maximum utilization of all useful metals in concentrates and reduce the negative effects of hazardous constituents to the environment.

For this purpose, the intensive research activities are performed for the development of the processing procedures of materials with base metals low content and higher content of harmful impurities, while respecting the stringent environmental regulations. This paper presents the results of physico-chemical characterization of the different copper concentrates initial samples from ore deposits in the vicinity of Bor and the samples characterization results after appropriate processing. Based on the results of chemical analysis, X-ray diffraction, DTA and EDXRF analysis and constructed the PSD diagram (*phase stability diagrams*), it was proposed a chemistry model for roasting of investigated concentrates, especially in terms of present impurities behavior.

- [1] N. Štrbac, A. Mitovski, I. Mihajlović, M. Vuković, M. Sokić, V. Andrić, The possibility of non-standard copper concentrate processing and environment protection, International Scientific Conference "New strategies and technologies to protect the environment", Belgrade, 18-20. April, (2012), Book of abstracts, p. 97. (*in Serbian*)
- [2] A. Mitovski, N. Štrbac, I. Mihajlović, V. Andrić, M. Sokić, Technological possibilities for the arsenic decrease in the nonstandard copper concentrates, XL Meeting of the Serbian Chemical Society, Belgrade, 14-15. Juni (2012), Proceedings, pp. 75-79. (*in Serbian*)
- [3] I. Mihajlovic, N. Štrbac, Dj. Nikolic, Ž. Živkovic, Potential metallurgical treatment of copper concentrates with high arsenic contents, J. S. Afr. I. Min. Metall., 111 6 (2011), 409-41.

FIZIČKO-HEMIJSKE PROMENE PRI PRERADI POLIMETALIČNIH KONCENTRATA BAKRA

A. Mitovski^a, N. Štrbac^a, M. Sokić^b, I. Mihajlović^a, V. Andrić^c,

^aUniverzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru, 19210 Bor, Srbija; ^bITNMS, 11000 Beograd, Srbija; ^cInstitut za nuklearne nauke „Vinča“, 11000 Beograd, Srbija.
e-mail: amitovski@tf.bor.ac.rs

Neka od rudnih ležišta u okolini Bora sadrže niz različitih sulfidnih minerala obojenih, plemenitih i retkih metala, što ove rude i karakteriše kao polimetalne. Iz ruda ovog tipa vrlo često nije moguće, postupcima pripreme mineralnih sirovina, dobiti selektivne koncentrate zadovoljavajućeg sastava za naknadnu metaluršku preradu.

Selektivni koncentrat bakra, pored osnovnog metala sadrže niz drugih metalnih i nemetalnih primesa; stoga pri proizvodnji osnovnog metala nastaju različiti međuproizvodi koje treba dodatno tretirati radi maksimalnog mogućeg iskorišćenja svih korisnih metala prisutnih u polimetalnim koncentratima, odnosno smanjenja negativnih uticaja štetnih primesa na životnu sredinu.

U tu svrhu, vrše se intenzivna istraživanja u cilju razvoja postupaka za preradu navedenih sirovina sa sniženim sadržajem osnovnih metala i povišenim sadržajem štetnih primesa, uz poštovanje rigoroznih ekoloških propisa.

U radu su prikazani rezultati fizičko-hemijske karakterizacije različitih polaznih uzoraka koncentrata bakra iz rudnih ležišta u okolini Bora, kao i rezultati karakterizacije uzoraka nakon odgovarajuće prerade.

Na osnovu rezultata hemijske analize, rendgeno-difrakcione, DTA i EDXRF analize i konstruisanih PSD-dijagrama (*dijagrami stabilnosti faza*), predložen je hemizam procesa prženja ispitivanih koncentrata, posebno sa aspekta ponašanja prisutnih štetnih primesa.

[1] N. Štrbac, A. Mitovski, I. Mihajlović, M. Vuković, M. Sokić, V. Andrić, Mogućnosti prerade nestandardnih koncentrata bakra i zaštita životne sredine, Međunarodna naučna konferencija "Nove strategije i tehnologije zaštite životne sredine", Beograd, 18-20. April, (2012), Knjiga apstrakata, str. 97.

[2] A. Mitovski, N. Štrbac, I. Mihajlović, V. Andrić, M. Sokić, Tehnološke mogućnosti za smanjenje sadržaja arsena u nestandardnim koncentratima bakra, XL Jubilarno Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, 14-15. Juni (2012), Knjiga radova, str. 75-79.

[3] I. Mihajlović, N. Štrbac, Dj. Nikolic, Ž. Živkovic, Potential metallurgical treatment of copper concentrates with high arsenic contents, J. S. Afr. I. Min. Metall., 111 6 (2011), 409-41

THE STRUCTURAL AND LUMINESCENCE PROPERTIES OF CALCIUM YTTRIUM SILICATE-BASED OXYAPATITE DOPED WITH Eu^{3+} IONS

V. Jokanović, B. Čolović, N. Jović

VINČA Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, RS-11001 Belgrade, Serbia
e-mail: natasaj@vinca.rs, vukoman@vinca.rs

Luminescent materials have potential applications which are directed toward high-resolution devices such as cathode ray tubes, flat panel display devices, or field emission displays. Recently, a special attention among these materials belongs to the $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ oxyapatite structures (RE = Y, Gd or La), which can host various rare earth ions [1,2]. The structural and luminescence properties of calcium yttrium silicate-based oxyapatite, i.e. $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, doped with 1.42 at% of Eu^{3+} have been reported in this work. The sample was obtained upon annealing the precipitate synthesized by urea assisted reflux method at 80 °C for 4 h. Aqueous solutions of nitrate salts were used and the initial pH value of the precursor was set up at 9. Very specific, shell- or rope-like morphology was observed by scanning electron microscopy. The powder X-ray diffraction study revealed that the investigated $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ system shows the characteristic peaks of oxyapatite in a hexagonal lattice structure (space group $P63/m$). The average crystallite size was found to be ~45 nm, while the average diameter of the particles determined by means of the Brunauer-Emmett-Teller method was found to be ~55 nm. The fluorescence spectrum of Eu^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, obtained under 476.5 nm excitation, shows all characteristic emissions for Eu^{3+} ions which correspond to the transition lines ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). The emissions from higher ${}^5\text{D}_J$ ($J > 0$) levels are not noticed. Analysis of the luminescence spectra have shown that Eu^{3+} ions occupy simultaneously two different crystallographic sites in $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ host lattice: the nine-coordinate $4f$ sites (with C_3 point symmetry) and the seven-coordinate $6h$ sites (with C_s point symmetry), thus causing splitting of both ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ and ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ emission transitions into three lines. From the fluorescence decay profile of ${}^5\text{D}_0$ level, the estimated lifetime was found to be 3 ms, what is quite high value for europium species with low nonradiative energy transfer probability. This fact makes this material very promising from the aspect of optoelectronic applications.

[1] G. Seeta Rama Raju, Yeong Hwan Ko, E. Pavitra, Jae Su Yu, *Cryst. Growth Des.*, 12 (2012) 960–969.

[2] M. Yu, J. Lin, Y. H. Zhou, S. B. Wang, H. J. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 86–91.

STRUKTURNE I LUMINESCENTNE OSOBINE KALCIJUM ITRIJUM SILIKATNOG OKSIAPATITA DOPIRANOG Eu^{3+} JONIMA

V. Jokanović, B. Čolović, N. Jović

Institut za nuklearne nauke VINČA, Univerzitet u Beogradu, RS-11001 Beograd, Srbija
e-mail: natasaj@vinca.rs, vukoman@vinca.rs

Potencijalna primena luminescentnih materijala usmerena je ka dizajniranju visoko rezolucionih uređaja kao što su katodne cevi, ravni ekrani, ili FE (field emission) displeji. U poslednje vreme posebnu pažnju privlače materijali oksiapatitne strukture tipa $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, gde je RE = Y, Gd ili La, koji služe kao matrica u koju se ugrađuju joni retkih zemalja [1,2]. U ovom radu proučavane su strukturne i luminescentne osobine kalcijum itrijum silikatnog oksiapatita, $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$, dopiranog sa 1.42 at% jonima erbijuma (Eu^{3+}). Uzorak je dobijen žarenjem taloga nastalog sintezom u refluksu u prisustvu uree. Talog je žaren na 80 °C, 4 sata. U sintezi su korišćeni vodeni rastvori soli nitrata, a početna pH vrednost prekursora podešena je na 9. Skenirajućim elektronskim mikroskopom uočene su veoma neobične morfologije koje imaju formu školjke ili užadi. Na osnovu rendgenske difrakcije na prahu ustanovljeno je da $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ kristališe u heksagonalnoj kristalnoj strukturi (prostorna grupa $P63/m$). Srednja veličina kristalita procenjena je na oko 45 nm, dok je srednji radijus čestica, određen pomoću Brunauer-Emmett-Tellerove metode, oko 55 nm. Fluorescentni spektar ispitivanog $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{3+}$ oksiapatita, nastao pobuđivanjem pomoću zračenja talasne dužine 476.5 nm, ukazuje na prisustvo svih karakterističnih emisija Eu^{3+} jona koje odgovaraju $^5\text{D}_0-^7\text{F}_j$ prelazima ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Emisije sa viših $^5\text{D}_j$ ($J > 0$) nivoa nisu uočene. Analiza luminescentnog spectra je pokazala da joni erbijuma istovremeno naseljavaju dva različita kristalografska mesta: devetostruko koordinisana $4f$ mesta (tačkaste simetrije C_3), i sedmostruko koordinisana $6h$ mesta (tačkaste simetrije C_s), zbog čega dolazi do cepanja $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ i $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ emisionih prelaza na tri linije. Analizom profila fluorescentnog raspada $^5\text{D}_0$ nivoa procenjeno je vreme života na 3 ms, što je prilično velika vrednost za europijum koji ima malu verovatnoću za neradijativan prelaz. Ova činjenica ukazuje da je ispitivani materijal veoma interesantan sa stanovišta primene u optoelektronici.

[1] G. Seeta Rama Raju, Yeong Hwan Ko, E. Pavitra, Jae Su Yu, *Cryst. Growth Des.*, 12 (2012) str. 960–969

[2] M. Yu, J. Lin, Y. H. Zhou, S. B. Wang, H. J. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) str. 86–91

PRELIMINARY EXPERIMENTAL RESULTS ON CHARGE DENSITY OF PIROXICAM

Xiaoxuan Shi^a, Nouha El Hassen^a, Nour-Eddine Ghermani^{a,b}, Anne Spasojevic^a

^a Laboratoire Structure, Propriétés et Modélisation des Solides, UMR8580 du CNRS, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry Cedex, France; ^b Institut Gallien, UMR 8612 du CNRS, Université Paris Sud 11, Faculté de Pharmacie, 5 Rue Jean-Baptiste Clement, 92296 Châtenay-Malabry, France
e-mail: anne.spasojevic@ecp.fr

Piroxicam (Fig.1) is a nonsteroidal anti-inflammatory drug of the oxicam class [1]. Known for forming intra- and inter-molecular hydrogen bonds [2-4], the different piroxicam solid state structures have been extensively investigated. Up to now, three polymorphs have been crystallized and studied since the first reported in 1982 [2]. The cubic form was designated as β and the needle form as α , also the third polymorph was discovered using speed cooling method in 2003 [5]. According to the previous studies, only the cubic β form is physically stable in solid state upon thermal and mechanical stress [6-7].

In the context of the interaction energy determination of polymorphic drug, low temperature single crystal X-ray diffraction experiment of the β form have been performed. Charge density analysis (Fig.2) is still in progress, in order to better understand crystal packing in piroxicam structure.

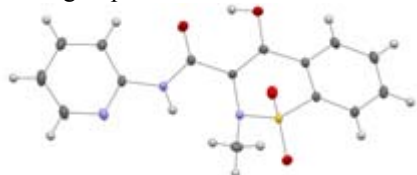


Fig.1 Piroxicam

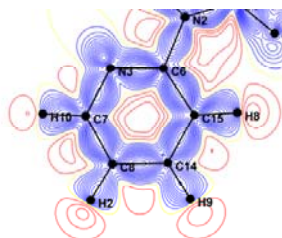


Fig. 2 Static deformation density map of the pyridine

ACKNOWLEDGEMENT

Xiaoxuan Shi is grateful for financial support to the International Union of Crystallography.

- [1] M. El-Kemary, J. Med. Chem., 50 (2007) 2896-2902.
- [2] B. Kojić-Prodić, Acta Crystallogr., B38 (1982) 2948-2951.
- [3] G. Reck, Pharmazie, 45 (1990) 257-259.
- [4] G. Reck, Pharmazie, 43 (1988) 477-481.
- [5] F. Vrečer, International Journal of Pharmaceutics, 256 (2003) 3-15.
- [6] F. Vrečer, Int. J. Pharm., 68 (1991) 35-41.
- [7] G.A. Ghan, J. Pharm. Pharmacol., 44 (1992) 678-681.

PRELIMINARNI EKSPERIMENTALNI REZULTATI ELEKTRONSKE GUSTINE PIROKSIKAMA

Xiaoxuan Shi^a, Nouha El Hassen^a, Nour-Eddine Ghermani^{a,b}, Anne Spasojevic^a

^a Laboratoire Structure, Propriétés et Modélisation des Solides, UMR8580 du CNRS, Ecole Centrale Paris, Grande Voie des Vignes, 92290 Châtenay-Malabry Cedex, Francuska; ^b Institut Gallien, UMR 8612 du CNRS, Université Paris Sud 11, Faculté de Pharmacie, 5 Rue Jean-Baptiste Clement, 92296 Châtenay-Malabry, Francuska
e-mail: anne.spassojevic@ecp.fr

Piroksikam (Fig.1.) je nesteroidan protiv-upalni lek iz klase oksikama [1]. Ovo jedinjenje je poznato po svojim intra- i intermolekulskim vodoničnim vezama [2-4] i više struktura ovog jedinjenja u čvrstom stanju je podrobno ispitano. Do sada su tri polimorfa kristalisana i okarakterisana, od kada je 1982 prvi bio kristalisan [2]. Kubna forma je označena kao forma β dok je igličasta forma dobila oznaku α . Treći polimorf je otkriven upotrebom brzog hlađenja 2003. godine [5]. Po ranijim istraživanjima samo je kubna, β forma, stabilna čvrsta faza i pri mehaničkom ili termalnom naprezanju [6-7].

Kako bi bila određena energija interakcije ovog polimorfnog leka, izvršena je rentgenska difrakcija monokristala β forme na niskim temperaturama. Analiza elektronske gustine, u cilju boljeg razumevanja kristalnog pakovanja piroksikama u čvrstom stanju, je još u toku (Fig.2).

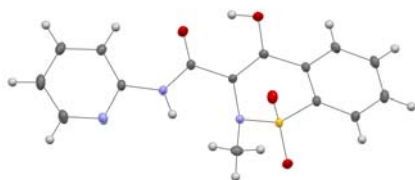


Fig.1 Piroksikam

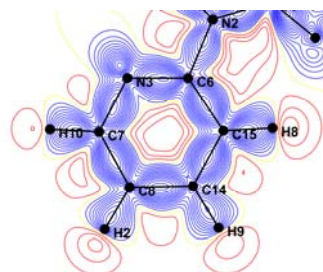


Fig. 2 Mapa statičke deformacione
gustine piridina

- [1] M. El-Kemary, *J. Med. Chem.*, 50 (2007) 2896-2902.
 [2] B. Kojić-Prodić, *Acta Crystallogr.*, B38 (1982) 2948-2951.
 [3] G. Reck, *Pharmazie*, 45 (1990) 257-259.
 [4] G. Reck, *Pharmazie*, 43 (1988) 477-481.
 [5] F. Vrečer, *International Journal of Pharmaceutics*, 256 (2003) 3-15.
 [6] F. Vrečer, *Int. J. Pharm.*, 68 (1991) 35-41.
 [7] G.A. Ghan, *J. Pharm. Pharmacol.*, 44 (1992) 678-681.

CRYSTALLOGRAPHIC AND THEORETICAL STUDY OF CH/O INTERACTIONS BETWEEN PYRIDINE AND WATER

J. Lj. Dragelj^a, D. Ž. Veljković^a, G. V. Janjić^b, S. D. Zarić^{*ac}

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

^b ICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; ^cDepartment of Chemistry, Texas A & M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar.

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

Noncovalent interactions have a very significant role in many processes and can be classified in three groups: strong; intermediate (such as CH/O interactions) and weak interactions [1]. CH/O interactions are of significant importance in many systems, like biomolecules, crystals and host-guest systems. Energies of these interactions can vary from very weak (-0.3 kcal/mol) to strong (-4.0 kcal/mol). CH/O interactions can be even stronger than -4.0 kcal/mol but rarely [2].

The study of CH/O interactions between pyridine and water was performed by analyzing data in the Cambridge Structural Database (CSD) involving non-coordinated monosubstituted pyridine molecules and water and by *ab initio* calculations. A contact in crystal structures was considered a hit if the distance (*d*) between a hydrogen atom of pyridine molecule and a water oxygen atom was less than 2.9 Å and angle $\alpha \geq 110^\circ$ [3] (Fig. 1). We also searched for pyridine/water CH/O interactions where pyridine nitrogen has a classical hydrogen bond.

In the CSD search 717 CH/O interactions between monosubstituted pyridine and water molecule were found. In the crystal structures we found 561 CH/O interactions of pyridines with hydrogen bonds and 156 interactions of pyridines without hydrogen bonds. Statistical analysis of several geometrical parameters has been performed and showed that CH/O interactions slightly favor geometries with oxygen atoms between adjacent C-H groups of pyridine molecule.

Ab initio calculations were performed on pyridine/water model systems. Results showed that the strongest interaction is bifurcated, including *meta* and *para* C-H groups of pyridine, with energy of $\Delta E_{\text{CCSD(T)limit}} = -2.30$ kcal/mol for pyridine/water system. The energy for pyridine/water system with hydrogen bond was $\Delta E_{\text{CCSD(T)limit}} = -2.69$ kcal/mol for the same bifurcated interaction, including *meta* and *para* C-H groups of pyridine.

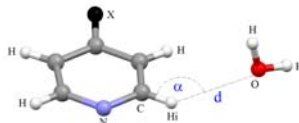


Fig. 1. The geometric parameters used for the CSD search and analysis of CH/O interactions between water molecule and monosubstituted pyridine molecule.

ACKNOWLEDGEMENT

J. Lj. Dragelj is grateful to the International Union of Crystallography for financial support for attending the Conference.

[1] K. M. Sureshan, R. G. Gonnade, *CrystEngComm*, (2013).

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

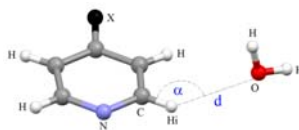
[3] D. Ž. Veljković, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, 13 (2011) 5005.

КРИСТАЛОГРАФКО И ТЕОРИЈСКО ИСПИТИВАЊЕ СН/О ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ ПИРИДИНА И ВОДЕ

Ј. Љ. Драгељ^а, Д. Ж. Вељковић^а, Г. В. Јањић^б, С. Д. Зарић^{аб}

^а Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^бИХТМ, Универзитет у Београду, Његошева 12, Београд, Србија; ^в Департман за хемију, Тексас А & М Универзитет у Катару, Поштански фах 23874, Доха, Катар.
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Нековалентне интеракције имају веома важну улогу у многим процесима и могу се класификовати у три групе: јаке интеракције; интеракције средње јачине (као што су СН/О интеракције) и слабе интеракције [1]. СН/О интеракције су од великог значаја у многим системима, као што су биомолекули, кристали и ензим-супстрат системи, а енергије варирају од веома слабих (-0,3 kcal/mol) до јаких (-4,0 kcal/mol). СН/О интеракције могу бити јачине и преко -4,0 kcal/mol, али ретко [2]. Испитивање СН/О интеракција између пиридина и воде је урађено анализом података из Кембричке банке кристалографских података (CSD) који садрже некоординоване молекуле моносустигуисаних пиридина и воде, као и помоћу квантно-механичких прорачуна. Контакт у кристалним структурама смо сматрали СН/О интеракцијом уколико је растојање (d) између водониковог атома молекула пиридина и кисеониковог атома молекула воде мање од 2,9Å а угао $\alpha \geq 110^\circ$ [3] (Слика 1.). Претрага је извршена и за СН/О интеракције пиридина и воде где азотов атом молекула пиридина гради класичну водоничну везу. У претрази CSD-а је пронађено 717 интеракција између моносустигуисаних пиридина и воде. У кристалним структурама пронађено је 561 СН/О интеракција пиридина са водоничном везом и 156 интеракција пиридина без водоничне везе. Статистичка анализа геометријских параметара показала је да је најповољнија геометрија за интеракције таква да је атом кисеоника воде између суседних С-Н група пиридина. Квантно-механички прорачуни су урађени на систему пиридин/вода. Резултати су показали да је најјача интеракција бифуркована између *meta* и *para* С-Н група пиридина ($\Delta E_{\text{CCSD(T)limit}} = -2,30$ kcal/mol) за систем пиридин/вода. Енергија за систем пиридин/вода са водоничном везом је $\Delta E_{\text{CCSD(T)limit}} = -2,69$ kcal/mol за исту бифурковану СН/О интеракцију, између *meta* и *para* С-Н група пиридина.



Слика 1. Геометријски параметри коришћени за претрагу Кембричке банке кристалографских података и анализу СН/О интеракција моносустигуисаних пиридина и воде.

ZAHVALNICA

J. Љ. Драгељ се захваљује Интернационалној унији за кристалографију на додељеним финансијским средствима за учешће на Конференцији.

[1] K. M. Sureshan, R. G. Gonnade, *CrystEngComm*, (2013).

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

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

HIGH LEVEL OF ARRANGEMENT IN THE MOST FREQUENT BENZENE TRIMERS IN CRYSTAL STRUCTURES

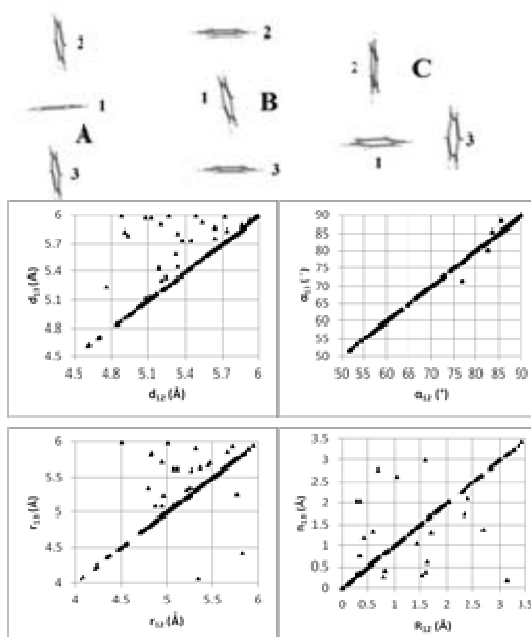
Dušan P. Malenov^a, Goran V. Janjić^b, Snežana D. Zarić^{ac}

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

^bICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; ^cDepartment of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P. O. Box 23874, Doha, Qatar.

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

Interactions between aromatic molecules are of great importance in biological and chemical recognition processes, supramolecular chemistry and crystal engineering [1]. Aromatic molecules interact with each other in the forms of aromatic C-H/ π (T-shaped)[1] and parallel alignment (P-shaped) [2] contacts. Model-systems for studies on aromatic interactions are mostly built from benzene molecules.



Here we present the arrangement in the three most frequent types of benzene trimers found in Cambridge Structural Database (CSD). By searching CSD, it was found that 40% of benzene trimers possess one of the three specific geometries (A, B and C).

By analyzing the geometrical parameters of individual benzene-benzene contacts, namely centroid-centroid distance d , interplanar angle α , centroid-centroid vertical (R) and horizontal separation (r), it was shown that in most of the trimers all geometrical parameters for contact 1-2 are identical to parameters for contact 1-3. The parameters shown indicate that in these benzene trimers both T-shaped interactions tend to have the same geometries. This regularity is very high for trimers of types A and B, and lower in trimers of type C. It was shown that this symmetrical arrangement in trimers enables further aggregation of benzene molecules in respectively similar fashion.

ACKNOWLEDGEMENT

D. Malenov is grateful for financial support to the International Union of Crystallography.

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

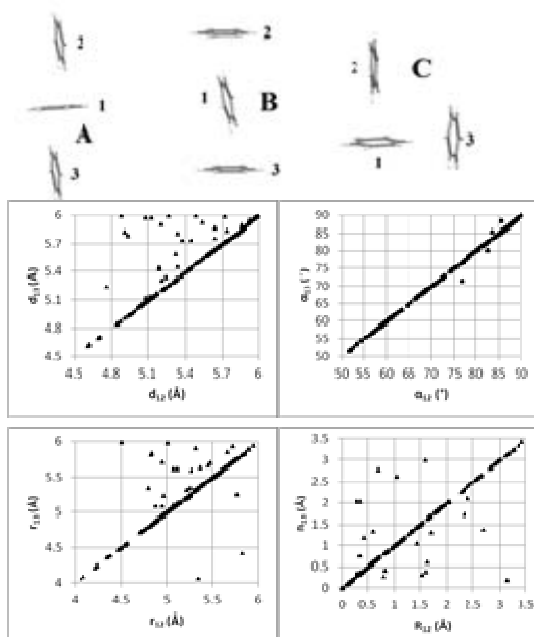
[2] D. B. Ninković, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, 12 (2011) 3511-3514.

VISOK NIVO UREĐENOSTI U NAJZASTUPLJENIJIM TRIMERIMA BENZENA U KRISTALNIM STRUKTURAMA

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

^a Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija; ^b IHTM, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija; ^c Departman za hemiju, Teksas A&M univerzitet u Kataru, Poštanski fah 23874, Doha, Katar.
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Interakcije između aromatičnih molekula su od velike važnosti u procesima biološkog i hemijskog prepoznavanja, u supramolekularnoj hemiji i kristal-inženjeringu [1]. Aromatični molekuli interaguju međusobno u formi aromatičnih C-H/ π (T-oblik) [1] i paralelnih (P-oblik) [2] kontakata. Model-sistemi koji se koriste prilikom ispitivanja aromatičnih interakcija se najčešće sastoje iz molekula benzena.



U ovom radu predstavljamo uređenje u tri najčešća tipa trimera benzena pronađena u Kembričkoj bazi strukturalnih podataka (CSD). Pretragom CSD utvrđeno je da 40% trimera benzena poseduje jednu od tri specifične geometrije (A, B i C).

Analizom geometrijskih parametara pojedinačnih benzen-benzen kontakata, tačnije centroid-centroid rastojanja d , ugla između ravni α , kao i vertikalnog (R) i horizontalnog pomeranja (r) između centroida, pokazano je da su u većini ovih trimera svi geometrijski parametri za kontakt 1-2 jednaki parametrima za kontakt 1-3. Ovi parametri pokazuju da u ovim trimerima benzena obe interakcije T-oblika teže da imaju iste geometrije. Ova pravilnost je veoma visoka za trimere tipa A i B, a nešto niža za trimere tipa C. Pokazano je da ova simetrična uređenost u trimerima omogućava dalje agregiranje molekula benzena na odgovarajuće sličan način.

ZAHVALNICA

D. Malenov zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju na finansijskoj pomoći.

- [1] L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50 (2011) str. 4808-4842.
[2] D. B. Ninković, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, 12 (2011) str. 3511-3514.

S \cdots S INTERACTIONS IN CRYSTAL STRUCTURES

I. S. Antonijević^a, G. V. Janjić^b, M. Stojiljković^a, S. D. Zarić^{ac}

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

Experimentally [1,2] and computationally [3] was observed that some divalent chalcogen atoms form noncovalent interactions with nucleophiles. Namely, in numerous crystal structures halcogen atoms form interactions with other chalcogen species with intermolecular distances significantly shorter than the sum of their van der Waals radii [1,2]. Those close contacts are based on attractive forces and the strength of the interaction increases steadily from oxygen, *via* sulfur to selenium and reaches its maximum of about 6 kcal/mol for tellurium [3].

The thiol side chain in cysteine (–CH₂SH) has an important structural role in many proteins and often participates in enzymatic reactions, serving as a nucleophile. To find out whether S \cdots S contacts between thiol groups exist in crystal structures, we have extracted all structures from Cambridge Structural Database (CSD), where the distance between two sulphur atoms (*d* or S₁–S₂ distance) was less than 5.0 Å. To avoid the possible CH/S and SH/S interactions, we use the additional criterion. In the CSD search, 92 S \cdots S contacts were found. Statistical analysis of several geometrical parameters has been performed and showed that most of contacts have distance *d* above 3.5 Å, with a maximum of distribution in the region of 3.8 to 4.2 Å. Torsion angle H₁-S₁–S₂-H₂ is close to 180°. The distribution of the angle between the mean plane of thiol groups (C–S–H planes) have showed that thiol groups have a large tendency to be oriented approximately parallel.

In order to determine whether S \cdots S contacts between two –CH₂SH fragments are attractive, and not just the consequence of packing in the crystal structures, the S \cdots S interaction energies between two methantiole molecules were calculated, using the MP2 method and the cc-pVQZ basis set. The calculations were done on three orientations: parallel, planar and normal. Results showed that S \cdots S interaction with parallel orientation is the strongest (– 1.67 kcal/mol), while the interactions with normal and planar orientation are –0.96 and –0.43 kcal/mol, respectively.

These results show that in crystal engineering the chalcogen-chalcogen interactions as well as the hydrogen and the van der Waals bonding, included chalcogen atoms, play an important role.

[1] P. Basu, J. F. Stolz, M. T. Smith, *Current Science*, 84 (2003) 1412.

[2] R. Gleiter, D. B. Werz, B. J. Rausch, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 2676.

[3] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 2666.

S[⋯]S ИНТЕРАКЦИЈЕ У КРИСТАЛНИМ СТРУКТУРАМАИ. С. Антонијевић^а, Г. В. Јањић^б, М. Стојиљковић^а, С. Д. Зарић^{аб}

^аХемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија;
^бИХТМ, Универзитет у Београду, Његошева 12, Београд, Србија; ^вДепартман за хемију, Тексас А&М универзитет у Катару, Поштански фах 23874, Доха, Катар.
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Примећено је, како експерименталним [1,2], тако и рачунарским [3] методама испитивањима, да неки двовалентни халкогени атоми граде нековалентне интеракције са нуклеофилима. Наиме, постоји велики број кристалних структура у којима халкогени атоми остварују интеракције са другим халкогеним врстама, код којих су међумолекулска растојања значајно краћа од збира њихових ван дер Валсових полупречника [1,2]. Ови блиски контакти се држе привлачним силама, а јачина ових интеракција се равномерно повећава од кисеоника ка сумпору и селену и достиже максимум од око 6 kcal/mol за телур [3].

Тиолни остатак у цистеину (–CH₂SH) игра важну улогу у структури многих протеина и често учествује у ензимским реакцијама у којима служи као нуклеофил. Да бисмо испитали да ли S[⋯]S контакти између тиолних група постоје у кристалним структурама, преузели смо све структуре из Кембричке банке кристалографских података (CSD) у којима су растојања између два атома сумпора (*d* или S₁⋯S₂ растојање) мања од 5,0 Å. Да бисмо избегли могуће CH/S и SH/S интеракције користили смо додатни критеријум. Приликом претраге CSD пронађена су 92 S[⋯]S контакта. Урађена је статистичка анализа различитих геометријских параметара која је показала да су у већини контаката *d* растојања изнад 3,5 Å, са максимумом расподеле у области од 3,8 до 4,2 Å. Торзиони угао H₁-S₁⋯S₂-H₂ је близу 180°. Расподела углова између равни тиолних група (C–S–H равни) показује да тиолне групе имају тенденцију да се паралелно оријентишу.

Да бисмо испитали да ли су S[⋯]S контакти између два –CH₂SH фрагмента привлачни, а не само последица паковања у кристалној структури, израчунате су енергије S[⋯]S интеракције између два молекула метантиола, користећи MP2 методу и cc-pVQZ базис сет. Прорачуни су урађени за три оријентације: паралелну, планарну и нормалну. Резултати су показали да су S[⋯]S интеракције са паралелном оријентацијом најјаче (- 1,67 kcal/mol), док су интеракције за нормалну и паралелну оријентацију -0,96 и -0,43 kcal/mol.

Ови резултати показују да халкоген-халкоген интеракције као и водонично и ван дер Валсово везивање које укључује халкогене атоме, игра веома важну улогу у кристалном инжењерингу.

[1] P. Basu, J. F. Stolz, M. T. Smith, *Current Science*, 84 (2003) 1412.[2] R. Gleiter, D. B. Werz, B. J. Rausch, *Chem. Eur. J.* 9 (2003) 2676.[3] C. Bleiholder, D. B. Werz, H. Köppel, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 2666.

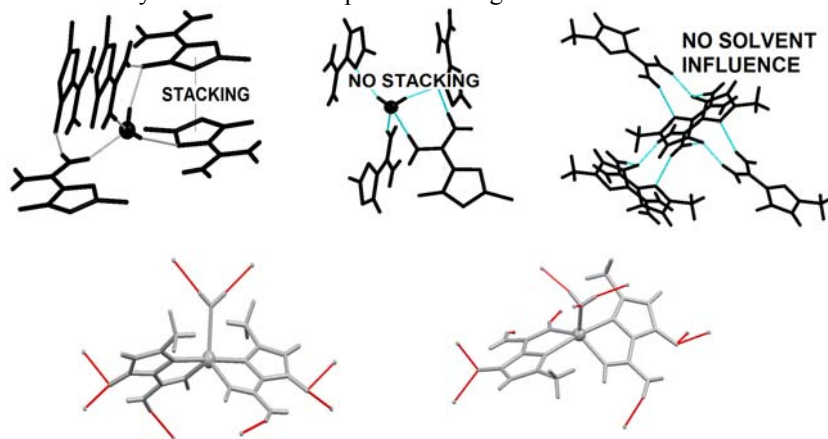
NONCOVALENT INTERACTIONS OF 1-CARBOXAMIDINO-5-HYDROXY-3-METHYLPYRAZOLE IN 3+2 POLYMORFS

Berta Holló^a, Marko V Rodić^a, Katalin Mészáros Szécsényi^a, Zoran D. Tomić^b

^aFaculty of Sciences, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia, ^bVinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia;
 email: zorant@vin.bg.ac.rs

Pyrazole derivatives are known for their rich coordination chemistry [1]. Beside the various applications of pyrazole based compounds, lots of them show biological activity and used as pharmaceuticals (analgesics, antipyretics, antirheumatics, etc.) [2]. Our aim was to prepare potentially biological active complex compounds of 1- carboxamidino-5-hydroxy-3-methylpyrazole hydrate (hmcp·H₂O) with magnesium(II) and zinc(II) in single crystal form and to analyze their structure as one of the most important requirement for their further application. From the reaction mixture with magnesium(II) in water two new polymorphic forms of hmcp·H₂O were obtained, while from the same mixture in ethanol the dehydrated hmcp is crystallized. With the zinc(II) a neutral complex with two coordinated hmcp and a coordinated water is precipitated. With zinc(II) chloride, bromide or acetate polymorph A is formed, while zinc nitrate gives polymorph B.

In all 3 organic and 2 coordination compounds molecular geometry of pyrazolone moiety is essentially the same. The same type of hydrogen bonds appear but lead to different 3D arrangements of the same molecule. In this work we analyze the role of non-covalent interactions on the structural properties of the 3+2 studied compounds. In addition, as a first attempt to rationalize the relative importance of the various non-covalent interactions we analyze intermolecular potential using the UNI force field.



[1]

Mohamed, *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (2010), 1918–1947.

[2] S. A. M. El-Hawash, E. S. A. M. Badawey, I. M. El-Ashmawey, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41 (2006) 155–165.

Ahmed A.

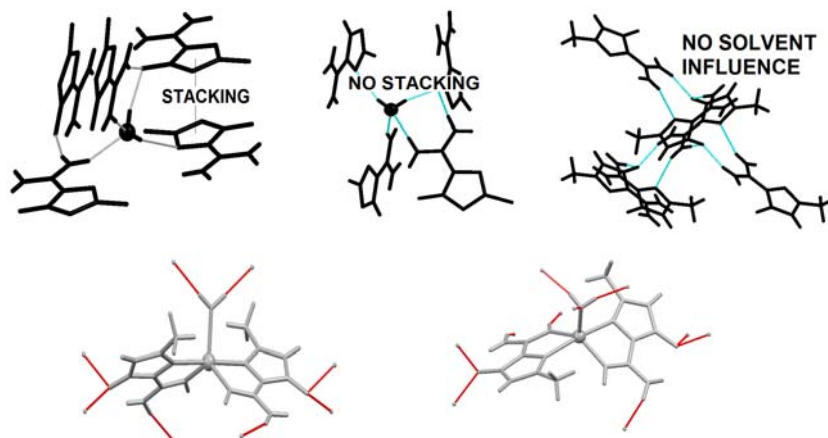
НЕКОВАЛЕНТНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ 1-КАРБОКСИАМИДИНО-ХИДРОКСИ-3-МЕТИЛПИРАЗОЛА У 3+2 ПОЛИМОРФА

Берта Холо^а, Марко В. Родић^а, Каталин Месарош Сечењи^а, Зоран Д. Томић^б

^а Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад, Србија;
Институт за нуклеарне науке "Винча", Београд, Србија.
email: zorant@vin.bg.ac.rs

Једињења на бази пиразола имају разноврсну примену у координационој хемији, јер их ригидност пиразолног прстена и могућност да се путем различитих супституената утиче на координацију чини погодним лигандом за формирање различитих метало-органских структура.

Посебан значај имају својства ових молекула која су везана за њихову биолошку активност јер нека од једињења на бази пиразола имају примену у медицини. Са фармацеутског аспекта нарочито је значајно испитати могућност постојања различитих полиморфних облика биолошки активних молекула. У оквиру истраживања усмерених ка добијању биолошки активних комплекса 1-карбоксиамидино-хидрокси-3-метилпиразола са магнезијумом и цинком, добивена су три полиморфа пиразолонског лиганда и 2 полиморфа координационог једињења са цинком. Циљ овог рада је проучавање нековалентних интеракција које, иако врло сличне у полиморфним структурама, доводе до формирања различитог уређења молекула у чврстом стању. Да би се добио увид у релативни значај појединих интермолекулских контаката, рачуната је одговарајућа енергија интеракције.



[1] Mohamed, *Coordination Chemistry Reviews*, 254 (2010), 1918–1947.

[2] S. A. M. El-Hawash, E. S. A. M. Badawey, I. M. El-Ashmawey, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 41 (2006) 155–165.