

**СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО**

**SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

**XXIII КОНФЕРЕНЦИЈА  
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

**Изводи радова**

**23<sup>rd</sup> CONFERENCE OF THE  
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

**Abstracts**

Андревље – Andrevlje  
2016.

**XXIII КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ  
КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

**Изводи радова**

Издавач:  
Српско кристалографско друштво,  
Бушина 7, 11000 Београд,  
тел./факс: 2635-217

За издавача:  
Оливера Клисурић

Уредник:  
Оливера Клисурић

Технички уредник:  
Мирјана Радановић

уз помоћ:  
Марко Родић  
Љиљана Војиновић Јешић

Издавање ове публикације омогућено је  
финансијском помоћи Природно-мате-  
матичког факултета Универзитета у Но-  
вом Саду

© Српско кристалографско друштво

ISBN 978-86-912959-3-6

Штампа:  
Футура д.о.о.  
Мажуранићева 46  
21131 Петроварадин

Тираж: 100

Нови Сад  
2016

**23<sup>rd</sup> CONFERENCE OF THE SERBIAN  
CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

**Abstracts**

Publisher:  
Serbian Crystallographic Society,  
Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia,  
phone/fax: 381-11-2635-217

For the publisher:  
Olivera Klisurić

Editor:  
Olivera Klisurić

Technical editor:  
Mirjana Radanović

with the help of:  
Marko Rodić  
Ljiljana Vojinović Ješić

This publication is financially supported by  
the Faculty of Sciences University of Novi Sad

© Serbian Crystallographic Society

ISBN 978-86-912959-3-6

Printing:  
Futura d.o.o.  
Mažuranićeva 46  
21131 Petrovaradin

Copies: 100

Novi Sad  
2016

CIP - Каталогизација у публикацији  
Библиотека Матице српске, Нови Сад

548/549(048.3)

**СРПСКО кристалографско друштво. Конференција (23 ; 2016 ; АндРЕВЉЕ)**

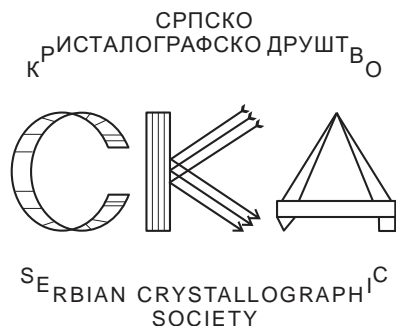
Изводи радова / XXIII конференција Српског кристалографског друштва, АндРЕВЉЕ, [9-11. 6.]  
2016. ; [уредник Оливера Клисурић] = Abstracts / 23rd Conference of the Serbian Crystallographic Soci-  
ety, Andrevlje, [9-11. 6.] 2016. ; [editor Olivera Klisurić]. - Београд : Српско кристалографско друштво,  
2016 (Петроварадин : Футура). - 106 стр. : илустр. ; 25 cm

Упоредо енгл. и срп. текст. - Тираж 100.

ISBN 978-86-912959-3-6

1. Ур. ств. насл.

а) Кристалографија - Апстракти б) Минералологија - Апстракти



**XXIII КОНФЕРЕНЦИЈА  
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ  
ДРУШТВА**

**23<sup>rd</sup> CONFERENCE OF THE  
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC  
SOCIETY**

**Научни одбор:**

Др Дејан Полети, ТМФ, Београд  
Др Јелена Роган, ТМФ, Београд  
Др Љиљана Карановић, РГФ, Београд  
Др Срећко Трифуновић, ПМФ, Крагујевац  
Др Александар Кременовић, РГФ, Београд  
Др Предраг Вулић, РГФ, Београд  
Др Агнеш Капор, ПМФ, Нови Сад  
Др Срђан Ракић, ПМФ, Нови Сад  
Др Olivera Klisuriћ, ПМФ, Нови Сад  
Др Snežana Zarić, ХФ, Београд  
Др Bratislav Antić, „ВИНЧА”, Београд  
Др Goran Bogdanović, „ВИНЧА”, Београд  
Др Slađana Novaković, „ВИНЧА”, Београд

**Scientific Committee:**

Dr. Dejan Poleti, TMF, Belgrade  
Dr. Jelena Rogan, TMF, Belgrade  
Dr. Ljiljana Karanović, RGF, Belgrade  
Dr. Srećko Trifunović, PMF, Kragujevac  
Dr. Aleksandar Kremenović, RGF, Belgrade  
Dr. Predrag Vulić, RGF, Belgrade  
Dr. Agneš Kapor, PMF, Novi Sad  
Dr. Srđan Rakić, PMF, Novi Sad  
Dr. Olivera Klisurić, PMF, Novi Sad  
Dr. Snežana Zarić, HF, Belgrade  
Dr. Bratislav Antić, “VINČA”, Belgrade  
Dr. Goran Bogdanović, “VINČA”, Belgrade  
Dr. Slađana Novaković, “VINČA”, Belgrade

**Организациони одбор:**

Olivera Klisurić, PMF, Novi Sad  
Marko Rodić, PMF, Novi Sad  
Ljiljana Vojinović Ješić, PMF, Novi Sad  
Mirjana Radanović, PMF, Novi Sad

**Organizing Committee:**

Olivera Klisurić, PMF, Novi Sad  
Marko Rodić, PMF, Novi Sad  
Ljiljana Vojinović Ješić, PMF, Novi Sad  
Mirjana Radanović, PMF, Novi Sad

# Садржај – Contents

## Пленарна предавања – Plenary Lectures

**P. Roussel**

STRUCTURE SOLUTION AND REFINEMENT OF NANOCRYSTALS USING PRECESSION ELECTRON DIFFRACTION DATA: AN OVERVIEW OF THE LAST ADVANCES..... 2

**B. Spingler**

HOW CAN WE STILL IMPROVE THE GROWTH OF SINGLE CRYSTALS OF SMALL MOLECULES? ..... 5

**E. R.T. Tiekink**

CATION EXCHANGE MEDIATED BY MECHANICAL GRINDING IN ORGANIC SALTS OF DRUGS..... 6

**H. Borrmann**

GHOSTS IN CRYSTAL STRUCTURES ..... 7

**A. Višnjevac, J. Gout, O. Bistri-Aslanoff, O. Reinaud**

SINGLE CRYSTAL X-RAY CRYSTALLOGRAPHY IN THE STUDY OF BIOMIMETIC RESORCINARENE-BASED SUPRAMOLECULAR COMPLEXES ..... 8

## Усмена саопштења – Oral Presentations

**Б. М. Француски, С. Б. Новаковић, Г. А. Богдановић, Ђ. Д. Француски**

СТРУКТУРНА И ЕЛЕКТРОНСКА СВОЈСТВА  
4-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНА 2-ПИРИДИНФОРМАМИДА ..... 10

**В. М. Francuski, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, Ђ. D. Francuski**

STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF  
2-PYRIDINEFORMAMIDE 4-METHYLTHIOSEMICARBAZONE ..... 11

**M. V. Rodić, V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić**

SINTEZE I STRUKTURE KOMPLEKSA Cu(II) SA  
BIS(S-METILIZOTIOSEMIKARBAZONOM) 2,6-DIACETILPIRIDINA ..... 12

**M. V. Rodić, V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić**

SYNTHESES AND STRUCTURES OF Cu(II) COMPLEXES WITH  
2,6-DIACETILPYRIDINE BIS(S-METHYLISOTIOSEMICARBAZONE) ..... 13

<b><u>I. Djerdj, B. Marković, J. Popović, T. Weller, Z. Jagličić, Ž. Skoko, D. Pajić, Ch. Suchomski, P. Voepel, R. Marschall, B. M. Smarsly</u></b> PROUČAVANJE MAGNETSKIH SVOJSTAVA KVATERNARNIH TELURATA PEROVSKITNE KRISTALNE STRUKTURE SINTETIZIRANIH MODIFICIRANOM SOL-GEL METODOM .....	14
<b><u>I. Djerdj, B. Marković, J. Popović, T. Weller, Z. Jagličić, Ž. Skoko, D. Pajić, Ch. Suchomski, P. Voepel, R. Marschall, B. M. Smarsly</u></b> AQUEOUS SOL-GEL ROUTE TOWARD SELECTED QUATERNARY METAL OXIDES WITH SINGLE AND DOUBLE PEROVSKITE-TYPE STRUCTURE CONTAINING TELLURIUM .....	15
<b><u>Б. Радиша, Б. Мисаиловић, М. Митровић, А. Жекић</u></b> УТИЦАЈ ПРЕДИСТОРИЈЕ РАСТВОРА НА РАСТ КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА .....	16
<b><u>B. Radiša, B. Misailović, M. Mitrović, A. Žekić</u></b> THE EFFECT OF SOLUTION HISTORY ON SODIUM CHLORATE CRYSTALS GROWTH RATE .....	17
<b><u>А. Кременовић, Б. Антић</u></b> АНИЗОТРОПНО ШИРЕЊЕ РЕНДГЕНСКИХ ДИФРАКЦИОНИХ МАКСИМУМА МЕШАВИНЕ НАНОШТАПИЋА И НАНОСФЕРА САСТАВА $Fe_{3-x}Y_xO_4$ ( $x=0,00; 0,05; 0,10$ ).....	18
<b><u>A. Kremenović, B. Antić</u></b> ANISOTROPIC BROADENING OF X-RAY DIFFRACTION MAXIMA FOR $Fe_{3-x}Y_xO_4$ ( $x=0.00, 0.05, 0.10$ ) NANORODS AND NANOSPHERES MIXTURE.....	19
<b><u>Д. П. Маленов, А. Ј. Аладић, В. Б. Медаковић, С. Д. Зарић</u></b> ПАРАЛЕЛНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ КООРДИНОВАНИХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛНИХ АНЈОНА .....	20
<b><u>D. P. Malenov, A. J. Aladić, V. B. Medaković, S. D. Zarić</u></b> PARALLEL INTERACTIONS OF COORDINATING CYCLOPENTADIENYL ANIONS .....	21
<b><u>S. Tanase, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu</u></b> STRUКТУРНА АНАЛИЗА КАТАЛИТИЧКИ АКТИВНИХ МЕТАЛ-ОРГАНСКИХ МРЕЖНИХ СТРУКТУРА НА БАЗИ ЛАНТАНОИДА .....	22
<b><u>S. Tanase, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu</u></b> STRUCTURAL ANALYSIS OF LANTHANIDE-BASED METAL ORGANIC FRAMEWORKS WITH CATALYTIC ACTIVITY.....	23
<b><u>Ј. М. Андрић, М. З. Мисини, Ј. С. Murray, Р. Politzer, В. Б. Медаковић, С. Д. Зарић</u></b> МАПЕ ЕЛЕКТРОСТАТИЧКИХ ПОТЕНЦИЈАЛА И ИНТЕРМОЛЕКУЛСКЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ У КРИСТАЛНИМ СТРУКТУРАМА .....	24
<b><u>J. M. Andrić, M. Z. Misini, J. S. Murray, P. Politzer, V. B. Medaković, S. D. Zarić</u></b> MAPS OF ELECTROSTATIC POTENTIALS AND INTERMOLECULAR INTERACTION IN CRYSTAL STRUCTURES .....	25

<b><u>D. Tomović, A. Bukonjić, A. Kočović, M. Nikolić, M. Mijajlović, V. Jevtić, Z. Ratković, G. Bogdanović, S. Novaković, S. Trifunović, G. Radić</u></b> KRISTALNA STRUKTURA BINUKLEARNOG KOMPLEKSA BAKRA(II) SA S-BENZIL DERIVATOM TIOSALICILNE KISELINE .....	26
<b><u>D. Tomović, A. Bukonjić, A. Kočović, M. Nikolić, M. Mijajlović, V. Jevtić, Z. Ratković, G. Bogdanović, S. Novaković, S. Trifunović, G. Radić</u></b> THE CRYSTAL STRUCTURE OF BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEX WITH S-BENZYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID .....	27
<b><u>J. Popović, Ž. Skoko, V. Despoja, I. Lončarić, Z. Popović</u></b> KRISTALI POPUT AKROBATA: STRUKTURNA I TEORIJSKA STUDIJA N'-2-PROPILIDEN-4-HIDROKSIBENZOHIIDRAZIDA .....	28
<b><u>J. Popović, Ž. Skoko, V. Despoja, I. Lončarić, Z. Popović</u></b> WHEN CRYSTAL BEHAVES LIKE AN ACROBATE: THE XRPD AND DFT STUDY OF N'-2-PROPYLIDENE-4-HYDROXYBENZOHYDRAZIDE .....	29
<b>Постерска саопштења – Poster Presentations</b>	
<b><u>J. М. Андрић, М. З. Мисини, J. S. Murray, P. Politzer, С. Д. Зарић</u></b> ВОДОНИЧНА ВЕЗА ИЗМЕЂУ КООРДИНОВАНИХ И НЕКООРДИНОВАНИХ МОЛЕКУЛА ВОДЕ: ЕЛЕКТРОСТАТИЧКИ ПОТЕНЦИЈАЛИ И ЕНЕРГИЈЕ ИНТЕРАКЦИЈА .....	32
<b><u>J. M. Andrić, M. Z. Misini, J. S. Murray, P. Politzer, S. D. Zarić</u></b> HYDROGEN BONDING BETWEEN COORDINATED AND NONCOORDINATED WATER MOLECULES: ELECTROSTATIC POTENTIALS AND INTERACTION ENERGIES .....	33
<b><u>Д. Б. Нинковић, Д. З. Војислављевић–Василев, В. Б. Медаковић, М. В. Халл, С. Д. Зарић</u></b> АЛИФАТИЧНО–АРОМАТИЧНЕ СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ У ДИМЕРУ ЦИКЛОХЕКСАН–БЕНЗЕН .....	34
<b><u>D. B. Ninković, D. Z. Vojislavljević–Vasilev, V. B. Medaković, M. B. Hall, S. D. Zarić</u></b> ALIPHATIC–AROMATIC STACKING INTERACTIONS IN CYCLO-HEXANE–BENZENE DIMER .....	35
<b><u>J. П. Благојевић, С. Д. Зарић</u></b> СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ЗАСИЋЕНИХ ПЛАНАРНИХ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ .....	36
<b><u>J. P. Blagojević, S. D. Zarić</u></b> STACKING INTERACTIONS OF SATURATED PLANAR HYDROGEN-BRIDGED RINGS .....	37

<b><u>И. М. Станковић, Д. М. Божиновски, С. Д. Зарић</u></b> АРОМАТИЧНО-АРОМАТИЧНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ У АМИЛЈОИДИМА .....	38
<b><u>I. M. Stanković, D. M. Božinovski, S. D. Zarić</u></b> AROMATIC-AROMATIC INTERACTIONS IN AMYLOIDS .....	39
<b><u>М. Буквић, З. Матовић, О. Клисурић</u></b> СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА [Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cimen)Cl <sub>2</sub> (5-MA-3-MorphCN-ITZ)] .....	40
<b><u>М. Đukić, Z. Matović, O. Klisurić</u></b> SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF COMPLEX [Ru( $\eta^6$ - <i>p</i> -cymene)Cl <sub>2</sub> (5-MA-3-MorphCN-ITZ)] .....	41
<b><u>М. М. Радановић, Љ. С. Војиновић-Јешић, М. В. Родић, В. М. Леовац</u></b> СИНТЕЗЕ И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПЛЕКСА БАКРА(II) СА 2-АЦЕТИЛПИРИДИН-АМИНОГВАНИДИНОМ .....	42
<b><u>M. M. Radanović, Lj. S. Vojinović-Ješić, M. V. Rodić, V. M. Leovac</u></b> SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF COPPER(II) COMPLEXES WITH 2-ACETYLPIRIDINE-AMINOGUANIDINE.....	43
<b><u>А. Коchoвић, Д. Томовић, А. Буконјић, М. Никوليћ, М. Мижаловић, В. Јевтић, З. Ратковић, Г. Богдановић, С. Новаковић, С. Трифуновић, Г. Радић</u></b> КРИСТАЛНА СТРУКТУРА БИНОКЛЕАРНОГ КОМПЛЕКСА БАКРА(II) СА S-ИЗОБУТЕНИЛ ДЕРИВАТОМ ТИОСАЛИЦИЛНЕ КИСЕЛИНЕ.....	44
<b><u>A. Kočović, D. Tomović, A. Bukonjić, M. Nikolić, M. Mijajlović, V. Jevtić, Z. Ratković, G. Bogdanović, S. Novaković, S. Trifunović, G. Radić</u></b> THE CRYSTAL STRUCTURE OF BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEX WITH S-ISOBUTENYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID.....	45
<b><u>L. D. Попов, Е. А. Распопова, С. I. Levchenkov, А. N. Morozov, I. N. Shcherbakov, А. S. Burlov, G. G. Alexandrov</u></b> ФЕРОЦЕНОИЛХИДРАЗОН 2- <i>N</i> -ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛДЕХИДА: КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И КВАНТНО-ХЕМИЈСКИ ПРОРАЧУНИ .....	46
<b><u>L. D. Попов, Е. А. Распопова, С. I. Levchenkov, А. N. Morozov, I. N. Shcherbakov, А. S. Burlov, G. G. Alexandrov</u></b> FERROCENYOYLHYDRAZONE OF 2- <i>N</i> -TOSYLAMINOBENZALDEHYDE: CRYSTAL STRUCTURE AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS.....	47
<b><u>Н. R. Филиповић, А. S. Malešević, Т. R. Todorović, О. R. Klisurić</u></b> КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ (2-(ПИРИДИН-2-ИЛ)-1H-ИНДОЛ-3-ИЛ)(3,4,5-ТРИМЕТОКСИФЕНИЛ)-МЕТАНОНА (HL) I NJEGOVIH КОМПЛЕКСА СА Cu(II) I Pd(II).....	48
<b><u>N. R. Filipović, A. S. Malešević, T. R. Todorović, O. R. Klisurić</u></b> CRYSTAL STRUCTURES OF (2-(PYRIDINE-2-YL)-1H-INDOL-3-YL)(3,4,5-TRIMETHOXYPHENYL)-METHANONE (HL) AND ITS Cu(II) AND Pd(II) COMPLEXES .....	49

<b><u>Lj. Suručić, G. Janjić, Z. Sandić, B. Ekmešćić, A. Nastasović</u></b> KRISTALOGRAFSKO I KVANTNO-HEMIJSKO ISPITIVANJE KOMPLEKSA METALA SA AMINO DERIVATIMA .....	50
<b><u>Lj. Suručić, G. Janjić, Z. Sandić, B. Ekmešćić, A. Nastasović</u></b> CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE METAL COMPLEX WITH AMINO DERIVATIVES .....	51
<b><u>A. Bukonjić, D. Tomović, A. Kočović, M. Nikolić, M. Mijajlović, V. Jevtić, Z. Ratković, G. Bogdanović, S. Novaković, S. Trifunović, G. Radić</u></b> DVA POLIMORFA BINUKLEARNOG KOMPLEKSA BAKRA(II) SA S-PROPIl DERIVATOM TIOSALICILNE KISELINE .....	52
<b><u>A. Bukonjić, D. Tomović, A. Kočović, M. Nikolić, M. Mijajlović, V. Jevtić, Z. Ratković, G. Bogdanović, S. Novaković, S. Trifunović, G. Radić</u></b> TWO POLYMORPHS OF BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEX WITH S-PROPYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID.....	53
<b><u>B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, G. Bradan, D. Radanović, K. Anđelković</u></b> SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PENTAGONALNO-BIPIRAMIDALNOG KOMPLEKSA Zn(II) SA 2,6-DIACETIPIRIDIN BIS(TRIMETILAMONIJUMA- CETOHIDRAZONOM).....	54
<b><u>B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, G. Bradan, D. Radanović, K. Anđelković</u></b> SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PENTAGONAL-BIPYRIMI- DAL Zn(II) COMPLEX WITH 2,6-DIACETYLPYRIDINE BIS(TRI- METHYLAMMONIUMACETOHYDRAZONE) .....	55
<b><u>V. S. Mišković, M. V. Rodić, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac</u></b> KRISTALNE STRUKTURE PRVIH KOMPLEKSA KOBALTA(II) SA TIOSE- MIKARBAZONOM METILPIRUVATA .....	56
<b><u>V. S. Mišković, M. V. Rodić, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac</u></b> CRYSTAL STRUCTURE OF THE FIRST COBALT(II) COMPLEXES WITH METHYL PYRUVATE THIOSEMICARBAZONE .....	57
<b><u>J. M. Vujić, A. Hatzidimitriou, S. R. Trifunović, A. Geronikaki, D. Papagiannopoulou</u></b> KRISTALNA STRUKTURA BAKAR(II)-KOMPLEKSA SA 2-(2-FENIL-TIAZOL-4-ILMETILSULFANIL)-ETILAMINOM.....	58
<b><u>J. M. Vujić, A. Hatzidimitriou, S. R. Trifunović, A. Geronikaki, D. Papagiannopoulou</u></b> CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(II) COMPLEX WITH 2-(2-PHENYL-THIAZOL-4-YLMETHYLSULFANYL)-ETHYLAMINE .....	59



<b><u>L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti</u></b> KRISTALNA STRUKTURA KOMPLEKSA KOBALTA(II) SA 2,2'-BIPIRIDINOM I ANJONOM MELITNE KISELINE .....	60
<b><u>L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti</u></b> CRYSTAL STRUCTURE OF COBALT(II) COMPLEX WITH 2,2'-BIPYRIDINE AND ANION OF MELLITIC ACID .....	61
<b><u>D. Radanović, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, B. Čobeljić, G. Bradan, K. Anđelković</u></b> SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PENTAGONALNO BIPIRAMIDALNIH KOMPLEKSA Fe(III) SA 2,6-DIACETIL-PIRIDIN BIS(TRIMETILAMONI- JUMACETOHIDRAZONOM).....	62
<b><u>D. Radanović, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, B. Čobeljić, G. Bradan, K. Anđelković</u></b> SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PENTAGONAL BIPYRAMI- DAL Fe(III) COMPLEXES WITH 2,6-DIACETYL-PYRIDINE BIS(TRI- METHYLAMMONIUMACETOHYDRAZONE) .....	63
<b><u>P. Dabić, S. Kovač, A. Zdravković</u></b> SEKUNDARNI SULFATNI MINERALI NASTALI ALTERACIJOM PIRITA.....	64
<b><u>P. Dabić, S. Kovač, A. Zdravković</u></b> SECONDARY SULFATE MINERALS ASSOCIATED WITH THE WEATHERING OF PYRITE .....	65
<b><u>A. Dapčević, D. Luković Golić, A. Radojković, J. Ćirković, G. Branković, Z. Branković</u></b> BIZMUT-FERIT DOPIRAN GADOLINIJUMOM .....	66
<b><u>A. Dapčević, D. Luković Golić, A. Radojković, J. Ćirković, G. Branković, Z. Branković</u></b> GADOLINIUM DOPED BISMUTH FERRITE .....	67
<b><u>A. Кременовић, Ј. Блануша, Ч. Јовалекић, Б. Антић, В. Спасојевић, М. Бошковић</u></b> МЕХАНОХЕМИЈСКА СИНТЕЗА NaZn(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> И NaMn(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> БОРОХИДРИДА .....	68
<b><u>A. Кременовић, Ј. Блануша, Ч. Јовалекић, В. Антић, В. Спасојевић, М. Бошковић</u></b> SYNTHESIS OF NaZn(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AND NaMn(BH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> BOROHYDRIDES BY SOFT MECHANOCHEMISTRY .....	69
<b><u>П. Танчић, А. Кременовић, П. Вулић</u></b> СТРУКТУРНА ДЕСИМЕТРИЗАЦИЈА ГРАНДИТА СА МЕКЕ ПРЕСЕДЛЕ (КОПАОНИК, СРБИЈА) .....	70
<b><u>Р. Танчић, А. Кременовић, П. Вулић</u></b> STRUCTURAL DISSYMMETRIZATION OF GRANDITE FROM MEKA PRESEDLA (КОПАОНИК Mt., SERBIA) .....	71

<b>T. Ђорђевић, Љ. Карановић</b> АРСЕНАТИ У СИСТЕМУ CdO/MO/As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (M <sup>2+</sup> = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) СТРУКТУРНО СЛИЧНИ МИНЕРАЛИМА: Cd <sub>1,25</sub> Zn <sub>0,75</sub> (HAsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O И МИ- НЕРАЛ ФЛУКИТ .....	72
<b>T. Đorđević, Lj. Karanović</b> MINERAL-RELATED ARSENATES IN THE SYSTEM CdO/MO/As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (M <sup>2+</sup> = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn): Cd <sub>1,25</sub> Zn <sub>0,75</sub> (HAsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O AND MINERAL FLUCKITE .....	73
<b>O. Klisurić, I. Kuzminac, V. Kojić, M. Sakač</b> RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA I ANTIPROLIFERATIVNA AKTIVNOST C16 STEROIDNIH OKSIMA .....	74
<b>O. Klisurić, I. Kuzminac, V. Kojić, M. Sakač</b> X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS AND ANTIPROLIFERATIVE ACTIVITY OF C16 STEROIDAL OXIMES .....	75
<b>S. Bjedov, M. Sakač, O. Klisurić</b> MOLEKULSKA I KRISTALNA STRUKTURA 7β-METIL DERIVATA HOLNE KISELINE.....	76
<b>S. Bjedov, M. Sakač, O. Klisurić</b> MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF 7β-METHYL DERIVATIVE OF CHOLIC ACID .....	77
<b>I. Kovačević, M. Rodić, B. Srećo Zelenović, J. Francuz, G. Benedeković, M. Svirčev, M. Popsavin, V. Popsavin</b> KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA NOVOG ANALOGA (+)-GONIOFUFURONA SA AZIDNOM FUNKCIJOM.....	78
<b>I. Kovačević, M. Rodić, B. Srećo Zelenović, J. Francuz, G. Benedeković, M. Svirčev, M. Popsavin, V. Popsavin</b> CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF NOVEL (+)-GONIOFUFURONE ANALOGUE WITH AZIDE FUNCTIONAL GROUP .....	79
<b>J. M. Francuz, M. Rodić, B. Srećo Zelenović, I. Kovačević, G. Benedeković, M. Svirčev, M. Popsavin, V. Popsavin</b> MOLEKULSKE I KRISTALNE STRUKTURE KLJUČNIH INTERMEDIJERA U SINTEZI 5-O-METIL-(+)-GONIOFUFURONA .....	80
<b>J. M. Francuz, M. Rodić, B. Srećo Zelenović, I. Kovačević, G. Benedeković, M. Svirčev, M. Popsavin, V. Popsavin</b> MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF KEY INTERMEDIATES IN SYNTHESIS OF 5-O-METHYL-(+)-GONIOFUFURONE .....	81
<b>J. J. Плавша, С. Бекић, М. Мариновић, А. Ћелић, Е. Т. Петри</b> РАЗВОЈ ПРОТОКОЛА ЗА КРИСТАЛИЗАЦИЈУ АЛДО-КЕТО РЕДУКТАЗЕ 1Ц3 (АКР1Ц3) .....	82
<b>J. J. Plavša, S. Bekić, M. Marinović, A. Ćelić, E. T. Petri</b> DEVELOPMENT OF A PROTOCOL FOR CRYSTALLISATION OF ALDO-KETO REDUCTASE 1C3 (AKR1C3).....	83

<b><u>D. Stojković, V. Jevtić, S. Trifunović, N. Vuković, M. Vukić, I. Potočňák, E. Avdović, S. Jovičić</u></b> SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA 3-(1-(3-HIDROKSIPROPILAMINO)ETILIDEN)HROMAN-2,4-DIONA .....	84
<b><u>D. Stojković, V. Jevtić, S. Trifunović, N. Vuković, M. Vukić, I. Potočňák, E. Avdović, S. Jovičić</u></b> SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 3-(1-(3-HYDROXYPROPYLAMINO)ETHYLIDENE)CHROMAN-2,4-DIONE.....	85
<b>A. Лазић, Н. Тришовић, Ј. Радовановић, Ж. Витник, В. Витник, Ј. Роган, Д. Полеги, Г. Ушћумлић</b> СТРУКТУРНА И СLP АНАЛИЗА 3-[(4-БРОМОФЕНИЛ)МЕТИЛ]-1,3- ДИАЗАСПИРО[4.4]НОНАН-2,4-ДИОНА .....	86
<b>A. Lazić, N. Trišović, L. Radovanović, Ž. Vitnik, V. Vitnik, J. Rogan, D. Poleti, G. Ušćumlić</b> STRUCTURAL AND CLP ANALYSIS OF 3-[(4-BROMOPHENYL)METHYL]- 1,3-DIAZASPIRO[4.4]NONANE-2,4-DIONE .....	87
<b><u>М. Мариновић, Е. Петри, А. Ћелић</u></b> УПОРЕДНА МОЛЕКУЛАРНА ДИНАМИКА АНДРОГЕНОГ И ЕСТРОГЕНИХ РЕЦЕПТОРА СА ВЕЗАНИМ АГОНИСТИМА И АНТАГОНИСТИМА .....	88
<b><u>M. Marinović, E. Petri, A. Ćelić</u></b> COMPARATIVE MOLECULAR DYNAMICS OF ANDROGEN AND ESTROGEN RECEPTORS BOUND TO AGONISTS AND ANTAGONISTS .....	89
<b><u>М. Цветинов, М. Стојановић, М. Цакић, С. Глишић, Г. Николић, Г. М. Николић, К. Цакић</u></b> ФАЗНА АНАЛИЗА НАНОЧЕСТИЦА СРЕБРА СТАБИЛИЗОВАНИХ У ДЕКСТРАН СУЛФАТУ .....	90
<b><u>M. Cvetinoy, M. Stojanović, M. Cakić, S. Glišić, G. Nikolić, G. M. Nikolić, K. Cakić</u></b> PHASE ANALYSIS OF DEXTRAN SULPHATE STABILIZED SILVER NA- NOPARTICLES .....	91
<b>S. Panić, G. Bošković, <u>I. Borišev</u>, Ž. Cvejić, S. Rakić, E. Đurđić, A. Đorđević</b> SINTEZA KRATKIH VIŠESLOJNIH UGLJENIČNIH NANOCEVI I NJIHOVIH BROMNIH DERIVATA .....	92
<b>S. Panić, G. Bošković, <u>I. Borišev</u>, Ž. Cvejić, S. Rakić, E. Đurđić, A. Đorđević</b> SYNTHESIS OF SHORT MULTIWALLED CARBON NANOTUBES AND THEIR BROMINE DERIVATIVES .....	93

<b><u>Н. Јовић Орсини, В. Спасојевић, Ђ. Ф. Гоја</u></b> СПОСОБНОСТ ГРЕЈАЊА ФЕРОФЛУИДА СИНТЕТИСАНИХ ТЕРМИЧКОМ РАЗГРАДЊОМ СОЛИ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ У ОРГАНСКОМ РАСТВОРАЧУ .....	94
<b><u>N. Jović Orsini, V. Spasojević, G. F. Goya</u></b> THE INHERENT HEATING ABILITY OF FERROFLUIDS SYNTHESIZED BY THERMAL DECOMPOSITION METHOD OF $\text{Fe}(\text{acac})_3$ SALT IN ORGANIC MEDIA .....	95
<b><u>G. Janjić, D. Milojkov, V. Stanić</u></b> MODEL SISTEMI ZA FLUORESCENCIJU FLUORAPATITA ZASNOVANI NA KRISTALOGRAFSKIM I KVANTNO-HEMIJSKIM PODACIMA.....	96
<b><u>G. Janjić, D. Milojkov, V. Stanić</u></b> MODEL SYSTEMS FOR FLUORESCENCE OF FLUORAPATITE BASED ON CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL DATA.....	97
<b><u>M. Wedel, P. Manuel, A. Markvardsen</u></b> PROŠIRIVANJE MANTID-OVE PODRŠKE ZA KRISTALOGRAFIJU .....	98
<b><u>M. Wedel, P. Manuel, A. Markvardsen</u></b> EXTENDING MANTID'S SUPPORT FOR CRYSTALLOGRAPHY .....	99

**Пленарна предавања**

**Plenary Lectures**

## STRUCTURE SOLUTION AND REFINEMENT OF NANOCRYSTALS USING PRECESSION ELECTRON DIFFRACTION DATA: AN OVERVIEW OF THE LAST ADVANCES.

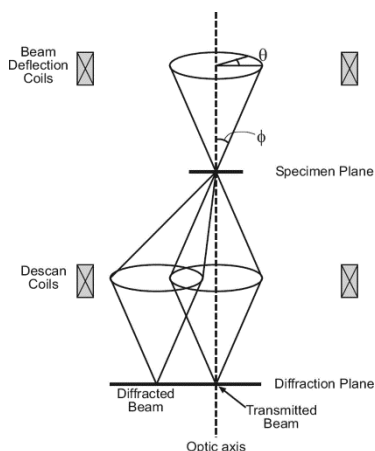
**P. Roussel**

*Catalysis and Solid State Chemistry Unity (UCCS) – UMR CNRS 8181 – National School of Chemistry of Lille, 59652 Villeneuve d'Ascq, France*  
e-mail: pascal.roussel@ensc-lille.fr

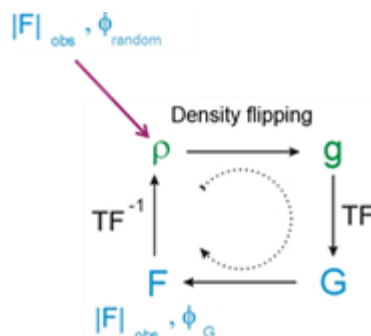
If on one hand, structure refinement from X-ray diffraction data is a well-established method routinely used in many laboratories around the world, on the other hand, structure refinement from electron diffraction data is generally considered as difficult, cumbersome and restricted only to special cases. Last decade of development in the field of electron crystallography has shown, however that it is possible to solve and refine crystal structures from electron diffraction data in a way analogical to the procedures used in X-ray crystallography. Very recent progress in combining structure refinement with calculations using dynamical diffraction theory shows that such refinements have the potential to approach –probably one day, reach – the accuracy and reliability of X-ray structure refinement. The important advantage is that the data collection can be performed on nanocrystals only a few tens of nanometers in size. This talk will describe the entire procedure, from the data collection through data processing to the structure solution and refinement, pointing out the similarities and differences to the process of structure determination from X-ray diffraction data that is familiar to most practicing crystallographers.

From a practical point of view, electron diffraction experiments on nanocrystals are performed in a transmission electron microscope. Traditionally, electron diffraction patterns were collected from oriented crystals. However, this technique is time consuming and it is difficult to collect sufficiently complete data using only oriented patterns. An alternative is to use the method of rotating crystal that is customary in X-ray diffraction experiments. In the field of electron crystallography this method is called *electron diffraction tomography* (EDT [1,2]). A (non-oriented) crystal is tilted around the goniometer axis in small steps (typically 0.5 or 1°, but sometimes much smaller), and a diffraction pattern is recorded after every step on an area detector, typically a CCD camera. The electron microscope thus acts as a single-circle diffractometer with area detector. The intensity of reflections is critically dependent on the exact orientation of the crystal. This makes the interpretation of the intensities difficult. A technique called *precession electron diffraction* (PED, [3]) partly removes this effect.

Once recorded, the data can be processed in a way very similar to the procedures used in X-ray diffractometer software, *i.e.* the frames are analyzed for maxima, which are stored in a “peak table” and subsequently used for finding the unit cell and orientation matrix. This matrix is then used to predict the position of all reflections on the diffraction patterns, and integrate their intensities.



Simplified schematic of precession geometry



Principle of Charge-flipping algorithm

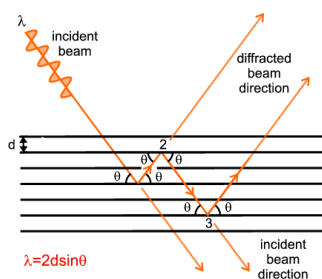
The basic principles of structure solution from electron diffraction data are the same as for X-ray diffraction data. The difference is in the quality of the solution. While X-ray diffraction data often provide complete solutions that can be directly submitted to refinement process, electron diffraction data, being less complete and much noisier (in the sense “deviating from the expected proportionality between intensity and structure factor squared”) often result in partial solutions that require intervention of a crystallographer. However, most often the solutions are sufficiently good to allow finding the correct structure. A particular attention to the Charge Flipping algorithm will be paid, since it is very useful with electron diffraction data.

The structure refinement is the most problematic part of structure analysis from EDT data. The least-squares refinement can be performed against electron diffraction data using the kinematical approximation (*i.e.* using the assumption that the structure factor amplitude is proportional to the square root of the diffracted intensity). However, this approximation is very inaccurate due to the deviations from the kinematical diffraction theory caused by multiple scattering. As a result, the refined structures yield high R-values (R1 typically between 20 and 30%), inaccurate results (deviations from the correct atomic positions typically up to 0.2 Å, but sometimes more), and non-reliable estimates of the uncertainties of the refined parameters. Despite of these problems, kinematical refinement is used with EDT data, because it is easily accessible in several refinement programs, and it provides a quick estimate of the correctness of the determined structure. For many applications, where it is the connectivity that is of interest and not the accurate atomic positions, kinematical refinement provides sufficient information.

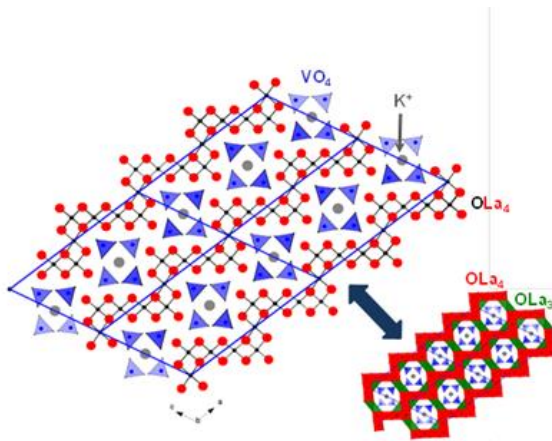
An obvious remedy to the deficiencies of the kinematical refinement is to use the correct dynamical theory to calculate the expected diffracted intensities from a model structure. The underlying theory has been developed long time ago (see e.g. [4] for an overview), but the practical application was hampered by several technical problems. First of all, the dynamical diffraction theory is a many beams theory, and the intensity calculations require exponentiation of a large matrix, and are thus quite time consuming. Another serious problem is that the calculated intensities are very sensitive to the crystal orientation and thickness. Indeed, if the crystal is slightly mosaic, bent, or has irregular shape, the experimental intensities will strongly deviate from the theoretical calculation, which assumes a perfect crystal. A remedy to this problem is to use PED data. As already mentioned, such data are less sensitive to crystal imperfection, crystal orientation

and details of the crystal shape. It is thus possible to calculate PED intensities to a better accuracy [5].

The progress in structure determination from electron diffraction data achieved over the last decade was enormous. A series of recent developments changed this approach from an exotic and specialized topic to a commonly accepted and widely used. The methodological development is by no means finished, but it has reached such a state of maturity that structures can be solved from electron diffraction data by almost anybody with access to a suitable transmission electron microscope and with basic crystallographic education. A review on the last progress in the field will be presented.



Schematic illustration of the multiple diffraction occurring in a crystal



$KLa_5O_5(VO_4)_2$ : example of a structure solved *ab initio* using electron diffraction data and refined using the dynamic theory of diffraction [6]

- [1] U. Kolb, T. Gorelik, C. Kübel, M. T. Otten, D. Hubert, *Ultramicroscopy*, **107** (2007) 507–513.
- [2] D. Zhang, P. Oleynikov, S. Hovmöller, X. Zou, *Z. Kristallogr.*, **225** (2010) 94–102.
- [3] R. Vincent, P. A. Midgley, *Ultramicroscopy*, **53** (1994) 271–282.
- [4] J. Spence, J. M. Zuo, *Electron microdiffraction*. New York: Plenum Press. 1992.
- [5] L. Palatinus, C. Corrêa, G. Steciuk, D. Jacob, P. Roussel et al., *Acta Cryst. B*, **71** (2015) 740–751.
- [6] M. Colmont, L. Palatinus, M. Huvé, H. Kabbour, S. Saitzek, N. Djelal, P. Roussel, *Inorg. Chem.*, **55** (2016) 2252–2260.



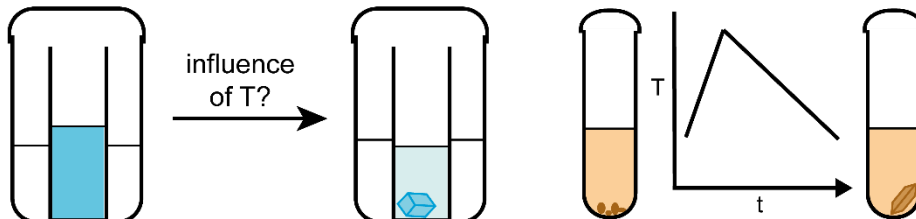
## HOW CAN WE STILL IMPROVE THE GROWTH OF SINGLE CRYSTALS OF SMALL MOLECULES?

**B. Spingler**

*Department of Chemistry, University of Zurich, Switzerland*  
e-mail: spingler@chem.uzh.ch

The growth of single crystals is an absolute requirement for any X-ray structure determination. Interested researchers can find in the literature [1-3] and on the internet suitable informations [4-6]. We have written a tutorial that summarizes our experience gained during more than 15 years mainly in the field of vapour diffusion [7]. These vapour diffusion experiments were always performed at room temperature. Combinations of unusual solvents (like methyl formate) and antisolvents (like cyclopentane) were shown to be very advantageous. In addition, we presented our strategies, how to transform crystalline material into single crystals.

Recently, we started to explore the influence of the temperature upon the single crystal growth by vapour diffusion. Additionally, we have used the machine CrystalBreeder from Technobis to grow high quality single crystals by thermal recrystallization within hours using only a few milligrams of material. This is remarkable because normally thermal recrystallization almost never yields single crystals suitable for X-ray analysis.



- [1] P. G. Jones, *Chem. Brit.*, **17** (1981) 222–225.
- [2] P. van der Sluis, A. M. F. Hezemans, J. Kroon, *J. Appl. Cryst.*, **22** (1989) 340–344.
- [3] J. Hulliger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **33** (1994) 143–162.
- [4] A. J. Blake, "Crystal Growth, Evaluation and Handling", (2010) [www.nottingham.ac.uk/~pczajb2/growcrys.htm](http://www.nottingham.ac.uk/~pczajb2/growcrys.htm).
- [5] P. D. Boyle, "Growing Crystals That Will Make Your Crystallographer Happy", (2013) [http://xray.chem.uwo.ca/crystal\\_growing/GrowXtal.html](http://xray.chem.uwo.ca/crystal_growing/GrowXtal.html).
- [6] M. Lutz, "Tips for Crystal Growing", (2013) <http://www.cryst.chem.uu.nl/lutz/growing/growing.html>.
- [7] B. Spingler, S. Schnidrig, T. Todorova, F. Wild, *CrystEngComm*, **14** (2012) 751–757.

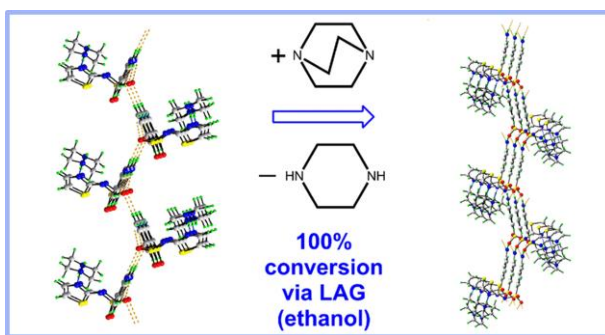
## CATION EXCHANGE MEDIATED BY MECHANICAL GRINDING IN ORGANIC SALTS OF DRUGS

**E. R. T. Tiekink**

*Research Centre for Crystalline Materials, Faculty of Science and Technology, Sunway University, No.5 Jalan Universiti, 47500 Bandar Sunway, Selangor Darul Ehsan, Malaysia*

e-mail: edwardt@sunway.edu.my

Conventional wisdom suggests that once in a crystal, molecules, being surrounded by a tightly knit crystalline manifold, are chemically inert. Of course there are exceptions to this paradigm and these form the focus of this presentation concerning reactions occurring in crystals. The most notable example of solid-state reactivity is the work by Schmidt who exploited favourable dispositions of alkene bonds to synthesise cyclobutane derivatives in crystals via the [2+2] cycloaddition reaction mediated by UV radiation – the first results in this field heralded the burgeoning field of *Crystal Engineering*. Subsequently, these endeavours have been greatly expanded to many and various organic and metalorganic systems. After a brief overview of these reactions, attention will be directed towards mechanochemistry, dry grinding or liquid-assisted grinding (LAG). Mechanical grinding has proven to be a most convenient method of preparing multi-component crystals, often termed co-crystals. Such synthesis, sometimes termed non-covalent derivatisation, has enormous repercussions for the pharmaceutical industry when the co-crystal cofomers are active pharmaceutical agents and generally regarded as safe molecules. The consequences of such chemistry relate to the fundamental issues associated with polymorphism and improving drug efficacy.



As an extension of discussions in mechanochemistry, an overview will be given of experiments where multi-component crystals may be ground with other cofomers resulting in new multi-component crystals. The specific example, as illustrated in the cartoon above, involves the replacement of a piperidinium cation within its 1:1 salt with the anion derived from the anti-microbial drug sulfathiazole, by a DABCO molecule which is protonated during the replacement reaction. The pivotal role of hydrogen bonding in this process will be highlighted.

## GHOSTS IN CRYSTAL STRUCTURES

**H. Borrmann**

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

There is general agreement about strong correspondence of structure and properties for any kind of compound or material. However, a typical crystal structure describes an idealized or averaged structure while properties may strongly depend on peculiarities of the actual real structure. For  $\text{YbAlB}_4$  and  $\text{TmAlB}_4$  observed magnetic properties could not be explained on the basis of the known crystal structures. A very detailed structure analysis revealed additional features in Fourier difference maps which often would be considered as noise. However, these features could be successfully refined as an additional structural motif as it is realized in another polymorph of this type of compounds [1,2]. A similar approach helped to understand puzzling observations for the heavy fermion superconductors  $\text{CeCoIn}_5$  and  $\text{CeIrIn}_5$  [3]. Again, small contributions from another modification are very important though difficult to detect. The simple intermetallic compound  $\text{Al}_2\text{Ru}$  is a typical representative of unconventional semiconductors but also represents a parent structure of binary Nowotny chimney ladder phases. Due to a number of reasons reconstruction of charge densities from diffraction data turned out even more demanding than was already expected. A 0.3 % contribution from a different stacking sequence had to be included although not truly significant in density features.

We have started to investigate such 'ghost features' in a more systematic way and already detected additional examples even for most simple structures. Of course, we have to evaluate at which level ghosts are just ghosts, but also we need to consider at which level an interpretation in terms of polytypism is more adequate. It is important to note that for all systems considered here, overall chemical composition is not changed. Should we coin a new definition of purity?

- [1] K. Yubuta, T. Mori, S. Okada, Y. Prots, H. Borrmann, Y. Grin, T. Shishido, *Philosophical Magazine*, **93** (2013) 1054–1064.
- [2] K. Yubuta, T. Mori, A. Leithe-Jasper, H. Borrmann, Y. Grin, S. Okada, T. Shishido, *J. Solid State Chem.*, **219** (2014) 274–279.
- [3] S. Wirth, Y. Prots, M. Wedel, S. Ernst, S. Kirchner, Z. Fisk, J.D. Thompson, F. Steglich, Y. Grin, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **83** (2014) 1–8.

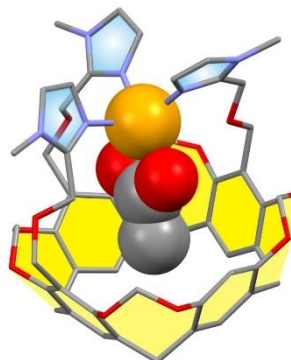
## SINGLE CRYSTAL X-RAY CRYSTALLOGRAPHY IN THE STUDY OF BIOMIMETIC RESORCINARENE-BASED SUPRAMOLECULAR COMPLEXES

**A. Višnjevac<sup>1</sup>, J. Gout<sup>2</sup>, O. Bistri-Aslanoff<sup>2</sup>, O. Reinaud<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institut "Ruđer Bošković", Bijenička cesta 54, HR-10000 Zagreb, Croatia; <sup>2</sup>Université Paris Descartes, 45, rue des Saints Pères, 75006 Paris, France

e-mail: aleksandar.visnjevac@irb.hr

The synthesis, structural characterization, and chemical activity studies of Zn(II), Cu(I) and Cu(II) "bowl complexes", based on the resorcin[4]arene scaffold with three imidazole-containing coordinating arms grafted at the large rim, will be presented. These complexes are biomimetic models of a ubiquitous mononuclear metalloenzyme active site where the cofacial triade of amino-acid residues holds the metal ion. The trisimidazole ligand RIm3 was prepared starting from resorcinol and hexanal [1]. The complexes of Zn(II), Cu(I) [2] and Cu(II) were prepared by simple reactions of RIm3 with stoichiometric amounts of corresponding metal salts. Spectroscopic studies and X-ray single crystal analysis [in case of the Cu(II) acetato complex] revealed a 5-coordinate environment for the Zn(II) and Cu(II) centres provided by three imidazole arms, and two extra donors, one embedded inside the resorcinarene cavity, the other in exo position. These two labile sites are occupied by solvent molecules or residual water, and are readily displaced by carboxylate donors, the position of which (endo or exo) is under tight control of the bowl-cavity. The reaction of RIm3 ligand with Zn(II) or Cu(II) acetates led to the formation of the acetatocomplexes with the acetate anion irreversibly embedded inside the cavity. Cu(II) acetate complex was characterized by the X-ray single crystal analysis [3]. Its molecular structure features a rigidified resorcinarene bowl, which reveals an approximate, non-crystallographic,  $4mm$  point symmetry, and can easily host small guest molecules. Three methylimidazole-containing coordination arms at the large rim coordinate the Cu(II) ion. Its coordination sphere is completed by two O atoms from the intra-cavity bound acetate (in a bidentate fashion). The electron donors form a distorted square pyramid, where one of the nitrogens occupies the apical position. The acetate intracavity coordination is supported by an extensive network of intramolecular C-H $\cdots$ O and C-H $\cdots$  $\pi$  interactions. Complex crystallizes in  $P2_1/c$  space group;  $a = 32.3310$  (4) Å,  $b = 11.5490$  (1) Å,  $c = 21.6020$  (2) Å,  $\beta = 102.281$  (3)°.



- [1] A. Višnjevac, J. Gout, N. Ingert, O. Bistri, O. Reinaud, *Org. Lett.*, **12** (2010) 2044–2047.  
 [2] J. Gout, A. Višnjevac, S. Rat, O. Bistri, N. Le Poul, Y. Le Mest, O. Reinaud, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2013) 5171–5180.  
 [3] J. Gout, A. Višnjevac, S. Rat, A. Parrot, A. Hessani, O. Bistri, N. Le Poul, Y. Le Mest, O. Reinaud, *Inorg. Chem.*, **53** (2014) 6224–623.

**Усмена саопштења**

**Oral Presentation**

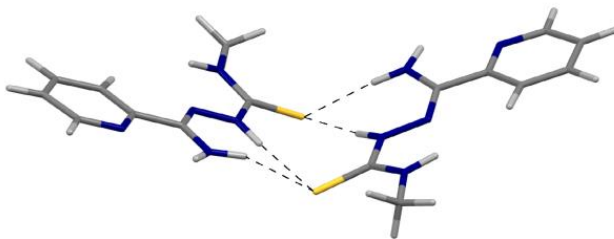
## СТРУКТУРНА И ЕЛЕКТРОНСКА СВОЈСТВА 4-МЕТИЛТИОСЕМИКАРБАЗОНА 2-ПИРИДИНФОРМАМИДА

Б. М. Француски<sup>1</sup>, С. Б. Новаковић<sup>1</sup>, Г. А. Богдановић<sup>1</sup>, Ђ. Д. Француски<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт за нуклеарне науке "Винча", Универзитет у Београду, П. Фах 522, Београд, Србија; <sup>2</sup>Институт за молекуларну генетику и генетичко инжењерство, Универзитет у Београду, Војводе Ситеје 444а, Београд, Србија.  
e-mail: snovak@vin.bg.ac.rs

4-метилтиосемикарбазон 2-пиридинформамида [1] кристалише са четири кристалографски независна молекула у асиметричној јединици. Главна разлика између независних молекула лежи у различитој ротацији пиридинског прстена у односу на алифатични фрагмент молекула. У кристалном паковању, четири независна молекула формирају димере повезане N–H...S интеракцијама. Ови димери представљају главни структурни мотив и једини тип N–H...S димера који је заједнички за сва четири молекула. Структурне разлике између независних молекула такође су испитиване на електронском нивоу, на основу података рендгенске дифракције високе резолуције.

Кристалографски подаци: C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>S;  $M_r = 209,29$ ;  $T = 100,0(1)$  K;  $\sin \theta/\lambda = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ ; моноклинични кристални систем;  $P2_1/c$ ;  $a = 11,0556(9)$ ,  $b = 32,2284(9)$ ,  $c = 11,4416(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97,199(1)^\circ$ ;  $V = 4044,6(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ . Кристална структура је решена применом програма SHELXS и утачњена применом програма SHELXL [2]:  $R_1 = 0,0422$ ,  $wR_2 = 0,0708$ ,  $S = 1,008$  за 681 параметара и 21383 независних рефлексија са  $I > 2\sigma(I)$ . Електронска структура је одређена применом Хансен-Копенсовог мултипол-модела садржаног програмом XD [3]:  $R_1 = 0,0244$ ,  $wR_2 = 0,0270$ ,  $S = 0,763$  за 1312 параметара и 17975 независних рефлексија са  $I > 3\sigma(I)$ .



- [1] D. X. West, J. K. Swearingen, J. Valdes-Martinez, S. Hernandez-Ortega, A. K. El-Sawaf, F. van Meurs, A. Castineiras, I. Garcia, E. Bermejo, *Polyhedron*, **18** (1999) 2919–2929.  
[2] M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **C71** (2015) 3–8.  
[3] (a) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr.*, **A34** (1978) 909–921; (b) A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, XD2006: A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors, 2006.

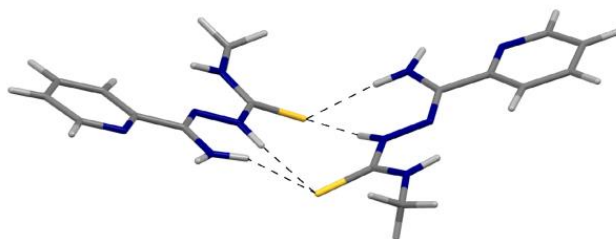
## STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF 2-PYRIDINEFORMAMIDE 4-METHYLTHIOSEMICARBAZONE

B. M. Francuski<sup>1</sup>, S. B. Novaković<sup>1</sup>, G. A. Bogdanović<sup>1</sup>, Đ. D. Francuski<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia, <sup>2</sup>Institute of Molecular Genetics and Genetic Engineering, University of Belgrade, Vojvode Stepe 444a, 11010 Belgrade, Serbia  
e-mail: snovak@vin.bg.ac.rs

2-pyridineformamide 4-methylthiosemicarbazone [1] crystallizes with four crystallographically independent molecules in the asymmetric unit. The main difference between the independent molecules lies in the different rotation of the pyridine ring with respect to the aliphatic moiety. In the crystal packing the four independent molecules form dimers bonded by two sets of N–H...S interactions. This is the main structural motif and the only type of N–H...S bonded dimers which is common for all four molecules. The structural differences between the independent molecules are also examined on the electronic level on the basis of high resolution X-ray diffraction data.

Crystallographic data: C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>S;  $M_r = 209.29$ ;  $T = 100.0(1)$  K;  $\sin \theta/\lambda = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$ ; monoclinic; space group  $P2_1/c$ ;  $a = 11.0556(9)$ ,  $b = 32.2284(9)$ ,  $c = 11.4416(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 97.199(1)^\circ$ ;  $V = 4044.6(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 16$ . Crystal structure was solved by direct methods using SHELXS and refined using SHELXL program [2]:  $R_1 = 0.0422$ ,  $wR_2 = 0.0708$ ,  $S = 1.008$  for 681 parameters and 21383 independent reflections with  $I > 2\sigma(I)$ . Electronic properties were determined by Hansen-Coppens multipole model implemented in program XD [3]:  $R_1 = 0.0244$ ,  $wR_2 = 0.0270$ ,  $S = 0.763$  for 1312 parameters and 17975 independent reflections with  $I > 3\sigma(I)$ .



- [1] D. X. West, J. K. Swearingen, J. Valdes-Martinez, S. Hernandez-Ortega, A. K. El-Sawaf, F. van Meurs, A. Castineiras, I. Garcia, E. Bermejo, *Polyhedron*, **18** (1999) 2919–2929.
- [2] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.*, **C71** (2015) 3–8.
- [3] (a) N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr.*, **A34** (1978) 909–921; (b) A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanzsky, XD2006: A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors, 2006.

## SINTEZE I STRUKTURE KOMPLEKSA Cu(II) SA BIS(S-METILIZOTIOSEMIKARBAZONOM) 2,6-DIACETILPIRIDINA

**M. V. Rodić, V. M. Leovac, Lj. S. Vojinović-Ješić**

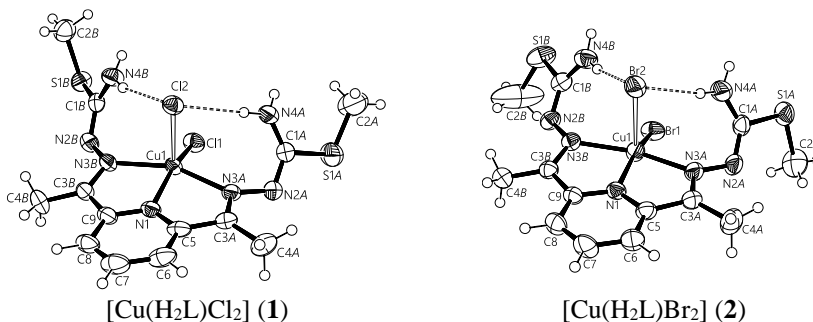
*Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg D. Obradovića 3, 21000  
Novi Sad*

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

Reakcijom bis(*S*-metilizotiosemikarbazona) 2,6-diacetilpiridina(H<sub>2</sub>L) sa CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O i CuBr<sub>2</sub>, u acetonitrilnim rastvorima, dobijeni su kompleksi [Cu(H<sub>2</sub>L)Cl<sub>2</sub>] (**1**) i [Cu(H<sub>2</sub>L)Br<sub>2</sub>] (**2**), respektivno.

Asimetrične jedinice kompleksa **1** i **2** sadrže po dva kristalografski nezavisna molekula [Cu(H<sub>2</sub>L)X<sub>2</sub>] koji se po strukturnim parametrima delimično razlikuju. Interesantno je da su u slučaju kompleksa **2**, dva molekula iz asimetrične jedinice približno povezana nekristalografskom osom simetrije drugog reda. U oba kompleksa se centralni atom bakra nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju koje čine tridentatno koordinovani H<sub>2</sub>L i dva halogenidna jona. Treba reći da je kvadratna piramida znatno aksijalno izdužena pa se koordinaciono okruženje bakra može opisati kao 4+1, pogotovo u slučaju kompleksa **2**. Piridinski atom azota N1 gradi najkraće metal–ligand veze u svimmolekulima (1,912(4)–1,927(2) Å).

Koordinovani H<sub>2</sub>L egzistira u amino-formi, koja je karakteristična za nekoordinovane izotiosemikarbazidne ligande. O tome svedoče i dužine C3–N3 i C1–N2 veza koje odgovaraju lokalizovanim dvostrukim C–N vezama, dok dužine C1–N4 i N2–N3 veza odgovaraju dužinama jednostrukih veza između *sp*<sup>2</sup> hibridizovanih atoma ugljenika i azota.



Odabrani kristalografski podaci i parametri utaćnjavanja:

**1:** C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, *P*<sub>2</sub>/n, *a* = 9,4055(2), *b* = 20,0287(3), *c* = 20,8309(3) Å, β = 97,8930(10)°, *V* = 3886,95(12) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *R* = 4,75 %, *S* = 1.121, za 502 parametara i 9514 refleksija.

**2:** C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>CuN<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, *C*2/*c*, *a* = 23,0608(11), *b* = 20,4796(6), *c* = 19,0678(7) Å, β = 114,115(5)°, *V* = 8219,3(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 16, *R* = 4,37 %, *S* = 1,082, za 456 parametara i 14533 refleksija. Struktura je utaćnjavana kao pseudo-meroedralni blizanac, zakon bližnjenja: 101/0 $\bar{1}$ 0/00 $\bar{1}$ , udeo sekundarne komponente: 0,1506(6).



## SYNTHESES AND STRUCTURES OF Cu(II) COMPLEXES WITH 2,6-DIACETILPYRIDINE BIS(S-METHYLISOTHIOSEMICARBAZONE)

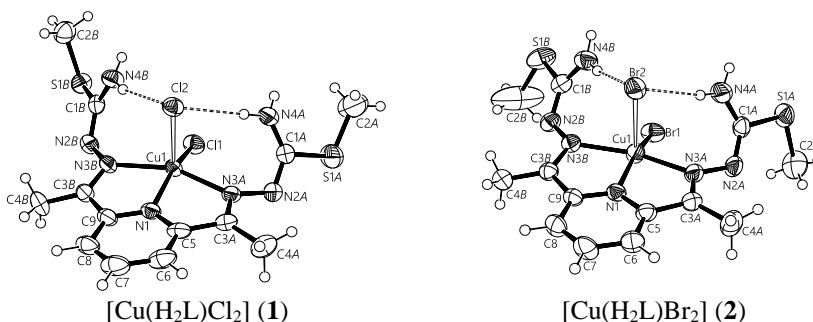
**Marko V. Rodić, Vukadin M. Leovac, Ljiljana S. Vojinović-Ješić**

*Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija*  
e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs

The reaction of acetonitrile solutions of 2,6-diacetylpyridine bis(*S*-methylisothiosemicarbazone) (H<sub>2</sub>L) with CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and CuBr<sub>2</sub> yielded the complexes [Cu(H<sub>2</sub>L)Cl<sub>2</sub>] (**1**) and [Cu(H<sub>2</sub>L)Br<sub>2</sub>] (**2**), respectively.

Asymmetric units of the complexes **1** and **2** contain two crystallographically independent molecules, which show some distinct structural features. It is interesting to note that in case of **2**, the two independent molecules are approximately related by non-crystallographic two-fold rotation axis. In both complexes the central copper atom is situated in a deformed square pyramidal environment, composed of tridentately coordinated H<sub>2</sub>L and two halide ions. The coordination polyhedrons are significantly elongated, so that environments around copper can be described as 4+1 coordination, especially in the case of **2**. Pyridine nitrogen atom N1 forms the shortest metal–ligand bonds in all molecules (1.912(4)–1.927(2) Å).

The coordinated H<sub>2</sub>L exists in amino-form, which is characteristic for uncoordinated isothiosemicarbazones. This form of the ligand is supported by lengths of C3–N3 and C1–N2 bonds which correspond to localized double bonds, while lengths of C1–N4 and N2–N3 bonds match those classified as single between *sp*<sup>2</sup> hybridized C and N atoms.



Selected crystallographic data and refinement details:

**1:** C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>CuN<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, *P*2<sub>1</sub>/*n*, *a* = 9.4055(2), *b* = 20.0287(3), *c* = 20.8309(3) Å, *β* = 97.8930(10)°, *V* = 3886.95(12) Å<sup>3</sup>, *Z* = 8, *R* = 4,75 %, *S* = 1.121, for 502 parameters and 9514 reflections.

**2:** C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>CuN<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, *C*2/*c*, *a* = 23.0608(11), *b* = 20.4796(6), *c* = 19.0678(7) Å, *β* = 114.115(5)°, *V* = 8219.3(6) Å<sup>3</sup>, *Z* = 16, *R* = 4,37 %, *S* = 1.082, for 456 parameters and 14533 reflections. Refined as pseudo-merohedral twin, twin law: 101/0 $\bar{1}$ 0/00 $\bar{1}$ , minor domain fraction: 0.1506(6).

## PROUČAVANJE MAGNETSKIH SVOJSTAVA KVATERNARNIH TELURATA PEROVSKITNE KRISTALNE STRUKTURE SINTETIZIRANIH MODIFICIRANOM SOL-GEL METODOM

**I. Djerdj<sup>1</sup>, B. Marković<sup>1</sup>, J. Popović<sup>2</sup>, T. Weller<sup>3</sup>, Z. Jagličić<sup>4,5</sup>, Ž. Skoko<sup>6</sup>, D. Pajić<sup>6</sup>,  
C. Suchomski<sup>3</sup>, P. Voepel<sup>3</sup>, R. Marschall<sup>3</sup>, B. M. Smarsly<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry, J. J. Strossmayer University of Osijek, Ulica cara Hadrijana 8/a, HR-31000 Osijek, Croatia; <sup>2</sup>Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia; <sup>3</sup>Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen, Germany; <sup>4</sup>Institute of Mathematics, Physics and Mechanics, Jadranska 19, 1000 Ljubljana, Slovenia; <sup>5</sup>Faculty of Civil and Geodetic Engineering, University of Ljubljana, Jamova 2, 1000 Ljubljana, Slovenia; <sup>6</sup>Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb, Bijenička 32, 10000 Zagreb, Croatia  
e-mail: igor.djerdj@kemija.unios.hr

Visoko kristalinični  $\text{SrFe}_{2/3}\text{Te}_{1/3}\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$  i  $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$  sintetizirani su pomoću posebno razvijene vodene sol-gel metode koja je znatno vremenski kraća u usporedbi s poznatom metodom sinteze ovih materijala reakcijom u čvrstom stanju te rezultira visokim prinosom do 75%. Ovi materijali su ispitivani pomoću rendgenske difrakcije na prahu (XRPD), pretražne i transmisijske elektronske mikroskopije, Ramanske spektroskopije, te su učinjena dielektrična i magnetska mjerenja. Na sobnoj temperaturi, kristalna struktura  $\text{SrFe}_{2/3}\text{Te}_{1/3}\text{O}_3$  je kubična, identificirana prostorna grupa je  $Pm-3m$ ,  $a=3.9373(2)$  Å, dok  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$  kristalizira u heksagonalnom kristalnom sustavu u prostornoj grupi  $P6_3/mmc$ ,  $a = 5.7691(4)$  Å i  $c = 14.208(1)$  Å. Treći proučavani perovskit  $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$  kristalizira u trigonskoj  $R-3m$  prostornoj grupi s  $a = 5.7974(4)$  Å i  $c = 28.599(2)$  Å. Na temelju rezultata strukturne karakterizacije, sintetizirani perovskitni kristali su gotovo u nanometarskom režimu, s veličinama kristalnih zrna u rasponu od 45 do 164 nm, koji izgrađuju veće mikrometarske čestice facetirane heksagonske morfologije. Magnetska mjerenja pokazuju uspostavu ferimagnetskog uređenja na relativno visokoj temperaturi od 667 K za  $\text{SrFe}_{2/3}\text{Te}_{1/3}\text{O}_3$ , dok  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$  i  $\text{Ba}_2\text{NiTeO}_6$  pokazuju antiferomagnetsko uređenje ispod 80 i 8.6 K, respektivno. Izmjerene vrijednosti dielektrične konstante na sobnoj temperaturi su u rasponu između 15 i 77.

[1] I. Djerdj *et al.*, *Cryst. Growth Des.* (2016) DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01558.

## AQUEOUS SOL-GEL ROUTE TOWARD SELECTED QUATERNARY METAL OXIDES WITH SINGLE AND DOUBLE PEROVSKITE-TYPE STRUCTURE CONTAINING TELLURIUM

**I. Djerdj<sup>1</sup>, B. Marković<sup>1</sup>, J. Popović<sup>2</sup>, T. Weller<sup>3</sup>, Z. Jagličić<sup>4,5</sup>, Ž. Skoko<sup>6</sup>, D. Pajić<sup>6</sup>, C. Suchomski<sup>3</sup>, P. Voepel<sup>3</sup>, R. Marschall<sup>3</sup>, B. M. Smarsly<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry, J. J. Strossmayer University of Osijek, Ulica cara Hadrijana 8/a, HR-31000 Osijek, Croatia; <sup>2</sup>Ruđer Bošković Institute, Bijenička 54, 10000 Zagreb, Croatia; <sup>3</sup>Institute of Physical Chemistry, Justus-Liebig-University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Giessen, Germany; <sup>4</sup>Institute of Mathematics, Physics and Mechanics, Jadranska 19, 1000 Ljubljana, Slovenia; <sup>5</sup>Faculty of Civil and Geodetic Engineering, University of Ljubljana, Jamova 2, 1000 Ljubljana, Slovenia; <sup>6</sup>Department of Physics, Faculty of Science, University of Zagreb, Bijenička 32, 10000 Zagreb, Croatia

e-mail: igor.djerdj@kemija.unios.hr

Highly crystalline SrFe<sub>2/3</sub>Te<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>, Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>TeO<sub>9</sub> and Ba<sub>2</sub>NiTeO<sub>6</sub> have been synthesized by using a specially developed sol-gel route methodology, reducing the time needed using solid-state routes and resulting in high reaction yield up to 75 %. These materials have been studied by X-ray powder diffraction (XRPD), scanning and transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, dielectric and magnetic measurements. At room temperature, the crystal structure of SrFe<sub>2/3</sub>Te<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub> is cubic, space group *Pm-3m*, with  $a = 3.9373(2)$  Å, whereas Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>TeO<sub>9</sub> crystallizes in the hexagonal crystal system, space group *P6<sub>3</sub>/mmc*,  $a = 5.7691(4)$  Å and  $c = 14.208(1)$  Å. The third studied perovskite Ba<sub>2</sub>NiTeO<sub>6</sub> crystallizes in trigonal *R-3m* space group with  $a = 5.7974(4)$  Å and  $c = 28.599(2)$  Å. Based on structural characterization results, the obtained single and double perovskite crystallites are nearly in nanometer regime, ranging from 45 to 164 nm, building micrometer sized particles with visible well-faceted hexagonal morphology. Magnetic measurements show the onset of ferrimagnetic ordering at relatively high temperature of 667 K for the SrFe<sub>2/3</sub>Te<sub>1/3</sub>O<sub>3</sub>, whereas Ba<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>TeO<sub>9</sub> and Ba<sub>2</sub>NiTeO<sub>6</sub> show antiferromagnetic ordering below 80 and 8.6 K, respectively. The measured room temperature dielectric constants are in the range between 15 and 77. [1]

[1] I. Djerdj *et al.*, *Cryst. Growth Des.* (2016) DOI: 10.1021/acs.cgd.5b01558.

## УТИЦАЈ ПРЕДИСТОРИЈЕ РАСТВОРА НА РАСТ КРИСТАЛА НАТРИЈУМ ХЛОРАТА

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

Универзитет у Београду - Физички факултет, Свуденски бр 12, 11000 Београд, Србија

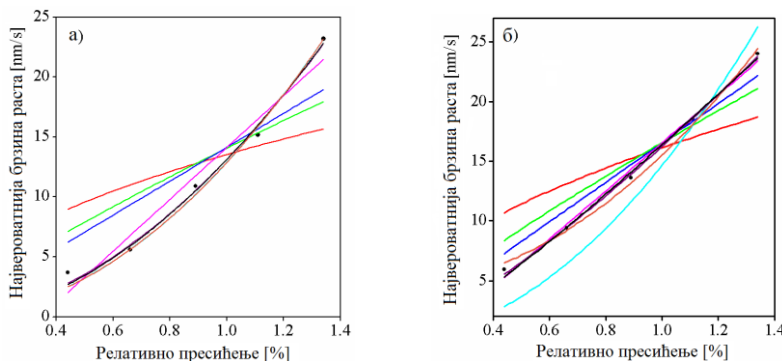
e-mail: biljana.radisa@ff.bg.ac.rs

Зависност брзине раста кристала  $R$  од релативног пресићења раствора  $\sigma$  и механизма раста, описује се различитим теоријским и емпиријским једначинама [1] приказаним у табели која следи.

Табела. Зависност брзине раста кристала од релативног пресићења раствора

1	$R = hA C \sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^*/kT)$	5	$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_c}$
2	$R = hB \sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^*/3kT)$	6	$R = K \sigma^n$
3	$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_c} \tanh\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)$	7	$\frac{\sigma^2}{R} = \frac{19\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{mh\Omega N_0 \beta_l^*} + \frac{2L\sigma}{mh\Omega N_0 \beta_l^*}$
4	$R = C^* \sigma$	8	$R = a + b\sigma$

У циљу проучавања механизма раста кристала натријум хлората урађена су два типа експеримената у опсегу пресићења 0.44-1.32%. У оба типа експеримената температура засићења је износила  $T_S=31^\circ\text{C}$ , а температуре раста су мењане у корацима од  $0.5^\circ\text{C}$ , на два начина: од  $28-30^\circ\text{C}$  и у обрнутом смеру. Квалитет фита зависности  $R(\sigma)$  процењен је  $\chi^2$ -тестом. Показано је да најмањи  $\chi^2$  даје једначина (6) и да вредност  $n$  зависи од историје раста [2] (смера промене  $\sigma$ ). При смањењу пресићења  $n$  је 1.89, а при повећању 1.37. Зависност брзине раста {100} пљосни кристала натријум хлората од пресићења, приказана је на слици 1.



Слика 1. Зависност брзине раста {100} пљосни кристала натријум хлората од пресићења, у случају када пресићење: а) опада, б) расте.

[1] P. Bennema, *Phys. Status Solidi*, **17** (1966) 563.

[2] P. Pantarakis, A. E. Flood, *Cryst. Growth Des.*, **5** (2005) 365.

## THE EFFECT OF SOLUTION HISTORY ON SODIUM CHLORIDE CRYSTALS GROWTH RATE

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

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

Dependence of crystal growth rate on supersaturation according to different growth mechanisms is described by many theoretical and empirical equations [1] presented in following Table.

Table. Dependence of crystal growth rate on supersaturation

1	$R = hA C \sigma^{1/2} \exp(-\Delta G_p^*/kT)$	5	$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_c}$
2	$R = hB \sigma^{5/6} \exp(-\Delta G_p^*/3kT)$	6	$R = K \sigma^n$
3	$R = C^* \frac{\sigma^2}{\sigma_c} \tanh\left(\frac{\sigma_c}{\sigma}\right)$	7	$\frac{\sigma^2}{R} = \frac{19\gamma\Omega}{kT} \frac{1}{mh\Omega N_0 \beta_l^*} + \frac{2L\sigma}{mh\Omega N_0 \beta_l^*}$
4	$R = C^* \sigma$	8	$R = a + b\sigma$

In order to investigate  $(R, \sigma)$  dependence, two types of experiment were performed for supersaturation, in range of 0.44-1.32%. In both types of experiments the saturation temperature,  $T_s$ , was 31°C and the growth temperature  $T$  was changed in steps of 0.5°C, from 28-30 °C and reverse. The goodness of this dependence fit is described by  $\chi^2$ -test. Our results show that  $\chi^2$  takes the smallest value for equation (6) and that parameter  $n$  differs depending on growth rate history [2]. The value of  $n$  for equation (6) in experiments when supersaturation decreases is 1.89, and when supersaturation increases is 1.37. Dependence of {100} face growth rate vs. supersaturation is shown in Fig.1.

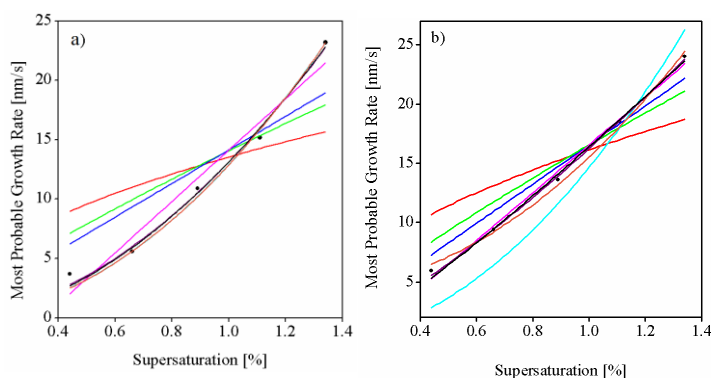


Fig. 1. Dependence of {100} face growth rate vs. supersaturation when supersaturation: a) decreases, and b) increases

[1] P. Bennema, *Phys. Status Solidi*, **17** (1966) 563.

[2] P. Pantarakis, A. E. Flood, *Cryst. Growth Des.*, **5** (2005) 365.

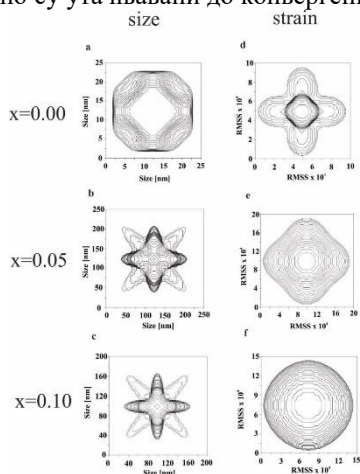
## АНИЗОТРОПНО ШИРЕЊЕ РЕНДГЕНСКИХ ДИФРАКЦИОНИХ МАКСИМУМА МЕШАВИНЕ НАНОШТАПИЋА И НАНОСФЕРА САСТАВА $\text{Fe}_{3-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ ( $x=0,00; 0,05; 0,10$ )

**А. Кременовић<sup>1</sup>, М. Б. Павловић<sup>2</sup>, Б. Антић<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Булина 7, 11000 Београд, Србија; <sup>2</sup>Висока железничка школа струковних студија, Здравка Челара 14, 11000 Београд, Србија; <sup>3</sup>ИНН Винча, Универзитет у Београду, ПП 522, 11001 Београд, Србија;

e-mail: aleksandar.kremenovic@rgf.bg.ac.rs

Прикупљени рендгенски дифракциони подаци коришћени су за утачњавање структурних и микроструктурних параметара (величина кристалита и микронапрезања) изабраних узорака који се састоје из мешавине наноштапића и наносфера састава  $\text{Fe}_{3-x}\text{Y}_x\text{O}_4$  ( $x=0,00; 0,05; 0,10$ ). Коришћен је компјутерски програма Fullprof [1] који омогућава симултано утачњавање структурних и микроструктурних параметара. Параметри величине кристалита  $K_{00}$ ,  $K_{41}$ ,  $K_{61}$ ,  $K_{81}$ , као и параметри напрезања  $S_{400}$ ,  $S_{200}$ ,  $L_\sigma$  симултано су утачњавани до конвергенције.



Слика 1a-f. Пројекција тела које представља ширење дифракционих линја под дејством средње вредности димензије кристалита и средње вредности средњег квадратног напрезања у равни (001) за  $\text{Fe}_{3-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ : а и d за  $x=0,00$ , b и e за  $x=0,05$ , c и f за  $x=0,10$ .

Резултати показују да додаток  $\text{Y}^{3+}$  узрокује повећање средње вредности средњег квадратног напрезања и средње вредности димензије кристалита у свим правцима. Највећа димензија кристалита (усредњене вредности) је дуж [110] за све саставе. Са повећањем садржаја  $\text{Y}^{3+}$  кристалити су 2-3 пута дужи у правцу [110] него у правцима [100] и [111]. За  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  највеће напрезање је дуж правца [100] а најмање дуж правца [111]. Са повећањем садржаја  $\text{Y}^{3+}$  смањује се разлика напрезања дуж различитих правца и постаје безначајна за  $\text{Fe}_{2,90}\text{Y}_{0,10}\text{O}_4$ .

[1] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, **192** (1993) 55–69.

## ANISOTROPIC BROADENING OF X-RAY DIFFRACTION MAXIMA FOR $\text{Fe}_{3-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ ( $x=0.00, 0.05, 0.10$ ) NANORODS AND NANOSPHERES MIXTURE

**A. Kremenović<sup>1</sup>, M. B. Pavlović<sup>2</sup>, B. Antić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Dušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; <sup>2</sup>Railway College of Applied Sciences in Belgrade, Zdravka Čelara 14, 11000 Belgrade, Serbia; <sup>3</sup>The “Vinča” Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, POB 522, 11001 Belgrade, Serbia

e-mail: aleksandar.kremenovic@rgf.bg.ac.rs

The collected XRPD data were used to refine structural and microstructural parameters (crystallite size and microstrain) of selected samples composed from  $\text{Fe}_{3-x}\text{Y}_x\text{O}_4$  ( $x=0.00, 0.05, 0.10$ ) nanorods and nanospheres mixture. The refinement was performed with the program Fullprof [1], which enables to refine simultaneously both, the structural and microstructural parameters. Size parameters  $K_{000}$ ,  $K_{41}$ ,  $K_{61}$ ,  $K_{81}$ , as well as strain parameters  $S_{400}$ ,  $S_{200}$ ,  $L_\sigma$  were refined simultaneously till convergence was reached.

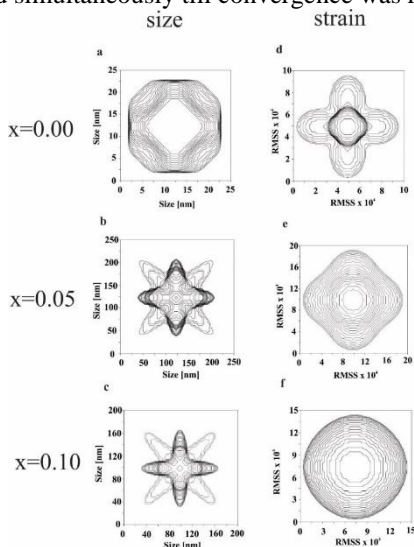


Fig. 1a-f. Projection of bodies that represent diffraction line broadening due to average apparent crystallite size and average apparent root mean square strain in the (001) plane for  $\text{Fe}_{3-x}\text{Y}_x\text{O}_4$ : a and d for  $x=0.00$ , b and e for  $x=0.05$ , c and f for  $x=0.10$ .

Results show that addition of  $\text{Y}^{3+}$  provokes increase of apparent mixing strain and crystallite size values in all directions. Largest average apparent crystallite size is down [110] for all compositions. With  $\text{Y}^{3+}$  concentration increase average apparent crystallite size down [110] is 2-3 times larger than down [100] and [111] directions. For  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  largest average mixing strain is down [100] direction and lowest down [111] direction. With  $\text{Y}^{3+}$  concentration increase difference in average mixing strain down different directions decreases and is negligible for  $\text{Fe}_{2.90}\text{Y}_{0.10}\text{O}_4$ .

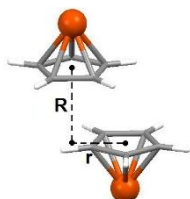
[1] J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B*, **192** (1993) 55–69.

## ПАРАЛЕЛНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ КООРДИНОВАНИХ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛНИХ АНЈОНА

**Д. П. Маленов, А. Ј. Аладић, В. Б. Медаковић, С. Д. Зарић**

*Хемијски факултет Универзитета у Београду, Студентски брџ 12-16, Београд, Србија*

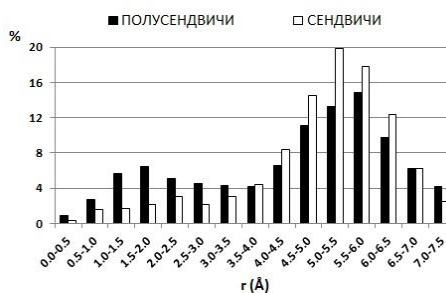
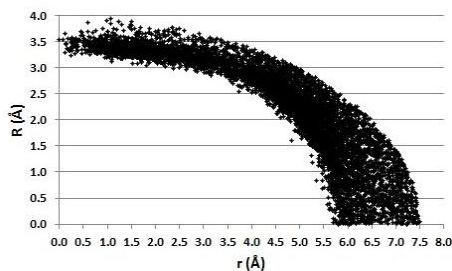
e-mail: malenov@chem.bg.ac.rs



Паралелне интеракције ароматичних прстенова су веома важне интеракције за различите молекуларне системе [1]. Ове интеракције се могу поделити на добро познате стекинг интеракције, које карактеришу мала хоризонтална померања [2], и интеракције на великим хоризонталним померањима, на чијем се испитивању интензивно ради последњих година [3, 4].

Кристалне структуре из Кембричке базе структурних података претраживане су ради проналажења паралелних интеракција између  $\eta^5$ -координованих циклопентадиенилних аниона. Утврђено је да два прстена интерагују уколико њихови центри улазе у област елипсоида описаног нормалним растојањем  $R$  од  $4,0 \text{ \AA}$  и хоризонталним померањем  $r$  од  $7,5 \text{ \AA}$ .

Пронађено је да се 71% интеракција формира на великим хоризонталним померањима ( $r > 4,0 \text{ \AA}$ ), што је више него за паралелне интеракције координованих молекула бензена (57%) [4]. Међутим, запажена је квалитативно слична расподела као код паралелних интеракција координованих молекула бензена, те су паралелне интеракције на великим хоризонталним померањима заступљеније код сендвич-једињења (81%) него код полусендвич-једињења (66%). Ове расподеле зависе од броја и природе преосталих лиганата, грађења супрамолекуларних структура и енергија интеракција.



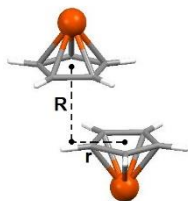
- [1] L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011) 4808–4842.  
 [2] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **111**, (2007) 3446–3457.  
 [3] D. B. Ninković, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **12** (2011) 3511–3514.  
 [4] D. P. Malenov, J. Lj. Dragelj, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.*, in press



## PARALLEL INTERACTIONS OF COORDINATING CYCLOPENTADIENYL ANIONS

**D. P. Malenov, A. J. Aladić, V. B. Medaković, S. D. Zarić**

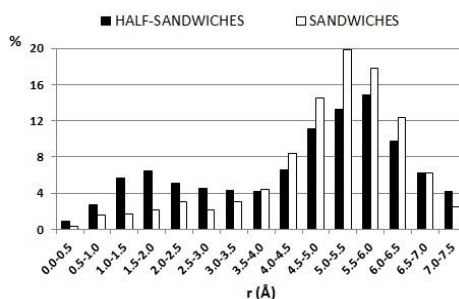
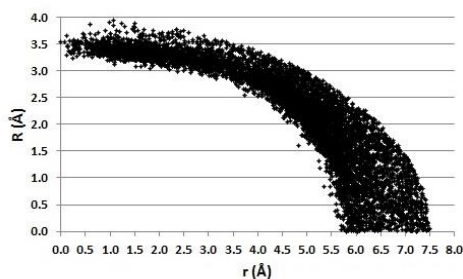
Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia  
e-mail: malenov@chem.bg.ac.rs



Parallel interactions of aromatic rings are very important for different molecular systems [1]. These interactions can be divided into well-known stacking interactions, which are characterized with small horizontal displacements [2], and interactions at large horizontal displacements, which are being studied in detail for the past several years [3, 4].

Crystal structures from Cambridge Structural Database were searched in order to find parallel interactions between  $\eta^5$ -coordinating cyclopentadienyl anions. It was determined that two rings interact if their centers are within the ellipsoid described by normal distance  $R$  of 4.0 Å and horizontal displacement of 7.5 Å.

It was found that 71% of interactions are formed at large horizontal displacements ( $r > 4.0$  Å), which is more than in the case of parallel interactions of coordinating benzene molecules (57%) [4]. However, the qualitative distribution is similar to these interactions, since parallel interactions at large horizontal displacements are more frequent for sandwich (81%) than for half-sandwich compounds (66%). These distributions are dependent on the number and nature of remaining ligands, formation of supramolecular structures and interaction energies.



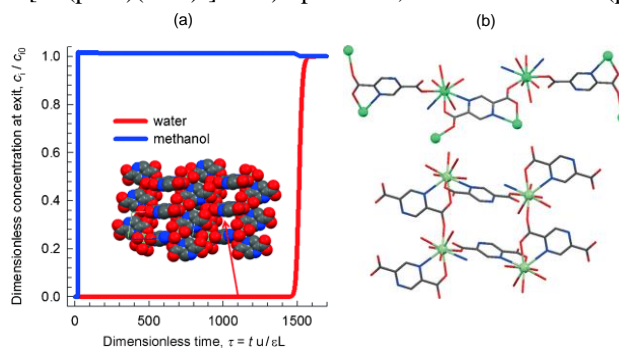
- [1] L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011) 4808–4842.  
 [2] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **111**, (2007) 3446–3457.  
 [3] D. B. Ninković, G. V. Janjić, D. Ž. Veljković, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **12** (2011) 3511–3514.  
 [4] D. P. Malenov, J. Lj. Dragelj, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.*, in press

## STRUKTURNA ANALIZA KATALITIČKI AKTIVNIH METAL-ORGANSKIH MREŽNIH STRUKTURA NA BAZI LANTANOIDA

S. Tanase<sup>1</sup>, F. Cimpoesu<sup>2</sup>, M. Ferbinteanu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Van't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, Science Park 904, 1098 XH Amsterdam, The Netherlands; <sup>2</sup>Institute of Physical Chemistry, Splaiul Independentei 202, Bucharest, Romania; <sup>3</sup>University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Inorganic Chemistry Department, Dumbrava Rosie 23, Bucharest 020462, Romania  
e-mail: marilena.cimpoesu@g.unibuc.ro

Metal-organske mrežne strukture (MOMS) su trodimenzionalne porozne strukture koje se sastoje iz jona metala povezanih organskim molekulima. Upotreba MOMS je brojna, a njihove osobine podesive. Zahvaljujući porama, MOMS mogu biti molekulska sita, rezervoari ili čak mali hemijski reaktori [1]. Sintaza MOMS sa katalitičkom aktivnošću postala je izazov zbog činjenice da nije dovoljno prisustvo aktivnog metala u poroznoj mreži. U cilju dizajniranja samoodrživih katalizatora, potrebno je razviti MOMS sa jonima metala koji poseduju slobodna koordinaciona mesta. Jedna od ideja je da se koriste joni metala sa uvećanom koordinacionom sferom, kao npr. joni lantanoida. Ovi joni imaju velik koordinacioni broj i mogu biti smešteni u okruženjima različite geometrije, ali je teško sintetisati porozne čvrste supstance tipa Ln-MOMS. Rešenje može biti korišćenje usmerenih i rigidnih liganada, kao što su aromatični ligandi sa kabroksilatnim grupama koje pogoduju oksofilnoj prirodi lantanodnih jona. Na ovaj način, izolovana je serija MOMS (slika 1) izgrađenih od jona lantanoida (npr.  $[\text{La}(\text{pzdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) [2] ili zemnoalkalnih metala (npr.  $[\text{Ca}(\text{pzdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) i pirazin-2,5-dikarboksilatnih (pzdc) jona.



Slika 1. (a) Simulirani rezultati tranzijentnog proboja za ulaznu gasnu smešu sastava 5% vode i 95% metanola. Ukupan pritisak od 100 kPa. Inset: pakovanje pokazuje pore MOMS  $[\text{La}(\text{pzdc})_{1.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (b) Načini koordinacije liganda i tetranuklearne jedinice.

[1] D. Farrusseng, *Metal-Organic Frameworks*. Wiley-VCH (2011).

[2] R. Plessius, R. Kromhout, A.L.D. Ramos, M. Ferbinteanu, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, R. Krishna, G. Rothenberg, S. Tanase, *Chem. Eur. J.*, 20 (2014) 7922-7925.

## STRUCTURAL ANALYSIS OF LANTHANIDE-BASED METAL ORGANIC FRAMEWORKS WITH CATALYTIC ACTIVITY

S. Tanase<sup>1</sup>, F. Cimpoesu<sup>2</sup>, M. Ferbinteanu<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, Science Park 904, 1098 XH Amsterdam, The Netherlands; <sup>2</sup>Institute of Physical Chemistry; Splaiul Independentei 202, Bucharest, Romania <sup>3</sup>University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Inorganic Chemistry Department, Dumbrova Rosie 23, Bucharest 020462, Romania  
e-mail: marilena.cimpoesu@g.unibuc.ro

Metal organic frameworks (MOFs) are three-dimensional porous structures of metal ions linked by organic molecules. The application of MOFs are various and their properties tunable. Due to their pores, MOFs can act as molecular filters, containers or even tiny chemical reactors.[1] MOF with catalytic activity became a challenge because is not enough to include active metals in the porous network. In order to design self-supported catalysts, MOFs with accessible coordination sites at the metal center must be developed. One idea is to use metal ions with enlarged coordination sphere, such as lanthanides. Lanthanide ions have large coordination numbers and flexible coordination geometries, but making porous solids in the case of Ln-MOFs is difficult. One solution is to use directional and rigid ligands, like aromatic ligands with carboxylate groups which satisfy also the oxophilic nature of the lanthanide ions. Following this strategy we obtain a series of MOFs (Fig. 1) built from lanthanide (e.g. [La(pzdc)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) [2] or alkaline-earth (e.g. [Ca(pzdc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) and pyrazine-2,5-dicarboxylate (pzdc) ions.

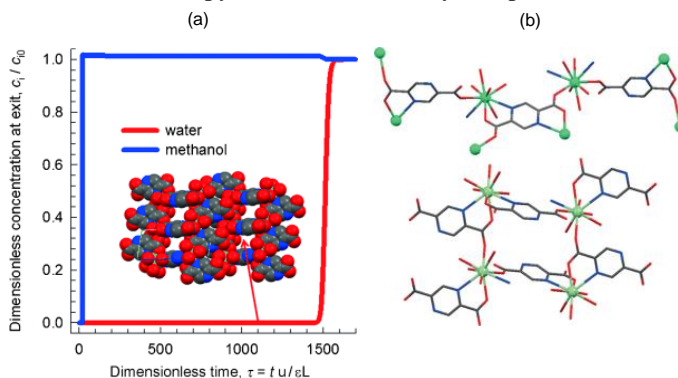


Fig. 1. (a) Transient breakthrough simulation results for a feed vapor mixture containing 5% water and 95% methanol. The total pressure is 100 kPa. Inset: the packing showing the pores of the MOF [La(pzdc)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O. (b) Details of the coordination modes of the ligand and the tetranuclear building-units.

[1] D. Farrusseng, *Metal-Organic Frameworks*. Wiley-VCH (2011).

R. Plessius, R. Kromhout, A.L.D. Ramos, M. Ferbinteanu, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, R. Krishna, G. Rothenberg, S. Tanase, *Chem. Eur. J.*, **20** (2014) 7922–7925.

## МАПЕ ЕЛЕКТРОСТАТИЧКИХ ПОТЕНЦИЈАЛА И ИНТЕРМОЛЕКУЛСКЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ У КРИСТАЛНИМ СТРУКТУРАМА

J. M. Андрић<sup>1</sup>, M. Z. Мисини<sup>2</sup>, J. S. Murray<sup>3</sup>, P. Politzer<sup>3</sup>, B. B. Медаковић<sup>2</sup>,  
C. D. Зарић<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иновациони центар Хемијској факултету, Сигуенски брџи 12-16, 11000 Београд, Србија;  
<sup>2</sup>Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Сигуенски брџи 12-16, 11000 Београд, Србија; <sup>3</sup>Дејаритман за хемију, Универзитет у Њу Орлеансу, Њу Орлеанс, ЛА 71048, САД  
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Мапе електростатичких потенцијала су у корелацији са расподелом електронске густине у молекулима [1]. Електростатички потенцијал представља реално физичко својство, обсервабу, коју је могуће одредити експериментално дифракционим методама [2] као и рачунарским методама. Знак електростатичког потенцијала  $V(\mathbf{r})$  у било ком региону зависи од тога да ли је доминантан утицај позитивног наелектрисања језгара или негативног наелектрисања електрона. Електростатички потенцијали се могу користити за објашњење и предвиђање међумолекулских интеракција. Најпозитивније вредности,  $V_{s,max}$ , и најнегативније вредности,  $V_{s,min}$ , на површини електростатичког потенцијала могу се довести у корелацију са израчунатим енергијама међумолекулских интеракција. Показано је да су вредности електростатичког потенцијала ( $V_{s,max}$ ) у корелацији са израчунатим енергијама водоничних веза између координованих и некоординованих молекула воде [3].

У овом раду желимо да истакнемо корелацију најпозитивније,  $V_{s,max}$ , и најнегативније,  $V_{s,min}$ , вредности на површини електростатичког потенцијала са дужинама водоничних веза у кристалним структурама. Површине електростатичког потенцијала израчунате су за оптимизоване геометрије некоординованих молекула воде и неколико октаедарских и тетраедарских аква комплекса  $Zn(II)$ ; за мономере пре формирања водоничне везе. За рачунање електростатичких потенцијала коришћена је ВЗРW91/3-21G\* метода, на површини која је дефинисана са 0,001 au (електрон/бор<sup>3</sup>) електронске густине.

У циљу добијања података из одговарајућих кристалних структура тетраедарских и октаедарских комплекса метала са водоничном везом између координованих молекула воде и некоординованих молекула воде, урађена је претрага Кембричке базе структурних података (CSD). Такође је урађена претрага CSD ради проналажења кристалних структура са водоничним везама између некоординованих молекула воде.

Вредности израчунатих електростатичких потенцијала су у корелацији са подацима за водоничне везе добијеним анализом кристалних структура. Наиме, резултати прорачуна су показали пораст вредности  $V_{s,max}$  почев од некоординованих молекула воде, преко координованих молекула воде у октаедарским комплексима до координованих молекула воде у тетраедарским комплексима, док су подаци добијени анализом кристалних структура показали опадање растојања  $d_{H-O}$  у истом низу.

- [1] P. Politzer, D. G. Truhlar (Eds.) Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials, Plenum Press, New York, 1981., F. A. Bulat, A. Toro-Labbé, T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, **16** (2010) 1679–1693.  
[2] R. F. Stewart, *Chem. Phys. Lett.*, **65** (1979) 335–342.  
[3] J. M. Andrić, M. Z. Misini-Ignjatović, J. S. Murray, P. Politzer, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, DOI:10.1002/cphc.201501200.

## MAPS OF ELECTROSTATIC POTENTIALS AND INTERMOLECULAR INTERACTION IN CRYSTAL STRUCTURES

J. M. Andrić<sup>1</sup>, M. Z. Misini<sup>2</sup>, J. S. Murray<sup>3</sup>, P. Politzer<sup>3</sup>, V. B. Medaković<sup>2</sup>,  
S. D. Zarić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Innovation center, Department of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; <sup>3</sup>Department of Chemistry, University of New Orleans, New Orleans, LA 71048, USA

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

Maps of electrostatic potentials are correlated with the distribution of the electron densities in molecules [1]. The electrostatic potential is a real physical property, an observable, which can be obtained experimentally by diffraction methods [2] as well as computationally. The sign of  $V(\mathbf{r})$  in any region is determined by whether the positive effect of the nuclei or the negative one of the electrons is dominant there. The electrostatic potentials can be used to explain and predict intermolecular interactions. The most positive,  $V_{s,max}$ , and the most negative,  $V_{s,min}$ , values on the electrostatic potential surface can be correlated with the calculated energy of the intermolecular interactions. It was shown that values of electrostatic potential ( $V_{s,max}$ ) correlates with the hydrogen bond energies calculated between coordinated and noncoordinated water molecules [3].

In this work we want to point out correlation of the most positive,  $V_{s,max}$ , and the most negative,  $V_{s,min}$ , values on the electrostatic potential surface with the hydrogen bond distances observed in crystal structures. The electrostatic potential surfaces were calculated for optimized geometries of non-coordinated water molecule and several octahedral and tetrahedral aqua Zn(II) complexes; for the monomers prior to the hydrogen bonding. The electrostatic potentials were calculated at the B3PW91/3-21G\* level, on surfaces defined as the 0.001 au (electrons/bohr<sup>3</sup>) contours of the electronic densities.

In order to obtain data from crystal structures, we searched the Cambridge Structural Database (CSD) for crystal structures of tetrahedral and octahedral metal complexes with hydrogen bonds between coordinated water molecules and non-coordinated water molecules. We also searched for the crystal structures with hydrogen bonds between non-coordinated water molecules.

The results of the calculated electrostatic potentials show correlation with the hydrogen bond data observed in the crystal structures. Namely, the results of the calculation showed that  $V_{s,max}$  values are increasing from non-coordinated water molecule, coordinated water molecule of octahedral complexes to coordinated water molecule of tetrahedral complexes, while the data from the crystal structures showed that  $d_{H-O}$  distances decrease in the same order.

- [1] P. Politzer, D. G. Truhlar (Eds.) Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials, Plenum Press, New York, 1981., F. A. Bulat, A. Toro-Labbé, T. Brinck, J. S. Murray, P. Politzer, *J. Mol. Model.*, **16** (2010) 1679–1693.
- [2] R. F. Stewart, *Chem. Phys. Lett.*, **65** (1979) 335–342.
- [3] J. M. Andrić, M. Z. Misini-Ignjatović, J. S. Murray, P. Politzer, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, DOI:10.1002/cphc.201501200.

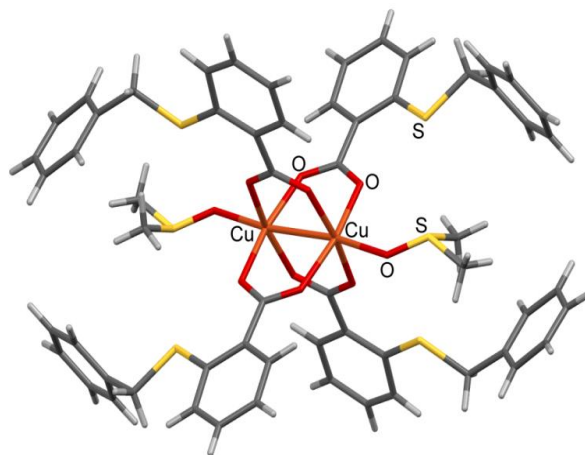
## KRISTALNA STRUKTURA BINUKLEARNOG KOMPLEKSA BAKRA(II) SA S-BENZIL DERIVATOM TIOSALICILNE KISELINE

**D. Tomović<sup>1</sup>, A. Bukonjić<sup>1</sup>, A. Kočović<sup>1</sup>, M. Nikolić<sup>1</sup>, M. Mijajlović<sup>1</sup>, V. Jevtić<sup>2</sup>,  
Z. Ratković<sup>2</sup>, G. Bogdanović<sup>3</sup>, S. Novaković<sup>3</sup>, S. Trifunović<sup>2</sup>, G. Radić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Fakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; <sup>2</sup>Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; <sup>3</sup>Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, P.P. 522, 11001 Beograd, Republika Srbija  
e-mail: dusantomovic88@hotmail.com

Navedeni kompleks bakra(II) dobijen je direktnom reakcijom bakar(II)-nitrata trihidrata i S-benzil-derivata tiosalicilne kiseline u molskom odnosu 1:2. Reakciona smeša je mešana na magnetnoj mešalici 4 sata i zagrevana na temperaturi od 40°C uz postepeno dodavanje vodenog rastvora litijum-hidroksida. Talog je filtriran, ispran vodom i sušen na vazduhu. Kristali kompleksa pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su nakon nekoliko dana sporom prekrizalizacijom iz sistema DMSO-voda.

Kristalografski podaci: empirijska formula  $C_{62}H_{44}O_{10}Cu_2S_6$ ,  $M_r = 1268,4$ , monoklinični kristalni sistem, prostorna grupa  $P2_1/c$ , veličina kristala  $0,46 \times 0,30 \times 0,07$  mm,  $a = 12,3530(5)$ ,  $b = 10,7885(4)$ ,  $c = 21,9580(8)$  Å,  $\beta = 98,902(4)^\circ$ ,  $V = 2891,1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_x = 1,443$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1,010$  mm<sup>-1</sup>. Kristalna struktura je rešena metodom teškog atoma primenom SHELXS, a utaćnjena primenom SHELXL programa:  $R_1 = 0,0775$ ,  $wR_2 = 0,1866$ ,  $S = 1,078$  za 354 parametara i 4590 nezavisnih refleksija sa  $I > 2\sigma(I)$ .



Slika 1. Kristalna stuktura binuklearnog kompleksa bakra(II) sa S-benzil derivatom tiosalicilne kiseline.

## THE CRYSTAL STRUCTURE OF BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEX WITH S-BENZYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID

**D. Tomović<sup>1</sup>, A. Bukonjić<sup>1</sup>, A. Kočović<sup>1</sup>, M. Nikolić<sup>1</sup>, M. Mijajlović<sup>1</sup>, V. Jevtić<sup>2</sup>, Z. Ratković<sup>2</sup>, G. Bogdanović<sup>3</sup>, S. Novaković<sup>3</sup>, S. Trifunović<sup>2</sup>, G. Radić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Medical sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovica 69, 34 000 Kragujevac, Republic of Serbia; <sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Radoja Domanovića 12, 34 000 Kragujevac, Republic of Serbia; <sup>3</sup>VINČA Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Republic of Serbia  
e-mail: dusantomovic88@hotmail.com

The titled copper(II)-complex was obtained by direct reaction of copper(II)-nitrate trihydrate and S-benzyl derivative of thiosalicylic acid in molar ratio 1:2. The reaction mixture was stirred on a magnetic stirrer for 4 hours heated to 40°C, gradually adding an aqueous solution of lithium hydroxide. The precipitate was filtered, washed with water and air-dried. Crystals of the complex, suitable for X-ray structure analysis were obtained by slow crystallization after a few days from the system of DMSO-water.

Crystallographic data: empirical formula  $C_{62}H_{44}O_{10}Cu_2S_6$ ,  $M_r = 1268.4$ , monoclinic crystal system, space group  $P2_1/c$ , crystal size  $0.46 \times 0.30 \times 0.07$  mm,  $a = 12.3530(5)$ ,  $b = 10.7885(4)$ ,  $c = 21.9580(8)$  Å,  $\beta = 98.902(4)^\circ$ ,  $V = 2891.1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_x = 1.443$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.010$  mm<sup>-1</sup>. Crystal structure was solved by heavy atom method using SHELXS and refined using SHELXL program:  $R_1 = 0.0775$ ,  $wR_2 = 0.1866$ ,  $S = 1.078$  for 354 parameters and 4590 independent reflections with  $I > 2\sigma(I)$ .

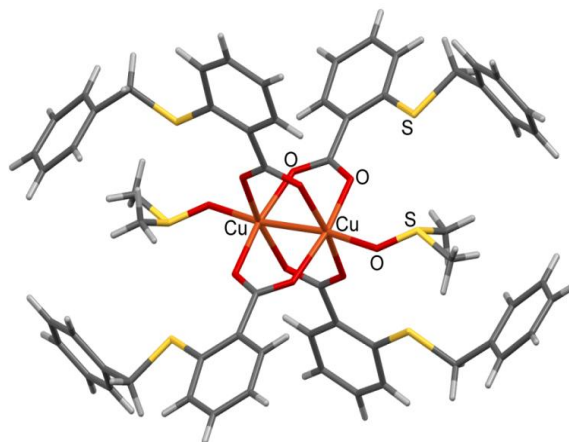


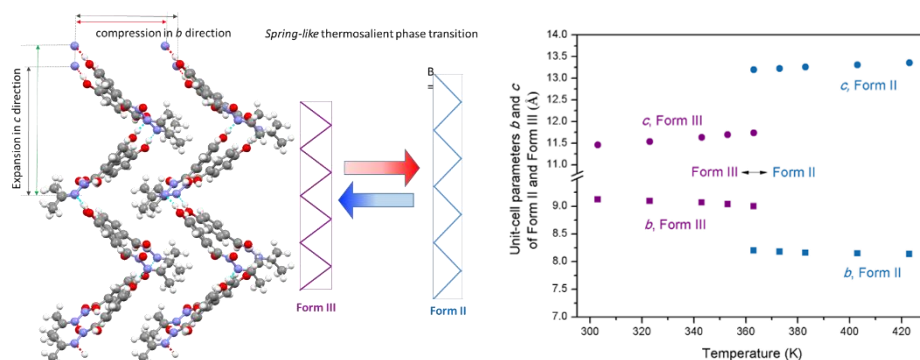
Fig. 1. Crystal structure of binuclear copper(II)-complex with S-benzyl derivative of thiosalicylic acid.

## KRISTALI POPUT AKROBATA: STRUKTURNA I TEORIJSKA STUDIJA N'-2-PROPILEN-4-HIDROKSIBENZOHIIDRAZIDA

**J. Popović<sup>1</sup>, Ž. Skoko<sup>2</sup>, V. Despoja<sup>2</sup>, I. Lončarić<sup>3</sup>, Z. Popović<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Institut Ruđer Bošković, Bijenička 54, Zagreb, Hrvatska; <sup>2</sup>Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Bijenička 32, Zagreb, Hrvatska; <sup>3</sup>Centro de Fisica de Materiale, San Sebastián, Spain, <sup>4</sup>Kemijski odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet, Horvatovac 102a, Zagreb, Hrvatska  
e-mail: jpopovic@irb.hr

Termosalientni kristali su „next hot thing“ - vrlo obećavajući konverteri toplinske energije u mehanički rad na nanoskali. Ovi materijali, kada se griju ili hlade, prolaze kroz nagle i oštre topotaktične fazne prijelaze. Tijekom takvog termosalientnog faznog prijelaza dolazi do promjene oblika kristala i promjene njegove veličine jedinične rešetke, toliko energične da kristali doslovno skaču na udaljenosti nekoliko puta većoj od njihovih dimenzija [1]. Centore i suradnici pronašli su [2] da N'-2-propiliden-4-hydroxybenzohidrazide kristalizira u tri polimorfne modifikacije (I, II i III), u prostornoj grupu Pna2<sub>1</sub> te da je fazni prijelaz I→II termosalientan. Naši eksperimenti pokazuju da je reverzibilni III↔II fazni prijelaz također okarakteriziran termosalientnim efektom. Izvršili smo detaljne strukturne (visoka temperaturna in-situ XRPD njeranja) i teorijsku (DFT) studiju kako bi se objasnio fenomen skakanja kristala u tom sustavu (slika 1) Velike jedinične rešetke obično onemogućuju kvantnokemijske račune, međutim, s nedavnim napretkom u razvoju DFT metoda s van der Waalsove (VDW) interakcijama, modeliranje molekularnih kristala postalo je dostupno. Od nekoliko VDW funkcionala u DFT, odabrali smo nonempirical vdW-DF-cx funkcional za fononska izračune koji pruža uvid u temperaturnu ovisnost slobodne energije za svaku polimorfnu fazu.



Slika 1. “Spring-like” termosalientni fazni prijelaz između Forme III i Forme II.

- [1] Ž. Skoko, S. Zamir, P. Naumov, J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 14191–14202.  
[2] R. Centore, M. Jazbinsek, A. Tuzi, A. Roviello, A. Capobianco, A. Peluso, *Crystengcomm*, **14** (2012) 2645–2653.



## WHEN CRYSTAL BEHAVES LIKE AN ACROBATE: THE XRPD AND DFT STUDY OF N'-2-PROPYLIDENE- 4-HYDROXYBENZOHYDRAZIDE

**J. Popović<sup>1</sup>, Ž. Skoko<sup>2</sup>, V. Despoja<sup>2</sup>, I. Lončarić<sup>3</sup>, Z. Popović<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Ruder Bošković Institute, Bijenička 54, Zagreb, Croatia; <sup>2</sup>Physics Department, Faculty of Science, Bijenička 32, Zagreb, Croatia; <sup>3</sup>Centro de Física de Materiales, San Sebastián, Spain; <sup>4</sup>Chemistry Department, Faculty of Science, Horvatovac 102a, Croatia  
e-mail: jpopovic@irb.hr

Thermosalient crystals are the next hot thing – very promising converters of thermal energy into mechanical work on the nanoscale. These materials, when heated or cooled, undergo a sudden and sharp topotactic phase transition. During the transition, the crystals experience a change in their shape, as well as in the size of the unit-cell, that is so energetic that crystals literally jump off the stage to distances several times bigger than their dimensions [1]. It was reported [2] that N'-2-propylidene-4-hydroxybenzohydrazide exhibits three polymorphic modifications (I, II and III), all having the same polar space group  $Pna2_1$  with the phase transitions  $I \rightarrow II$  being thermosalient. Our experiments showed that reversible  $III \leftrightarrow II$  phase transition is characterized by thermosalient effect as well. We performed detailed structural (high temperature *in-situ* XRPD) and theoretical (DFT) study in order to explain jumping phenomenon in this system (Fig. 1). Large unit cells of the crystal usually prohibit the use of high-level quantum chemistry calculations, however, with the recent progress in development of density functional theory (DFT) with the van der Waals (vdW) interactions, good accuracy and predictability in modeling of molecular crystals has become accessible. Of several vdW implementations in DFT, we choose non-empirical vdW-DF-cx functional for phonon calculations which provided an insight into the temperature dependence of a free energy of each polymorphic phase.

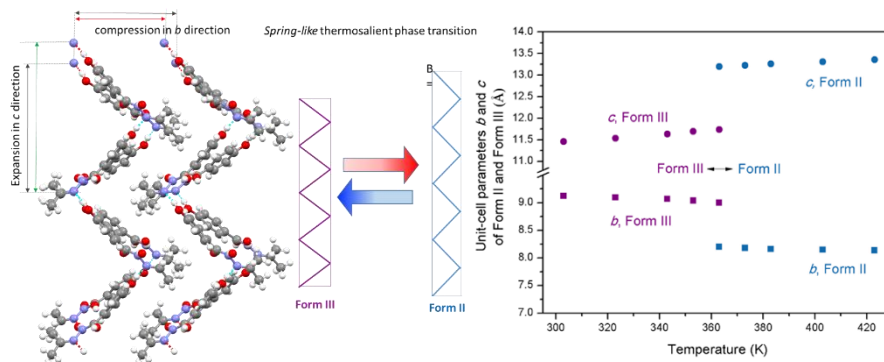


Fig. 1. *Spring-like* thermosalient phase transition between Form III and Form II.

- [1] Ž. Skoko, S. Zamir, P. Naumov, J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **132** (2010) 14191–14202.  
[2] R. Centore, M. Jazbinsek, A. Tuzi, A. Roviello, A. Capobianco, A. Peluso, *Crystengcomm*, **14** (2012) 2645–2653.



**Постерска саопштења**

**Poster Presentations**

## ВОДОНИЧНА ВЕЗА ИЗМЕЉУ КООРДИНОВАНИХ И НЕКООРДИНОВАНИХ МОЛЕКУЛА ВОДЕ: ЕЛЕКТРОСТАТИЧКИ ПОТЕНЦИЈАЛИ И ЕНЕРГИЈЕ ИНТЕРАКЦИЈА

**J. M. Андрић<sup>1</sup>, M. Z. Мисини<sup>2</sup>, J. S. Murray<sup>3</sup>, P. Politzer<sup>3</sup>, С. Д. Зарић<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Иновациони центар Хемијског факултета, Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; <sup>2</sup>Хемијски факултет, Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; <sup>3</sup>Хемијски факултет, Универзитета у Њу Орлеансу, ЛА 71048, САД  
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

У овом раду су израчунате енергије водоничне везе између координованих и некоординованих молекула воде и корелисане са вредностима електростатичког потенцијала ( $V_{s,max}$ ) [1]. Као модел системи у којима је вода координована, коришћени су тетраедарски комплекси цинка (наелектрисани и неутрални), октаедарски комплекси цинка (наелектрисани и неутрални) и неутрални октаедарски комплекси скандијума и кадмијума. С обзиром да у неутралним октаедарским комплексима лиганди могу бити у *cis*- и *trans*- положајима, проучавана су оба геометријска изомера.

Ради бољег разумевања добијених вредности енергије интеракција између координованог и некоординованог молекула воде, израчунате су мапе електростатичког потенцијала за комплексе метала као и тачке са најпозитивнијом вредношћу електростатичког потенцијала  $V_{s,max}$  на задатој површи.  $V_{s,max}$  су рачунате на мономерама пре формирања водоничне везе.

Резултати прорачуна показују да је вредност енергије интеракције већа за тетраедарске него за октаедарске аква комплексе. Такође, вредност енергије интеракције је већа за наелектрисане комплексе од енергије интеракције за неутралне комплексе. Што се тиче енергије водоничних веза у *cis*- и *trans*-октаедарским комплексима, интеракција је јача у случају *cis*-комплекса.

Овакав тренд вредности енергија интеракција могуће је објаснити користећи израчунате  $V_{s,max}$  вредности. Као што се може претпоставити, вредност  $V_{s,max}$  расте од неутралног, преко комплекса са наелектрисањем 1+ до комплекса са наелектрисањем 2+.  $V_{s,max}$  вредности су ниже за октаедарске него тетраедарске комплексе што може бити последица чињенице да је привлачење електрона од стране јона метала расподељено на више молекула воде у октаедарским системима. Такође,  $V_{s,max}$  вредности су веће у комплексима него у некоординованом молекулу воде; овакав тренд је углавном последица електрон-привлачног ефекта јона метала.

Корелација израчунатих енергија интеракција са одговарајућим  $V_{s,max}$  вредностима за оптимизоване комплексе је веома добра ( $R=0,975$ ) и показује да јачина ових интеракција директно зависи од величине наелектрисања на интерагујућим атомима.

[1] J. M. Andrić, M. Z. Misini-Ignjatović, J. S. Murray, P. Politzer, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, DOI:10.1002/cphc.201501200.

## HYDROGEN BONDING BETWEEN COORDINATED AND NONCOORDINATED WATER MOLECULES: ELECTROSTATIC POTENTIALS AND INTERACTION ENERGIES

**J. M. Andrić<sup>1</sup>, M. Z. Misini<sup>2</sup>, J. S. Murray<sup>3</sup>, P. Politzer<sup>3</sup>, S. D. Zarić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Innovation center, Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; <sup>3</sup>Department of Chemistry, University of New Orleans, New Orleans, LA 71048, USA  
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

In this work the hydrogen bond energies are calculated between coordinated and noncoordinated water molecules and correlated with the values of electrostatic potential ( $V_{s,max}$ )[1]. For model systems with coordinated water molecule, we considered tetrahedral zinc complexes (charged and neutral), octahedral zinc complexes (charged and neutral) and neutral octahedral scandium and cadmium complexes. Since for neutral octahedral complexes, *cis*- and *trans*- isomers are possible, both of them were considered.

In order to better understand calculated interaction energies between coordinated and noncoordinated water molecules, we calculated electrostatic potential maps for metal complexes and the points with the most positive  $V_{s,max}$  values on the surface.  $V_{s,max}$  values are calculated for the monomers prior to the hydrogen bond interaction.

The results showed that interaction energy is greater for tetrahedral than octahedral complexes. The interaction energy is also greater for charged complexes than neutral complexes. Considering *cis*- and *trans*- geometries in octahedral complexes, the interaction is stronger in case of *cis*- complexes.

The observed trend for interaction energies is possible to explain if we consider calculated  $V_{s,max}$  values. As it can be anticipated, the  $V_{s,max}$  values are increasing from neutral one to double charged complexes.  $V_{s,max}$  values are lower in octahedral complexes than tetrahedral and the cause of this may be that the electron-withdrawing effect of the metal ion is distributed over more water molecules in the octahedral systems. Also,  $V_{s,max}$  values are greater for metal complexes than for noncoordinated water molecules, what is mostly due to electron-withdrawing effect of metal ion.

The correlation of interaction energies with the corresponding  $V_{s,max}$  values for optimized complexes is very good ( $R=0.975$ ) and it showed that the strength of this interaction is depended on magnitude of charge on interacting atoms.

[1] J. M. Andrić, M. Z. Misini-Ignjatović, J. S. Murray, P. Politzer, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, DOI:10.1002/cphc.201501200.

## АЛИФАТИЧНО–АРОМАТИЧНЕ СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ У ДИМЕРУ ЦИКЛОХЕКСАН–БЕНЗЕН

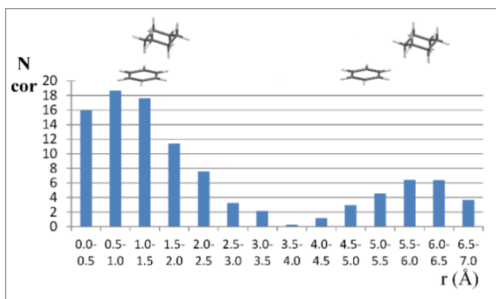
D. B. Ninković<sup>1</sup>, D. Z. Vojislavljević–Vasilev<sup>1</sup>, V. B. Medaković<sup>2</sup>, M. B. Hall<sup>3</sup>, S. D. Zarić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Иновациони центар Хемијској факултету, Студентски брџи 12-16, Београд, Србија; <sup>2</sup>Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски брџи 12-16, Београд, Србија; <sup>3</sup>Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, TX 77843-3255

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

Иако се под појмом стекинг интеракција обично подразумевају интеракције између органских молекула или фрагмената, и неки други молекули могу учествовати у формирању ових интеракција. Проучавање стекинг интеракција између алифатичних и ароматичних молекула довело је до интересантног открића да је интеракција између бензена и циклохексана нешто јача од интеракција у димерима бензена или циклохексана [1, 2].

У овом раду су детаљно проучаване стекинг интеракције у димеру циклохексан-бензен, укључујући интеракције на великим офсетима. Урађена је статистичка анализа података добијених претрагом Кембричке базе структурних података (CSD), као и анализа криве потенцијалне енергије за интеракције у систему циклохексан-бензен. Претрага CSD урађена је у циљу проналажења структура које садрже фенил- и циклохексил- фрагменте са међусобно паралелном оријентацијом средњих равни.



Енергије интеракција су израчунате MP2/def2-TZVP методом за три различите оријентације димера циклохексан-бензен при различитим вредностима офсета. Израчунате криве потенцијалне енергије слажу се са кристалографским подацима. Максимум на краћим офсетима одговара најјачим израчунатим интеракцијама.

Интересантно је да је интеракција између циклохексана и бензена,  $-3.27$  kcal/mol (CCSD(T)/CBS), знатно јача од интеракције у димеру бензена,  $-2.84$  kcal/mol [1]. Анализа кристалографских података и израчунате енергије интеракција указују да алифатично-ароматичне интеракције могу бити јаче од ароматично-ароматичних стекинг интеракција. Овако јаке интеракције могу бити од великог значаја у свим молекулским системима који садрже ароматичне и алифатичне групе.

[1] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza and K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 3446–3457.

[2] K. S. Kim, S. Karthikeyan, N. J. Singh, *J. Chem. Theory Comput.*, **7** (2011) 3471–3477.

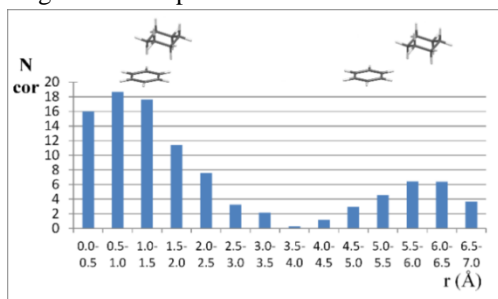
## ALIPHATIC–AROMATIC STACKING INTERACTIONS IN CYCLOHEXANE–BENZENE DIMER

D. B. Ninković<sup>1</sup>, D. Z. Vojislavljević–Vasilev<sup>1</sup>, V. B. Medaković<sup>2</sup>, M. B. Hall<sup>3</sup>, S. D. Zarić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Innovation center, Department of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; <sup>2</sup>Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; <sup>3</sup>Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, TX 77843-3255  
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Stacking interactions are usually thought of as occurring between organic aromatic molecules or fragments; however, other molecules and fragments can also be involved in stacking interactions. Considering stacking interactions between aliphatic and aromatic molecules, it is interesting that interaction between benzene and cyclohexane is somewhat stronger than interactions in benzene dimer or in cyclohexane dimer [1, 2].

In this work, stacking interactions of cyclohexane–benzene dimers, including interactions at large horizontal displacement, were studied in detail. The study included statistical analysis of data from Cambridge Structural Database (CSD) and calculations on the potential energy curve of cyclohexane–benzene stacking interactions. Crystal structures from CSD were searched in order to extract all structures containing phenyl and cyclohexyl fragments with parallel orientation between average planes of the fragments.



The MP2/def2–TZVP method was used to calculate interaction energies for three different orientations of cyclohexane–benzene dimer at different offset values. The calculated potential curves are in agreement with the data observed in crystal structures. The maximum at shorter offset values corresponds to the strongest calculated interactions.

It is very interesting that the calculated interaction between cyclohexane and benzene of  $-3.27$  kcal/mol, (calculated at CCSD(T)/CBS level), is significantly stronger than interaction in benzene dimer,  $-2.84$  kcal/mol[1]. The analysis of the crystal-structure data and corresponding calculations of the interaction energies indicate that aliphatic-aromatic interactions can be stronger than aromatic-aromatic stacking interactions. Such strong interactions can be very important in all molecular systems with aromatic and aliphatic groups.

- [1] E. C. Lee, D. Kim, P. Jurecka, P. Tarakeshwar, P. Hobza and K. S. Kim, *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 3446–3457.  
[2] K. S. Kim, S. Karthikeyan, N. J. Singh, *J. Chem. Theory Comput.*, **7** (2011) 3471–3477.

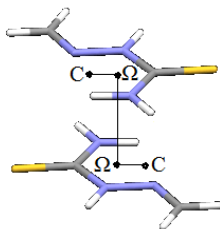
## СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ЗАСИЋЕНИХ ПЛАНАРНИХ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ

**Ј. П. Благојевић, С. Д. Зарић**

Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Сигуенски пир 12-16,  
11000 Београд, Србија  
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Иако су стекинг интеракције типичне за ароматичне молекуле, оне се јављају и код других врста планарних прстенова, као што су хелатни прстенови и прстенови формирану водоничним везивањем.

Претрагом Кембричке базе структурних података (CSD) нађено је 978 структура у којима се јављају планарни петочлани прстенови формирану водоничним везивањем, уз додатни услов да су све ковалентне везе унутар прстена просте, да нису део неког другог цикличног система, као и да је геометрија веза свих атома који чине прстен планарна [1]. Код великог броја ових структура (264 структуре, тј. 27% од укупног броја структура у којима се прстенови налазе) јављају се паралелни контакти између прстенова. Растојања између равни прстенова су типична за стекинг интеракције (3,0–4,0 Å). Прстенови су међусобно усмерени тако да се диполни моменти антипаралелно оријентишу (слика 1).



Слика 1. Типична оријентација засићених планарних прстенова формирану водоничним везивањем у кристалној фази; Ω означава центар прстена, а С центар Н-акцептор везе.

Прорачуни енергија интеракција су урађени на CCSD(T)/CBS нивоу за одабране модел-системе и утврђено је да енергије могу бити значајно високе (и до  $-4,89$  kcal/mol), што одговара јачој интеракцији него у димеру бензена ( $-2,73$  kcal/mol) [2].

Да би боље разумели енергије интеракција, израчунате су мапе електростатичког потенцијала проучаваних модел-система. Добијени резултати указују на већу делокализацију електронске густине у стабилнијем систему, што објашњава природу проучаваних интеракција.

[1] J. P. Blagojević, S. D. Zarić, *Chem. Commun.*, **51** (2015) 12989–12991.

[2] J. Rezač, K. E. Riley, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.*, **7** (2011) 2427–2438.



## STACKING INTERACTIONS OF SATURATED PLANAR HYDROGEN-BRIDGED RINGS

**J. P. Blagojević, S. D. Zarić**

Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16,  
11000 Belgrade, Serbia  
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Although stacking interactions are typical for aromatic molecules, they occur as well in case of other planar rings, like helate rings or rings formed by hydrogen bonding (hydrogen-bridged rings).

A search of Cambridge Structural Database (CSD) revealed 978 structures where planar five-membered hydrogen-bridged rings are found, where all covalent bonds in the ring are single, not part of another cyclic system and where geometry of bonds at every atom of the ring is planar [1]. In significant number of these structures (264 structures, i.e. 27% of total number of structures where these rings are found) parallel contacts between rings occur. Distances between ring planes are typical for stacking interactions (3.0–4.0 Å). Mutual orientation of rings is such that dipole moments are in antiparallel direction (Fig. 1).

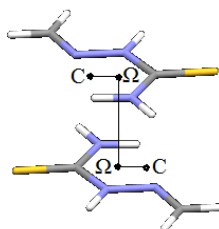


Fig. 1. A typical orientation of planar saturated hydrogen-bridged rings in crystal phase;  $\Omega$  marks the center of the ring, while C marks the center of H-acceptor bond.

Calculations of interaction energies are done at CCSD(T)/CBS level for chosen model systems and it is found that energies can be significantly high (up to  $-4.89$  kcal/mol), which corresponds to stronger interaction than in benzene dimer ( $-2.73$  kcal/mol) [2].

To better understand the interaction energies, maps of electrostatic potentials were calculated for investigated model systems. The results indicate larger delocalization of electronic density in more stable system, what can explain this type of interactions.

[1] J. P. Blagojević, S. D. Zarić, *Chem. Commun.*, **51** (2015) 12989–12991.

[2] J. Rezač, K. E. Riley, P. Hobza, *J. Chem. Theory Comput.*, **7** (2011) 2427–2438.

## АРОМАТИЧНО-АРОМАТИЧНЕ ИНТЕРАКЦИЈЕ У АМИЛОИДИМА

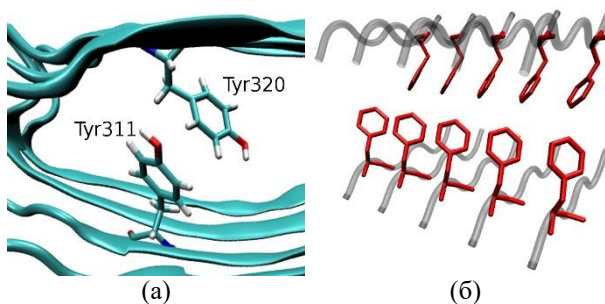
**И. М. Станковић<sup>1</sup>, Д. М. Божиновски<sup>2</sup>, С. Д. Зарић<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Инстйййуј за Хемију, шехнолоју и метйалурју, Универзйшеј у Београду, Њејошева 12, 11000 Београд, Србија; <sup>2</sup>Хемијски факултет, Универзйшеј у Београду, Студентски шри 12-16, 11000 Београд, Србија  
e-mail: ivana\_stankovic@chem.bg.ac.rs

Амилоиди су нерастворни протеини нађени као фибриларне наслагe код болести као што су Алцхајмерова, Паркинсонова, Кројцфелд-Јакобова, дијабетес типа 2, итд. који формирају паралелне  $\beta$  плочице или петље.

Иако нису неопходне, ароматичне аминокиселине фенилаланин, тирозин и триптофан, важне су за кинетику и термодинамику формирања амилоида [1]. У овом раду проучавана је геометрија ароматично-ароматичних интеракција у амилоидима пронађеним у Протеинској банци података. Фибрил може да расте у правцу формирања  $\beta$  плочице или у правцу интеракције међу различитим плочицама [2]. Одређивани су геометријски параметри као што су угао између прстенова и хоризонтално померање.

Геометрија се разликује за ова два типа интеракција. Интеракције међу различитим плочицама (слика 1а) карактеришу велики углови и хоризонтална померања (30–40°; 2,5–3 Å) док су интеракције унутар плочица паралелно смакнуте са угловима 0–5° и померањима од 2,5–5 Å, и обично садрже више прстенова у низу (слика 1б).



Слика 1. Интеракције међу плочицама (а) и унутар плочице (б)

Интеракције унутар плочица су много бројније. Познато је да су водоничне везе одговорне за формирање  $\beta$  плочице јаче од  $\pi$ - $\pi$  интеракција, тако да интеракције међу ароматичним прстеновима могу бити последица геометрије плочице.

- [1] R. Cukalevski, B. Boland, B. Frohm, E. Thulin, D. Walsh, S. Linse, *ACS Chem. Neurosci.*, **3** (2012) 1008–1016.  
[2] R. S. Harrison, P. C. Sharpe, Y. Singh, D. P. Fairlie, *Rev. Physiol. Biochem. Pharmacol.*, **159** (2007) 1–77.

## AROMATIC-AROMATIC INTERACTIONS IN AMYLOIDS

**I. M. Stanković<sup>1</sup>, D. M. Božinovski<sup>2</sup>, S. D. Zarić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia;* <sup>2</sup>*Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11 000 Belgrade, Serbia*  
e-mail: ivana\_stankovic@chem.bg.ac.rs

Amyloids are insoluble proteins found as fibrillar deposits in diseases like Alzheimer's, Parkinson's, Creutzfeldt–Jakob's, type II diabetes etc. forming the cross- $\beta$  structure, made of parallel arrays of  $\beta$ -strands or coils.

Although they are not indispensable, aromatic amino acids phenylalanine, tyrosine and tryptophan, are important in amyloid formation kinetics and thermodynamic stability [1]. In this work geometry of aromatic-aromatic interactions in amyloid structures from the Protein Data Bank were systematically investigated. Fibril growth can be conducted through intrasheet interactions within the same  $\beta$ -sheet, or by side chain interactions between different  $\beta$ -sheets [2]. The geometry parameters such as angle between aromatic rings or offset values between centres of the rings were determined.

Different geometric tendencies of the two types of interactions were observed. The intersheet aromatic-aromatic interactions (Fig. 1a) exhibit high offset values and angles between rings (2.5–3 Å, 30–40°) while the intrasheet interactions are mostly parallel displaced with angles 0–5° and offset values of 2.5–5 Å, and usually involve more than two stacked aromatic rings (Fig. 1b).

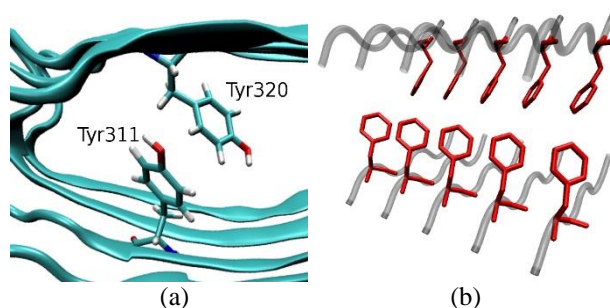


Fig. 1. Intersheet (a) and intrasheet aromatic-aromatic interactions (b)

Furthermore, the intrasheet interactions are far more frequent than the intersheet interactions. It is known that intrasheet hydrogen bonds between backbone atoms are responsible for the  $\beta$ -sheet formation and that they are stronger than  $\pi$ - $\pi$  interactions. Therefore, the intrasheet ring arrangement could be the consequence of the steric condition inside a protein  $\beta$ -sheet.

[1] R. Cukalevski, B. Boland, B. Frohm, E. Thulin, D. Walsh, S. Linse, *ACS Chem. Neurosci.*, **3** (2012) 1008–1016.

[2] R. S. Harrison, P. C. Sharpe, Y. Singh, D. P. Fairlie, *Physiol Biochem Pharmacol.*, **159** (2007) 1–77.

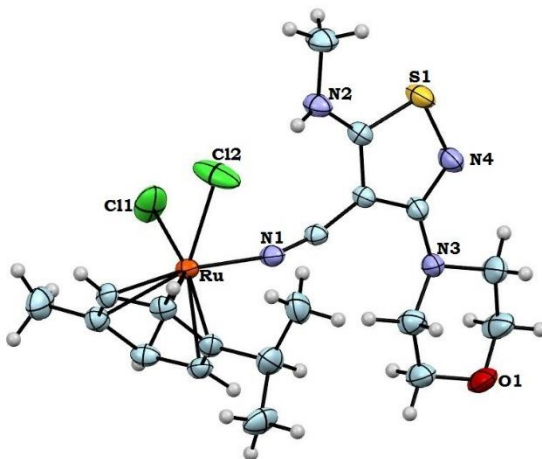
## СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА [Ru( $\eta^6$ -*p*-cimen)Cl<sub>2</sub>(5-MA-3-MorphCN-ITZ)]

**М. Ђукић<sup>1</sup>, З. Матовић<sup>1</sup>, О. Клисурић<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Природно-математички факултет, Универзитет у Крајујевицу, Радоја Домановића 12, 34000 Крајујевац, Србија; <sup>2</sup>Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трi Досијеја Обрадовића 3, 21000 Нови Сад, Србија  
e-mail: maja.djukic@kg.ac.rs

У овом раду приказана је синтеза, карактеризација и кристална структура комплекса Ru(II) са 5-метиламино-3-морфолин-4-ил-изотиазол-4-карбонитрилом (5-MA-3-MorphCN-ITZ) као лигандом (слика 1). Комплекс је добијен у синтези [(*p*-cimen)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> и 5-MA-3-MorphCN-ITZ лиганда рефлуктовањем 3 сата на температури од 100 °C у толуолу [1]. Наранџасти кристали добијени су из толуола. Карактеризација добијеног комплекса извршена је снимањем IR, <sup>1</sup>HNMR и <sup>13</sup>CNMR спектра, као и рендгенском структурном анализом. Поређењем IR спектра лиганда и синтетисаног комплекса уочава се померање за 26,92 cm<sup>-1</sup> у C≡N области (2201,66 (лиганд) – 2228,58 (комплекс)). На основу спектра и урађене рендгенске структурне анализе закључујемо да је лиганд координован за метал Ru из Ru-*p*-цимена преко азота као доносног атома -C≡N групе.

Кристалнографски подаци: кристални систем - моноклинични, просторна група P21/n, *a* = 12,5788(3), *b* = 10,1246(2), *c* = 17,3679(4) Å, α = 90°, β = 90,126(2)°, γ = 90°, *V* = 2211,89(9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4, ρ = 1,5930(1) mg/m<sup>3</sup>, μ = 1,062 mm<sup>-1</sup>. Коначна вредност *R* фактора је 0,0362 (*wR* = 0,1312; *S* = 1,209) за 3881 независних рефлексиија и 288 параметара.



Слика 1. Асиметрична јединица [Ru( $\eta^6$ -*p*-cimen)Cl<sub>2</sub>(5-MA-3-MorphCN-ITZ)] комплекса

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

## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF COMPLEX

### [Ru( $\eta^6$ -*p*-cymene)Cl<sub>2</sub>(5-MA-3-MorphCN-ITZ)]

M. Đukić<sup>1</sup>, Z. Matović<sup>1</sup>, O. Klisurić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanićeva 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; <sup>2</sup>Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Republic of Serbia

e-mail: maja.djukic@kg.ac.rs

This paper describes the synthesis, characterization and crystal structure of the complex Ru(II) with 5-(methylamino)-3-morpholin-4-ylisothiazole-4-carbonitrile (5-MA-3-MorphCN-ITZ) as a ligand (Fig. 1). The complex was successfully obtained in the synthesis of [*p*-cymene)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> and 5-MA-3-MorphCN-ITZ ligand. The resulting mixture was heated to reflux for 3 h on 100 °C in toluene [1]. The orange crystals were obtained from the toluene. Characterization of the complex was performed by IR, <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR and X-ray analyzes. Comparing the IR spectra of ligand and obtained complex there was observed the shift of 26.92 cm<sup>-1</sup> in the region of the C≡N stretching modes (2201.66 (L) – 2228.58 (C)). On the basis of the spectra and X-ray results we concluded that the ligand is coordinated to the Ru metal from Ru-*p*-cymene via nitrogen as the donor atom of -C≡N group.

Crystal data: monoclinic, space group *P*21/*n*, *a* = 12.5788(3), *b* = 10.1246(2), *c* = 17.3679(4) Å,  $\alpha$  = 90°,  $\beta$  = 90.126(2)°,  $\gamma$  = 90°, *V* = 2211.89(9) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho$  = 1.5930(1) mg/m<sup>3</sup>,  $\mu$  = 1.062 mm<sup>-1</sup>. The final *R* factor is 0.0362 (*wR* = 0.1312; *S* = 1.209) for 3881 independent reflections and 288 parameters.

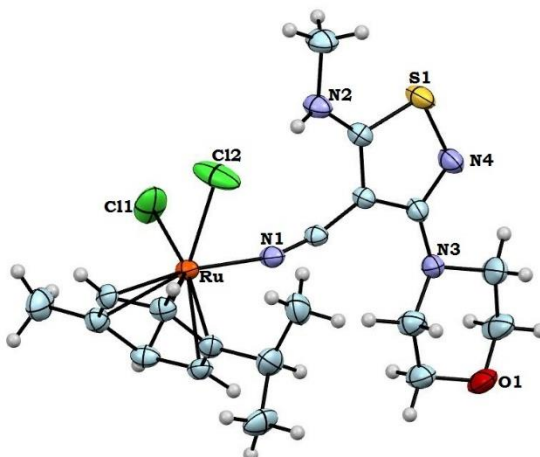


Fig. 1. The asymmetric unit of [Ru( $\eta^6$ -*p*-cymene)Cl<sub>2</sub>(5-MA-3-MorphCN-ITZ)] complex

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

## СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА КОМПЛЕКСА БАКРА(II) СА 2-АЦЕТИЛПИРИДИН-АМИНОГВАНИДИНОМ

**М. М. Радановић, Љ. С. Војиновић-Јешић, М. В. Родић, В. М. Леовац**

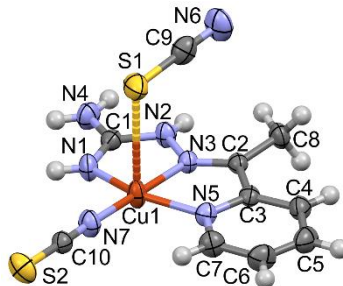
*Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Сагу, Трї Досйиёја  
Обрадовића 3, 21000 Нови Саг  
e-mail: mirjana.lalovic@dh.uns.ac.rs*

Описане су синтезе, физичко-хемијске и структурне карактеристике комплекса бакра(II) формула  $[\text{CuL}(\text{NCS})\text{Cl}]$  (**1**) и  $[\text{CuL}(\text{NCS})(\text{SCN})]$  (**2**), где је L 2-ацетилпиридин-аминогванидин.

Комплекси су добијени у реакцији топлог воденог раствора бакар(II)-ацетата и метанолног раствора L·2HCl у молском односу 1:1, а у присуству NH<sub>4</sub>NCS. Комплекс **1** добијен је као прва фракција, у веома малом приносу, док је из филтрата, као главни производ, добијен комплекс **2**.

У овим комплексима хелатни лиганд је координован у неутралној форми, као N<sub>3</sub> тридентат, и то преко пиридинског, азометинског и имино атома азота аминогванидинског фрагмента, формирајући на тај начин два петочлана хелатна прстена. Одступање од идеалне квадратно-пирамидалне геометрије описано је параметром τ<sub>5</sub> [1], који у случају комплекса **2** има веома високу вредност од 0,30(3). У случају овог комплекса, може се рећи да је Cu(II) смештен у квадратно-планарно окружење. Међутим, због положаја апикалног тиоцијанатног јона, који погодује грађењу везе са централним металним јоном, ово окружење треба сматрати квази квадратно-пирамидалним (4+1).

Све дужине Cu–лигатор веза су у опсегу 1,9452(18)–2,0120(19) Å. Све Cu–колиганди везе имају очекиване дужине, са екваторијалним лигандима ближим, а апикалним лигандима удаљенијим од метала. Депротонација аминогванидинског остатка доводи до скраћења C1–N1 и издужења C1–N2 и C1–N4 веза за око 0,02 Å, док координација хелатног лиганда доводи до промена вредности одговарајућих углова, тј. смањења N3–N2–C1 и N2–C1–N1 и повећања вредности N1–C1–N4 угла. Исте последице депротонације и координације опажене су и у структурама комплекса са сродном Шифовом базом аминогванидина и салицилалдехида [2].



[1] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1349–1356.

[2] Lj.S. Vojinović-Ješić, M.M. Radanović, M.V. Rodić, Lj.S. Jovanović, V.I. Češljević, M.D. Joksović, *Polyhedron*, **80** (2014) 90–96.

## SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF COPPER(II) COMPLEXES WITH 2-ACETILPYRIDINE-AMINO GUANIDINE

**M. M. Radanović, Lj. S. Vojinović-Ješić, M. V. Rodić, V. M. Leovac**

*Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija*

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

The syntheses, physico-chemical and structural properties of two copper(II) complexes, viz. [CuL(NCS)Cl] (**1**) and [CuL(NCS)(SCN)] (**2**), where L stands for 2-acetylpyridine-aminoguanidine, are described.

Complexes are obtained in the reaction of warm aqueous solution of copper(II)-acetate and methanolic solution of L·2HCl in a molar ratio of 1:1, in the presence of NH<sub>4</sub>NCS. Complex **1** was the first precipitate in a very low yield, while the main product of the reaction, complex **2**, was obtained from the filtrate.

In these complexes chelate ligand is coordinated in its neutral form in a tridentate N<sub>3</sub>-coordination mode, *via* pyridine, azomethine and imino nitrogens of aminoguanidine fragment, forming two fused 5-membered chelate rings. The distortion from the ideal square-pyramidal geometry is described by  $\tau_5$  parameter [1], which in the case of complex **2** has a very high value of 0.30(3). Precisely, the Cu(II) environment in complex **2** could be described as distorted square-planar. Yet, due to the presence of apical thiocyanate anion, which allows its bonding to the central metal ion, this environment should be considered as a quasi square-pyramidal (4+1).

All Cu–ligator distances are in the range of 1.9452(18)–2.0120(19) Å. All Cu–coligands bond lengths have the expected values, with the equatorial ligands closer to the metal and the axial farther away from it. Deprotonation of the AG residue leads to a shortening of C1–N1 and an elongation of C1–N2 and C1–N4 bonds by ca. 0.02 Å, while the coordination of the ligand leads to the angular changes in aminoguanidine moiety visualized through shrinking of N3–N2–C1 and N2–C1–N1, and widening of N1–C1–N4 angle. The same behavior upon deprotonation and coordination was reported for the Schiff base of aminoguanidine and salicylaldehyde [2].

[1] A.W. Addison, T.N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G.C. Verschoor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1984) 1349–1356.

[2] Lj.S. Vojinović-Ješić, M.M. Radanović, M.V. Rodić, Lj.S. Jovanović, V.I. Češljević, M.D. Joksović, *Polyhedron*, **80** (2014) 90–96.

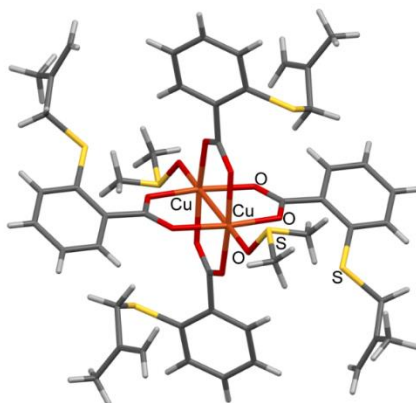
## KRISTALNA STRUKTURA BINUKLEARNOG KOMPLEKSA BAKRA(II) SA S-IZOBUTENIL DERIVATOM TIOSALICILNE KISELINE

**A. Kočović<sup>1</sup>, D. Tomović<sup>1</sup>, A. Bukonjić<sup>1</sup>, M. Nikolić<sup>1</sup>, M. Mijajlović<sup>1</sup>, V. Jevtić<sup>2</sup>, Z. Ratković<sup>2</sup>, G. Bogdanović<sup>3</sup>, S. Novaković<sup>3</sup>, S. Trifunović<sup>2</sup>, G. Radić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Fakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; <sup>2</sup>Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; <sup>3</sup>Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, P.P. 522, 11001 Beograd, Republika Srbija  
e-mail: salekg91@gmail.com

Binuklearni kompleks bakra(II) dobijen je direktnom reakcijom bakar(II)-nitrata trihidrata i bidentatnog liganda S-izobutenil derivata tiosalicilne kiseline u molskom odnosu 1:2. Reakciona smeša je zagrevana i mešana na magnetnoj mešalici 4 sata na 40°C. Tokom tog perioda smeši je dodavan vodeni rastvor litijum-hidroksida. Dobijeni zeleni talog je filtriran, ispran vodom i sušen na vazduhu. Kristali kompleksa pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su sporom prekrizalizacijom nakon nekoliko dana iz sistema DMSO-voda.

Kristalografski podaci: empirijska formula  $C_{48}H_{56}O_{10}Cu_2S_6$ ,  $Mr = 1112,4$ , monoklinični kristalni sistem, prostorna grupa  $P2_1/n$ , veličina kristala  $0,37 \times 0,22 \times 0,10$  mm,  $a = 10,8516(4)$ ,  $b = 10,2909(2)$ ,  $c = 24,7049(8)$  Å,  $\beta = 100,417(3)^\circ$ ,  $V = 2891,4(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_x = 1,361$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1,066$  mm<sup>-1</sup>. Kristalna struktura je rešena metodom teškog atoma primenom SHELXS, a utajčnjena primenom SHELXL programa:  $R_1 = 0,0621$ ,  $wR_2 = 0,1724$ ,  $S = 1,028$  za 302 parametara i 4578 nezavisnih refleksija sa  $I > 2\sigma(I)$ .



Slika 1. Kristalna stuktura binuklearnog kompleksa bakra(II) sa S-izobutenil derivatom tiosalicilne kiseline.



## THE CRYSTAL STRUCTURE OF BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEX WITH S-ISOBUTENYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID

**A. Kočović<sup>1</sup>, D. Tomović<sup>1</sup>, A. Bukonjić<sup>1</sup>, M. Nikolić<sup>1</sup>, M. Mijajlović<sup>1</sup>, V. Jevtić<sup>2</sup>, Z. Ratković<sup>2</sup>, G. Bogdanović<sup>3</sup>, S. Novaković<sup>3</sup>, S. Trifunović<sup>2</sup>, G. Radić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; <sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; <sup>3</sup>VINČA Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Republic of Serbia  
e-mail: salekg91@gmail.com

The binuclear copper(II)-complex was obtained by direct reaction of copper(II)-nitrate trihydrate and bidentate ligand S-isobutenyl derivative of thiosalicylic acid in molar ratio 1:2. Reaction mixture was heated and mixed on a magnetic stirrer at 40°C for 4 hours. During this period water solution of lithium-hydroxide was added. The obtained green precipitate was filtered, washed with water and air-dried. Crystals suitable for X-ray measurements were obtained by slow crystallization from the system of DMSO-water after few days.

Crystallographic data: empirical formula  $C_{48}H_{56}O_{10}Cu_2S_6$ ,  $Mr = 1112.4$ , monoclinic crystal system, space group  $P2_1/n$ , crystal size  $0.37 \times 0.22 \times 0.10$  mm,  $a = 10.8516(4)$ ,  $b = 10.2909(2)$ ,  $c = 24.7049(8)$  Å,  $\beta = 100.417(3)^\circ$ ,  $V = 2891.4(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_x = 1.361$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 1.066$  mm<sup>-1</sup>. Crystal structure was solved by heavy atom method using SHELXS, and refined using SHELXL program:  $R_1 = 0.0621$ ,  $wR_2 = 0.1724$ ,  $S = 1.028$  for 302 parameters and 4578 independent reflections with  $I > 2\sigma(I)$ .

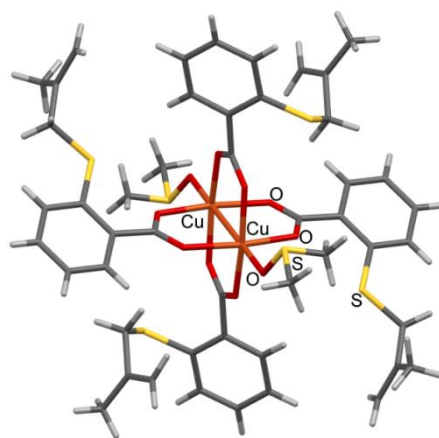


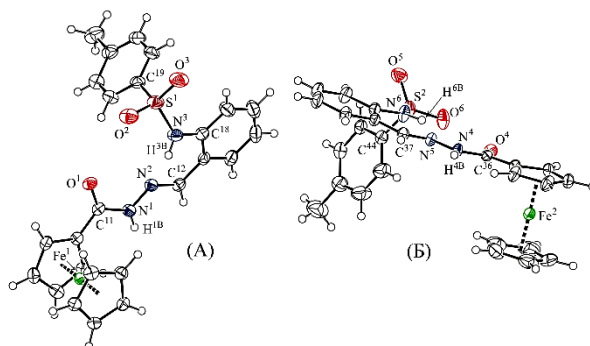
Fig. 1. Crystal structure of binuclear copper(II)-complex with S-isobutenyl derivative of thiosalicylic acid.

## ФЕРОЦЕНОИЛХИДРАЗОН 2-*N*-ТОЗИЛАМИНОБЕНЗАЛДЕХИДА: КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И КВАНТНО-ХЕМИЈСКИ ПРОРАЧУНИ

L. D. Popov<sup>1</sup>, E. A. Raspopova<sup>1</sup>, S. I. Levchenkov<sup>1,2</sup>, A. N. Morozov<sup>1</sup>,  
I. N. Shcherbakov<sup>1</sup>, A. S. Burlov<sup>1</sup>, G. G. Alexandrov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia; <sup>2</sup>Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia; <sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
e-mail: el\_ras@mail.ru

У овом раду је синтетисан фероценоилхидразон 2-*N*-тозиламинобензалдехида (**1**) и његова структура је одређена рендгенском структурном анализом. Основни кристалографски подаци за једињење **1** су: формула C<sub>25</sub>H<sub>23</sub>FeN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S, M<sub>r</sub> = 501,37, величина кристала 0,33×0,11×0,09 mm, триклинични кристални систем, просторна група *P*-1, *a* = 9,4453(4) Å, *b* = 11,6977(5) Å, *c* = 23,4047(11) Å,  $\alpha$  = 77,4728(7)°,  $\beta$  = 82,1968(7)°,  $\gamma$  = 66,5253(7)°, *V* = 2311,93(18) Å<sup>3</sup>, *Z* = 4,  $\rho_x$  = 1,440 g/cm<sup>3</sup>, *R*<sub>1</sub> = 0,0408 и *wR*<sub>2</sub> = 0,1191 за 10491 независних рефлексија са *I* > 2*s*(*I*), *R*<sub>1</sub> = 0,0612 и *wR*<sub>2</sub> = 0,1362 за свих 28053 независних рефлексија и 595 параметара утачњавања, *S* = 1,001. Две основне могуће таутомерне форме једињења **1** су хидразон и  $\alpha$ -оксиазин. Резултати рендгенске структурне анализе су показали да се у јединичној ћелији монокристала једињења **1** налазе два независна молекула (**A** и **B**) у хидразонској таутомерној форми. Квантно-хемијски прорачуни електронске и просторне структуре таутомерних форми једињења **1** на B3LYP/6-311+G(*d,p*) нивоу теорије у гасној фази и у етанолу (PCM) су показали одлично слагање са резултатима рендгенске структурне анализе.

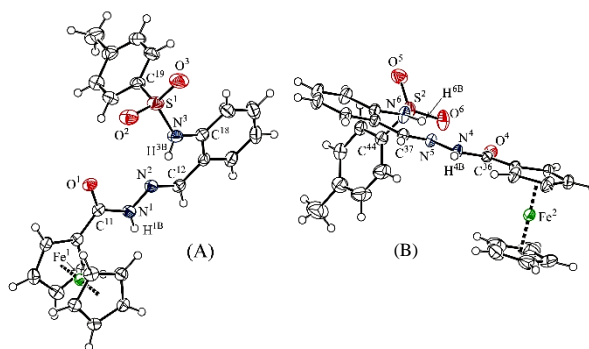


## FERROCENOYLHYDRAZONE OF 2-*N*-TOSYLAMINO BENZALDEHYDE: CRYSTAL STRUCTURE AND QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS

L. D. Popov<sup>1</sup>, E. A. Raspopova<sup>1</sup>, S. I. Levchenkov<sup>1,2</sup>, A. N. Morozov<sup>1</sup>,  
I. N. Shcherbakov<sup>1</sup>, A. S. Burlov<sup>1</sup>, G. G. Alexandrov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia; <sup>2</sup>Southern Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Rostov-on-Don, Russia; <sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia  
e-mail: el\_ras@mail.ru

Ferrocenoylhydrazone of 2-*N*-tosylaminobenzaldehyde (**1**) was synthesized and its crystal structure was determined by X-ray analysis. The main crystallographic data for compound **1** are: formula  $C_{25}H_{23}FeN_3O_3S$ , Mr = 501.37, crystal size 0.33×0.11×0.09 mm, crystal system triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 9.4453(4)$  Å,  $b = 11.6977(5)$  Å,  $Z = 4$ ,  $\rho_x = 1.440$  g/cm<sup>3</sup>,  $R_1 = 0.0408$  and  $wR_2 = 0.1191$  for 10491 independent reflections with  $I > 2s(I)$ ,  $R_1 = 0,0612$  and  $wR_2 = 0,1362$  for all 28053 independent reflections and 595 refined parameters,  $S = 1,001$ . Compound **1** can exist in two main tautomeric forms: hydrazone and  $\alpha$ -oxyazine. Results of X-ray analysis showed that compound **1** exists in the hydrazone tautomeric form in the crystal. The unit cell contains two independent molecules (**A** and **B**) with close geometric parameters. Quantum-chemical calculations of the electronic and spatial structure of compound **1** tautomers at B3LYP/6-311+G( $d,p$ ) level of theory in gas phase and ethanol (PCM) nicely agree with the results of X-ray analysis.



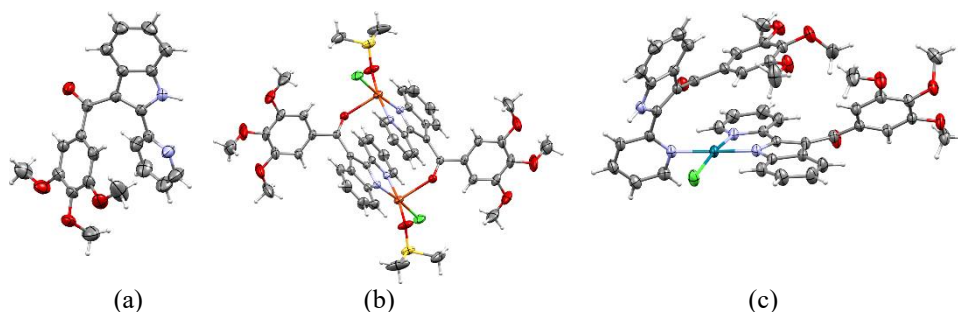
## KRISTALNE STRUKTURE (2-(PIRIDIN-2-IL)-1H-INDOL-3-IL)(3,4,5-TRIMETOKSIFENIL)-METANONA (HL) I NJEGOVIH KOMPLEKSA SA Cu(II) I Pd(II)

**N. R. Filipović<sup>1</sup>, A. S. Malešević<sup>2</sup>, T. R. Todorović<sup>2</sup>, O. R. Klisurić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6, Beograd – Zemun; <sup>2</sup>He-mijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd; <sup>3</sup>Prirodno-mate-matički fakultet, Univezitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad  
e-mail: nenadf.chem@gmail.com

Novi kompleksi Cu(II) i Pd(II) sa 2-(2'-piridil)-indolskim ligandom HL, modifikovanim dodatkom 3,4,5-trimetoksibenzoil grupe, sintetisani su sa ciljem dobijanja biološki aktivnih kompleksa prelaznih metala. Kompleksi su sintetisani reakcijom HL sa  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , odnosno  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . HL i kompleksi  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$  i  $[\text{PdL}(\text{HL})\text{Cl}]$  su dobijeni u vidu monokristala i njihova struktura je rešena rendgenskom strukturnom analizom. Kompleks Cu(II) je centrosimetrični dimer sa kvadratno-piramidalnim okruženjem oko oba metalna centra, dok je kompleks Pd(II) kvadratno-planarne geometrije. Molekulske strukture liganda HL i kompleksa prikazane su na Slici 1. Kristalno pakovanje HL i njegovih kompleksa je zasnovano na vodoničnim vezama i  $\pi$ - $\pi$  steking interakcijama.

Osnovni kristalografski podaci: HL,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 388,41$ , ortorombični sistem, prostorna grupa  $Pbca$ ,  $a = 12,861(5)$ ,  $b = 16,810(5)$ ,  $c = 18,764(5)$  Å,  $V = 4057(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1,272$  g cm<sup>-3</sup>, utaćnjavanje sa  $F^2$  (270 parametra) dalo je  $R_1 = 0,0681$ ,  $wR_2 = 0,1092$ ,  $S = 1,040$  za sve podatke i  $R_1 = 0,0458$  za 2629 refleksija sa  $I \geq 2\sigma(I)$ .  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ ,  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClCuN}_2\text{O}_5\text{S}$ ,  $M_r = 564,52$ , triklinični sistem, prostorna grupa  $P -1$ ,  $a = 7,7503(4)$ ,  $b = 12,0523(7)$ ,  $c = 13,6355(8)$  Å,  $\alpha = 83,347(5)$ ,  $\beta = 81,711(5)$ ,  $\gamma = 89,180(4)^\circ$ ,  $V = 1251,88(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho = 1,498$  g cm<sup>-3</sup>, utaćnjavanje sa  $F^2$  (338 parametra) dalo je  $R_1 = 0,0485$ ,  $wR_2 = 0,0934$ ,  $S = 1,053$  za sve podatke i  $R_1 = 0,0402$  za 3839 refleksija sa  $I \geq 2\sigma(I)$ .  $[\text{PdL}(\text{HL})\text{Cl}]$ ,  $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{ClN}_4\text{O}_8\text{Pd}$ ,  $M_r = 917,66$ , monoklinični sistem, prostorna grupa  $P2_1/n$ ,  $a = 11,8254(2)$ ,  $b = 14,7137(2)$ ,  $c = 23,3483(4)$  Å,  $\beta = 104,498(2)^\circ$ ,  $V = 3933,13(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1,550$  g cm<sup>-3</sup>, utaćnjavanje sa  $F^2$  (567 parametra) dalo je  $R_1 = 0,0396$ ,  $wR_2 = 0,0818$ ,  $S = 1,051$  za sve podatke i  $R_1 = 0,0307$  za 5884 refleksija sa  $I \geq 2\sigma(I)$ .



Slika 1. Molekulske strukture HL (a),  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$  (b) i  $[\text{PdL}(\text{HL})\text{Cl}]$  (c).

## CRYSTAL STRUCTURES OF (2-(PYRIDINE-2-YL)-1H-INDOL-3-YL)(3,4,5-TRIMETHOXYPHENYL)-METHANONE (HL) AND ITS Cu(II) AND Pd(II) COMPLEXES

**N. R. Filipović<sup>1</sup>, A. S. Malešević<sup>2</sup>, T. R. Todorović<sup>2</sup>, O. R. Klisurić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Nemanjina 6, Belgrade – Zemun; <sup>2</sup>Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade; <sup>3</sup>Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad  
e-mail: nenadf.chem@gmail.com

Novel Cu(II) and Pd(II) complexes with 2-(2'-pyridyl)-indole ligand HL, modified with 3,4,5-trimethoxybenzoyl group, were synthesized with the aim of getting biologically active transition metal complexes. The complexes were synthesized by the reaction of HL with  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ . Single crystals of HL and complexes  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$  and  $[\text{PdL}(\text{HL})\text{Cl}]$  were obtained and their structures were determined by X-ray diffraction analysis. Cu(II) complex is a centrosymmetric dimer with square-pyramidal geometry around both metal centers, while Pd(II) complex has square-planar geometry. Molecular structures of HL and complexes are given in Fig. 1. Crystal packings of HL and its Pd(II) and Cu(II) complexes are based on hydrogen bonds and  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions.

The main crystallographic data: HL,  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $M_r = 388.41$ , orthorhombic system, space group  $Pbca$ ,  $a = 12.861(5)$ ,  $b = 16.810(5)$ ,  $c = 18.764(5)$  Å,  $V = 4057(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho = 1.272$  g cm<sup>-3</sup>, refinement on  $F^2$  (270 parameters) yielded  $R_1 = 0.0681$ ,  $wR_2 = 0.1092$ ,  $S = 1.040$  for all data, and  $R_1 = 0.0458$  for 2629 observed reflections with  $I \geq 2\sigma(I)$ .  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ ,  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{ClCuN}_2\text{O}_5\text{S}$ ,  $M_r = 564.52$ , triclinic system, space group  $P -1$ ,  $a = 7.7503(4)$ ,  $b = 12.0523(7)$ ,  $c = 13.6355(8)$  Å,  $\alpha = 83.347(5)$ ,  $\beta = 81.711(5)$ ,  $\gamma = 89.180(4)^\circ$ ,  $V = 1251.88(12)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho = 1.498$  g cm<sup>-3</sup>, refinement on  $F^2$  (338 parameters) yielded  $R_1 = 0.0485$ ,  $wR_2 = 0.0934$ ,  $S = 1.053$  for all data, and  $R_1 = 0.0402$  for 3839 for observed reflections with  $I \geq 2\sigma(I)$ .  $[\text{PdL}(\text{HL})\text{Cl}]$ ,  $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{ClN}_4\text{O}_8\text{Pd}$ ,  $M_r = 917.66$ , monoclinic system, space group  $P2_1/n$ ,  $a = 11.8254(2)$ ,  $b = 14.7137(2)$ ,  $c = 23.3483(4)$  Å,  $\beta = 104.498(2)^\circ$ ,  $V = 3933.13(11)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.550$  g cm<sup>-3</sup>, refinement on  $F^2$  (567 parameters) yielded  $R_1 = 0.0396$ ,  $wR_2 = 0.0818$ ,  $S = 1.051$  for all data, and  $R_1 = 0.0307$  for 5884 observed reflections with  $I \geq 2\sigma(I)$ .

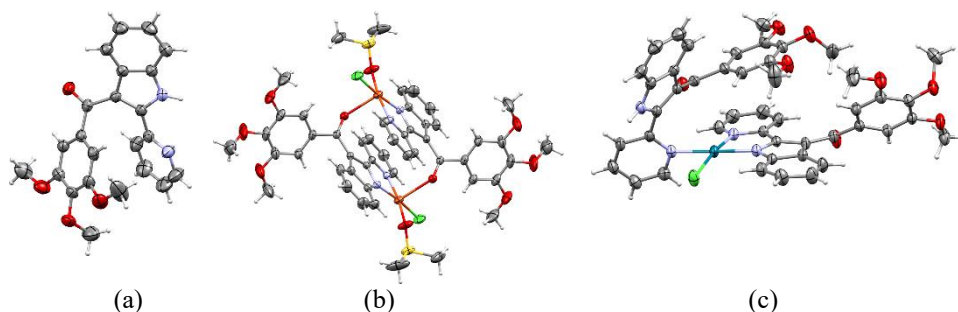


Fig. 1. Molecular structures of HL (a),  $[\text{Cu}_2\text{L}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$  (b) and  $[\text{PdL}(\text{HL})\text{Cl}]$  (c).

## KRISTALOGRAFSKO I KVANTNO-HEMIJSKO ISPITIVANJE KOMPLEKSA METALA SA AMINO DERIVATIMA

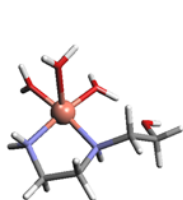
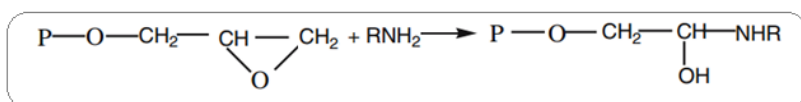
**Lj. Suručić, G. Janjić, Z. Sandić, B. Ekmešćić, A. Nastasović**

*Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija;*

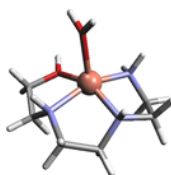
e-mail: ljilja\_m@yahoo.com

Makroporozni umreženi kopolimeri poli(GMA-co-EGDMA), modifikovani sa etilendiaminom (en), dietilentriaminom (deta) i trietilentetraaminom (teta) korišćeni su za uklanjanje teških i plemenitih metala iz vodenih rastvora. Sorpcija metala (Cu(II), Cd(II) i Ni(II)) na amino-funkcionalizovanim poli(GMA-co-EGDMA) zavisi od poroznosti, veličine čestica i tipa liganada kojima je kopolimer modifikovan [1].

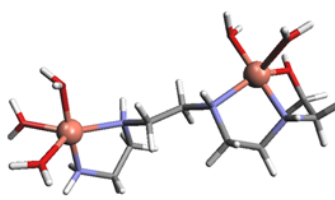
Da bismo objasnili uticaj tipa liganda na sorpciju metala urađeni su *ab initio* proračuni za konstante formiranja kompleksa metala,  $K$ . Model sistemi kompleksa metala dobijeni su analizom kristalnih struktura ekstrahovanih iz Kembričke baze strukturnih podataka (CSD). Načini koordinovanja liganada, nastalih u reakciji otvaranja epoksidnog prstena kopolimera pomoću en, deta i teta, su takođe ispitani. Statistička studija kristalnih struktura pokazala je da kompleksi Cu(II) imaju najčešće koordinacioni broj 5, kompleksi Ni(II) koordinacioni broj 6, dok kompleksi Cd(II) imaju koordinacioni broj 8. Rezultati proračuna su pokazali odlično slaganje sa podacima dobijenim iz kristalnih struktura; najstabilniji izomeri kompleksametala su najzastupljeniji u kristalnim strukturama (na slici ispod su prikazani najstabilniji izomeri kompleksi Cu(II)). Izračunate konstante formiranja kompleksa mogu da objasne i selektivnost modifikovanih kopolimera ka određenim metalima.



en\_OH



deta\_OH



teta\_OH

[1] Lj. Malović, A. Nastović, Z. Sandić, J. Marković, D. Đorđević, Z. Vuković, *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 3326–3337.

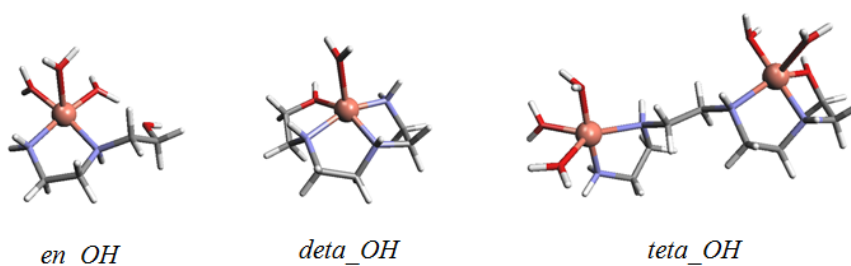
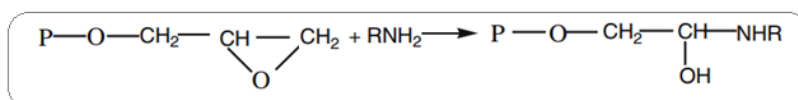
## CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE METAL COMPLEX WITH AMINO DERIVATIVES

**Lj. Suručić, G. Janjić, Z. Sandić, B. Ekmešćić, A. Nastasović**

*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia*  
e-mail: ljilja\_m@yahoo.com

Macroporous crosslinked poly(GMA-co-EGDMA) with attached ethylene diamine (en), diethylene triamine (deta) and triethylene tetramine (teta) was used for the removal of heavy and precious metals from aqueous solutions. The sorption of metals (Cu(II), Cd(II), and Ni(II)) onto amino-modified poly(GMA-co-EGDMA) depends on porosity of amino-functionalized samples, particle size, and type of ligand [1].

To explain the effect of ligand type on the sorption of metals *ab initio* calculations of formation constants for metal complexes,  $K$ , were performed. Model systems of metal complexes were obtained by analyzing the crystal structure extracted from the Cambridge Structural Database (CSD). The coordination pattern of ligands generated by ring-opening reaction of the copolymer epoxy groups with en, deta, teta were also studied. Statistical studies showed that in most of crystal structures complexes of Cu(II) usually have coordination number 5, coordination number of Ni(II) complex is 6, while for Cd(II) complexes the most common coordination numbers is 8. The results of calculation showed an excellent agreement with the data obtained from the crystal structure; the most stable isomers of metal complexes are most numerous in crystal structures. (the most stable isomers of Cu(II) complexes are shown below). Stability constants of metal complexes also can explain the selectivity of modified copolymer to certain metals.



[1] Lj. Malović, A. Nastasović, Z. Sandić, J. Marković, D. Đorđević, Z. Vuković, *J. Mater. Sci.*, **42** (2007) 3326-3337.

## DVA POLIMORFA BINUKLEARNOG KOMPLEKSA BAKRA(II) SA S-PROPIL DERIVATOM TIOSALICILNE KISELINE

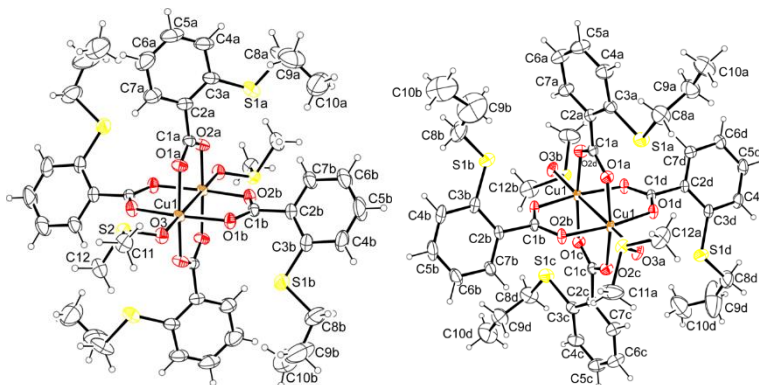
**A. Bukonjić<sup>1</sup>, D. Tomović<sup>1</sup>, A. Kočović<sup>1</sup>, M. Nikolić<sup>1</sup>, M. Mijajlović<sup>1</sup>, V. Jevtić<sup>2</sup>, Z. Ratković<sup>2</sup>, G. Bogdanović<sup>3</sup>, S. Novaković<sup>3</sup>, S. Trifunović<sup>2</sup>, G. Radić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Fakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; <sup>2</sup>Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; <sup>3</sup>Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, P.P. 522, 11001 Beograd, Republika Srbija  
e-mail: andriana.bukonjic@hotmail.com

Navedeni kompleks bakra(II) dobijen je direktnom reakcijom bakar(II)-nitrata trihidrata i S-propil derivata tiosalicilne kiseline u molskom odnosu 1:2. Reakciona smeša zagrevana je i mešana magnetnom mešalicom 4 sata na 40°C. Tokom tog perioda smeši je dodavan vodeni rastvor litijum-hidroksida. Dobijeni zeleni talog je filtriran, ispran vodom i sušen na vazduhu. Kristali kompleksa pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su sporom prekrystalizacijom nakon nekoliko dana iz sistema DMSO-voda.

Kristalografski podaci za polimorf 1: empirijska formula  $C_{44}H_{56}Cu_2O_{10}S_6$ ,  $M_r = 1064,33$ , ortorombični kristalni sistem, prostorna grupa  $Pccn$ ,  $\lambda(\text{Å}) = 0,71073$ , veličina kristala 0,50 x 0,22 x 0,15 mm,  $a = 23,6914(6)$ ,  $b = 20,7787(5)$ ,  $c = 10,1062(2)$  Å,  $V = 4975,0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 1,159$  mm<sup>-1</sup>. Kristalna struktura je rešena metodom teškog atoma primenom SHELXS, a utaćnjena pomoću programa SHELXL:  $R_1 = 0,0508$ ,  $wR_2 = 0,1406$  za 5985 nezavisnih refleksija.

Kristalografski podaci za polimorf 2: empirijska formula  $C_{44}H_{56}Cu_2O_{10}S_6$ ,  $M_r = 1064,33$ , ortorombični kristalni sistem, prostorna grupa  $P2_12_12$ ,  $\lambda(\text{Å}) = 0,71073$ , veličina kristala 0,32 x 0,25 x 0,14 mm,  $a = 22,7327(6)$ ,  $b = 20,8660(4)$ ,  $c = 10,4130(2)$  Å,  $V = 4939,31(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 1,168$  mm<sup>-1</sup>. Kristalna struktura je rešena metodom teškog atoma primenom SHELXS, a utaćnjena pomoću programa SHELXL:  $R_1 = 0,0482$ ,  $wR_2 = 0,0662$ , za 9615 nezavisnih refleksija.



Slika 1. Struktura polimorfa 1 i 2 binuklearnog kompleksa bakra(II) sa S-propil derivatom tiosalicilne kiseline



## TWO POLYMORPHS OF BINUCLEAR COPPER(II) COMPLEX WITH S-PROPYL DERIVATIVE OF THIOSALICYLIC ACID

**A. Bukonjić<sup>1</sup>, D. Tomović<sup>1</sup>, A. Kočović<sup>1</sup>, M. Nikolić<sup>1</sup>, M. Mijajlović<sup>1</sup>, V. Jevtić<sup>2</sup>, Z. Ratković<sup>2</sup>, G. Bogdanović<sup>3</sup>, S. Novaković<sup>3</sup>, S. Trifunović<sup>2</sup>, G. Radić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovica 69, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; <sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; <sup>3</sup>VINČA Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Republic of Serbia  
e-mail: andriana.bukonjic@hotmail.com

The titled copper(II)-complex was obtained by direct reaction of copper(II)-nitrate trihydrate and S-propyl derivative of thiosalicylic acid in molar ratio 1:2. Reaction mixture was heated and mixed on a magnetic stirrer at 40°C for 4 h. During this period water solution of lithium-hydroxide was added. The obtained green precipitate was filtered, washed with water and air-dried. Crystals suitable for X-ray measurements were obtained by slow crystallization from the DMSO-water system after few days.

Crystallographic data for polymorph 1: empirical formula  $C_{44}H_{56}Cu_2O_{10}S_6$ ,  $M_r = 1064.33$ , orthorhombic crystal system, space group  $Pccn$ ,  $\lambda(\text{Å}) = 0.71073$  Å, crystal size 0.50 x 0.22 x 0.15 mm,  $a = 23.6914(6)$ ,  $b = 20.7787(5)$ ,  $c = 10.1062(2)$  Å,  $V = 4975.0(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 1.159$  mm<sup>-1</sup>. Crystal structure was solved by heavy atom method using SHELXS and refined using SHELXL program:  $R_1 = 0.0508$ ,  $wR_2 = 0.1406$  for 5985 independent reflections.

Crystallographic data for polymorph 2: empirical formula  $C_{44}H_{56}Cu_2O_{10}S_6$ ,  $M_r = 1064.33$ , orthorhombic crystal system, space group  $P2_12_12$ ,  $\lambda(\text{Å}) = 0.71073$ , crystal size 0.32 x 0.25 x 0.14 mm,  $a = 22.7327(6)$ ,  $b = 20.8660(4)$ ,  $c = 10.4130(2)$  Å,  $V = 4939.31(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 1.168$  mm<sup>-1</sup>. Crystal structure was solved by heavy atom method using SHELXS and refined using SHELXL program:  $R_1 = 0.0482$ ,  $wR_2 = 0.0662$  for 4590 independent reflections.

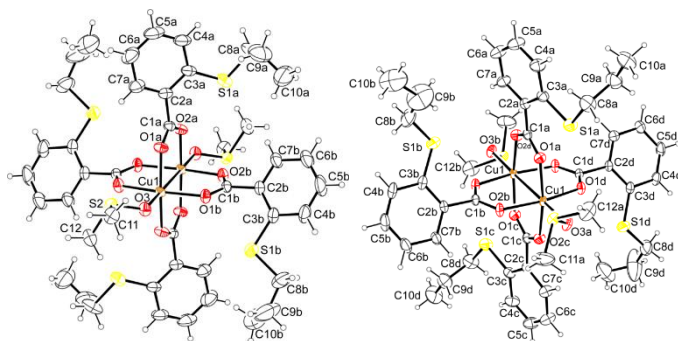


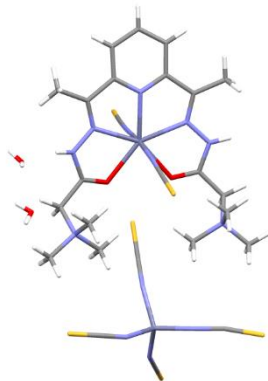
Fig. 1. Structures of polymorphs 1 and 2 of binuclear copper(II) complex with S-propyl derivative of thiosalicylic acid.

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PENTAGONALNO-BIPIRAMI-  
DALNOG KOMPLEKSA Zn(II) SA  
2,6-DIACETIPIRIDIN BIS(TRIMETILAMONIJUMACETO-  
HIDRAZONOM)**

**B. Čobeljčić<sup>1</sup>, A. Pevec<sup>2</sup>, I. Turel<sup>2</sup>, M. Milenković<sup>1</sup>, G. Bradan<sup>1</sup>, D. Radanović<sup>3</sup>,  
K. Anđelković<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija; <sup>2</sup>Fakul-  
tet za hemiju i hemijsku tehnologiju, Univerzitet u Ljubljani, Večna pot 113, 1000 Ljub-  
ljana, Slovenija; <sup>3</sup>Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beograd, Nje-  
goševa 12, P.O. Box 815, 11000 Beograd, Srbija  
e-mail: bozidar@chem.bg.ac.rs

Pentagonalno-bipirimidalni izotiocijanato kompleks Zn(II)  $[\text{ZnH}_2\text{L}][\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) sa kondenzacionim proizvodom 2,6-diacetilpiridina i Žira-  
rovog T reagensa ( $\text{H}_2\text{LCl}_2$ ) dobijen je direktnom sintezom liganda,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{NH}_4\text{SCN}$  u molskom odnosu 1 : 1 : 4. Jonsko jedinjenje **1** sastoji se iz anjonske i katjonske kompleksne vrste. Katjonska vrsta se sastoji iz pentadentatno koordinovanog liganda  $\text{H}_2\text{L}$  koji oko Zn(II) formira četiri petočlana prstena. Preostala dva koordinaciona mesta zauzi-  
maju  $\text{SCN}^-$  ligandi, tako gradeći iskrivljenu pentagonalno-bipirimidalnu geometriju oko centralnog metalnog jona. Anjonsku vrstu čini tetraedarski anjonski kompleks  $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ . Podaci kristalne strukture za **1**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_{13}\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}_2$ ,  $M_r = 906,78$ , sistem monoklinični, prostorna grupa  $P2_1/n$ ,  $a = 20,8497(3)$ ,  $b = 9,11020(10)$ ,  $c = 20,9695(2)$  Å,  $\beta = 90,7865(11)^\circ$ ,  $V = 3982,68(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1,512$  g cm<sup>-3</sup>. Ukupno je prikupljeno 14986 refleksija, od kojih je nezavisnih bilo 7812, a posmatrano 6860 [ $I > 2\sigma(I)$ ]. Struktura je rešena direktnom metodom pomoću SHELXS-97, a utaćnjena metodom najmanjih kva-  
drata baziranoj na  $F^2$  pomoću SHELXL-97. Svi ne-vodonični atomi utaćnjeni su ani-  
zotropno. Svi vodonici vezani za atome ugljenika su uključeni u model, njihovi položaji su geometrijski proračunati i utaćnjeni primenom jašućeg modela. Svi N–H vodonici i vodonici molekula kristalne vode su pronađeni u diferentnim mapama i utaćnjeni DFIX fiksiranjem dužine veze N–H = 0,88 i O–H = 0,96 odnosno  $U_{\text{iso}}(\text{N}) = 1,2U_{\text{eq}}(\text{N})$  i  $U_{\text{iso}}(\text{O}) = 1,5U_{\text{eq}}(\text{O})$ . Konačni R faktor iznosi  $R_1 = 0.0409$  [ $I > 2\sigma(I)$ ], odnosno  $wR_2 = 0.1132$  (svi podaci).

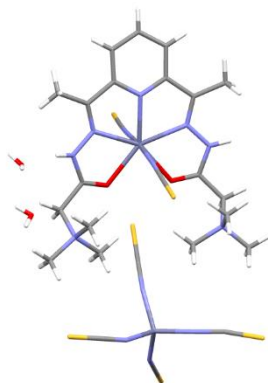


## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PENTAGONAL-BIPYRIMIDAL Zn(II) COMPLEX WITH 2,6-DIACETYLPIRIDINE BIS(TRIMETHYLAMMONIUMACETOHYDRAZONE)

**B. Čobeljić<sup>1</sup>, A. Pevec<sup>2</sup>, I. Turel<sup>2</sup>, M. Milenković<sup>1</sup>, G. Bradan<sup>1</sup>, D. Radanović<sup>3</sup>, K. Anđelković<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia;  
<sup>2</sup>Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenia; <sup>3</sup>Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, P.O. Box 815, 11000 Belgrade, Serbia  
e-mail: bozidar@chem.bg.ac.rs

Pentagonal-bipyramidal isothiocyanato complex of Zn(II)  $[\text{ZnH}_2\text{L}][\text{Zn}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**1**) with condensation product of 2,6-diacetylpyridine and Girard's T reagent ( $\text{H}_2\text{LCl}_2$ ) was prepared using direct method of synthesis in the reaction of the ligand,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{SCN}$  in molar ratio 1 : 1 : 4. The compound **1** consists of cationic and anionic complex species. The cationic part possesses the pentadentate  $\text{H}_2\text{L}$  ligand coordinated to the zinc(II) thus forming four fused five membered chelate rings. Two additional  $\text{SCN}^-$  ligands fulfill the coordination number seven forming distorted pentagonal-bipyramidal coordination geometry. The anionic part is tetrahedral complex anion  $[\text{Zn}(\text{NCS})_4]^{2-}$ . Crystal data of **1**:  $\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_{13}\text{O}_4\text{S}_6\text{Zn}_2$ ,  $M_r = 906.78$ , monoclinic, space group  $P2_1/n$ ,  $a = 20.8497(3)$ ,  $b = 9.11020(10)$ ,  $c = 20.9695(2)$  Å,  $\beta = 90.7865(11)^\circ$ ,  $V = 3982.68(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.512$  g cm<sup>-3</sup>. A total of 14,986 reflections were measured, 7812 were independent and 6860 [ $I > 2\sigma(I)$ ] were considered as observed. The structure was solved by direct methods using SHELXS-97 and refined with full-matrix least-squares procedure based on  $F^2$  using SHELXL-97. All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. All hydrogen atoms bonded to carbon were included in the model at geometrically calculated positions and refined using a riding model. The N-bound hydrogen atoms and water hydrogen atoms were located in a difference map and refined using distance restraints (DFIX) with  $\text{N-H} = 0.88$  or  $\text{O-H} = 0.96$  and with  $U_{\text{iso}}(\text{N}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{N})$  or  $U_{\text{iso}}(\text{O}) = 1.5U_{\text{eq}}(\text{O})$ , respectively. The final R indices  $R_1 = 0.0409$  [ $I > 2\sigma(I)$ ] and  $wR_2 = 0.1132$  (all data) were found.



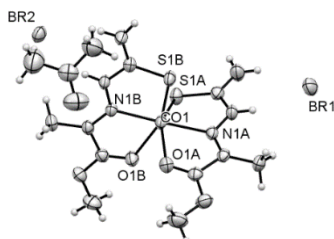
## KRISTALNE STRUKTURE PRVIH KOMPLEKSA KOBALTA(II) SA TIOSEMIKARBAZONOM METILPIRUVATA

**V. S. Miškov, M. V. Rodić, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac**

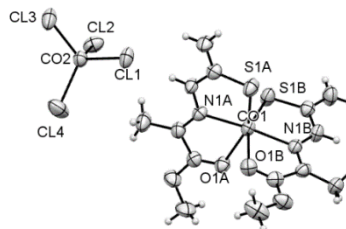
*Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трг Доситеја Обрадовића 3,  
21000 Нови Сад, Србија*

e-mail: vukoslava.miskov@dh.uns.ac.rs

U ovom radu date su strukture dva bis(ligand) kompleksa kobalta(II) sa tiosemikarbazonom metilpiruvata (HL), koordinacionih formula  $[\text{Co}(\text{HL})_2]\text{Br}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**1**) i  $[\text{Co}(\text{HL})_2][\text{CoCl}_4]$  (**2**), koji istovremeno predstavljaju i prve komplekse ovog metala sa navedenim ligandom. Kompleksi su dobijeni reakcijom acetonskih rastvora  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ili  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i liganda HL ne samo u molskom odnosu 1:2, nego i u odnosu 1:1, na sobnoj temperaturi. Kristalna struktura kompleksa je izgrađena od dikatjona  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$  i molekula acetona u slučaju kompleksa **1**, odnosno dikatjona i anjona  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  u slučaju kompleksa **2**. Ligand se koordinuje u neutralnoj formi kao *ONS* tridentat, preko atoma kiseonika estarske i atoma azota azometinske grupe, te atoma sumpora i na taj način nastaju dva petočlana metalocikla. U kompleksima oba liganda se nalaze u *mer*-konfiguraciji. Atom kobalta se nalazi u jako deformisanom oktaedarskom okruženju, na šta ukazuju vrednosti uglova  $\text{S1A-Co1-O1A}$  i  $\text{S1B-Co1-O1B}$  koji iznose  $145,57(5)^\circ$  i  $155,94(4)^\circ$  za (**1**), odnosno  $152,26(5)^\circ$  i  $156,01(5)^\circ$  za (**2**). Rastojanja kobalt–atom ligator su u opsegu  $2,075(16)$ – $2,392(6)$  Å kod (**1**), odnosno  $2,077(2)$ – $2,393(8)$  Å kod (**2**), pri čemu najdužu vezu gradi atom sumpora, a najkraću azometinski azot.



$[\text{Co}(\text{HL})_2]\text{Br}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**1**)



$[\text{Co}(\text{HL})_2][\text{CoCl}_4]$  (**2**)

Difrakcioni podaci su prikupljeni na Gemini S difraktometru (Oxford Diffraction) korišćenjem  $\text{MoK}\alpha$  zračenja. Strukture su rešene pomoću programa *SHELXT* i utačnjene metodom najmanjih kvadrata pomoću programa *SHELXL-2014*.

### Kristalografski podaci:

(**1**):  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{CoN}_6\text{O}_5\text{S}_2$ ,  $M_r = 627,23$ , triklinični sistem,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10,3796(3)$  Å,  $b = 10,9107(4)$  Å,  $c = 12,5905(5)$  Å,  $\alpha = 101,435(3)^\circ$ ,  $\beta = 101,558(3)^\circ$ ,  $\gamma = 115,576(3)^\circ$ ,  $V = 1192,86(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0,0274$ ,  $S = 1,023$ , 286 parametara, 5636 refleksija;

(**2**):  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$ ,  $M_r = 610,08$ , ortorombični sistem,  $Pccn$ ,  $a = 14,8546(3)$  Å,  $b = 19,6095(4)$  Å,  $c = 18,0338(5)$  Å,  $V = 5253,1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R = 0,0373$ ,  $S = 1,018$ , 257 parametara, 6243 refleksija.

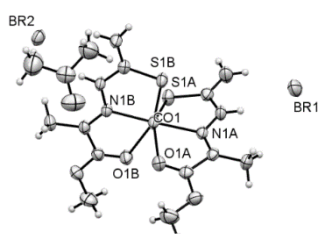
## CRYSTAL STRUCTURE OF THE FIRST COBALT(II) COMPLEXES WITH METHYL PYRUVATE THIOSEMICARBAZONE

V. S. Miškov, M. V. Rodić, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac

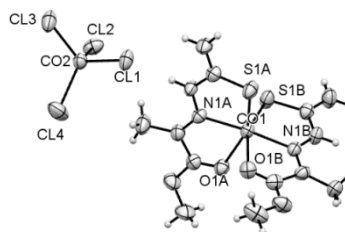
*Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia*

e-mail: vukoslava.miskov@dh.uns.ac.rs

Here we present the structure of two bis(ligand) complexes of cobalt(II) with methyl pyruvate thiosemicarbazone of the coordination formula  $[\text{Co}(\text{HL})_2]\text{Br}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (**1**) and  $[\text{Co}(\text{HL})_2][\text{CoCl}_4]$  (**2**), which also represent the first complexes of this metal with the cited ligand. By reaction of  $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , respectively, with ligand HL in acetone, complexes **1** and **2** are obtained not only in the 1:2 molar ratio, but also in 1:1 molar ratio, at room temperature. Crystal structure consists of dication  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$  and acetone as solvate in the case of complex **1**, and of  $[\text{Co}(\text{HL})_2]^{2+}$  and complex anion  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  in complex **2**. Ligand is coordinated in a neutral form as ONS tridentate, *via* carbonyl oxygen, azomethine nitrogen and sulfur atom. Such coordination results in formation of two five-membered metallocycles. In both complexes the two ligands are in the *mer*-configuration. The cobalt(II) is situated in a strongly deformed octahedral environment, as indicated by angle values  $\text{S1A-Co1-O1A}$  and  $\text{S1B-Co1-O1B}$  which are  $145.57(5)^\circ$  and  $155.94(4)^\circ$  for (**1**), and  $152.26(5)^\circ$  and  $156.01(5)^\circ$  for (**2**), respectively. Cobalt(II)–ligand bonds are in the range from 2.075(16) to 2.392(6) Å for **1**, and from 2.077(2) to 2.393(8) Å for **2**, where the longest bond is built with sulfur atom and the shortest one with azomethine nitrogen.



[Co(HL)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>·(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO (**1**)



[Co(HL)<sub>2</sub>][CoCl<sub>4</sub>] (**2**)

The data were collected on a Gemini S diffractometer (Oxford Diffraction) using MoK $\alpha$  radiation. The structures were solved using *SHELXT* and refined by full matrix least square methods on  $F^2$  using *SHELXL-2014*.

### *Crystallographic data:*

(**1**):  $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{CoN}_6\text{O}_5\text{S}_2$ ,  $M_r = 627.23$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 10.3796(3)$  Å,  $b = 10.9107(4)$  Å,  $c = 12.5905(5)$  Å,  $\alpha = 101.435(3)^\circ$ ,  $\beta = 101.558(3)^\circ$ ,  $\gamma = 115.576(3)^\circ$ ,  $V = 1192.86(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R = 0.0274$ ,  $S = 1.023$ , 286 parameters, 5636 reflections;

(**2**):  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{Co}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2$ ,  $M_r = 610.08$ , orthorhombic,  $Pccn$ ,  $a = 14.8546(3)$  Å,  $b = 19.6095(4)$  Å,  $c = 18.0338(5)$  Å,  $V = 5253.1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R = 0.0373$ ,  $S = 1.018$ , 257 parameters, 6243 reflections.

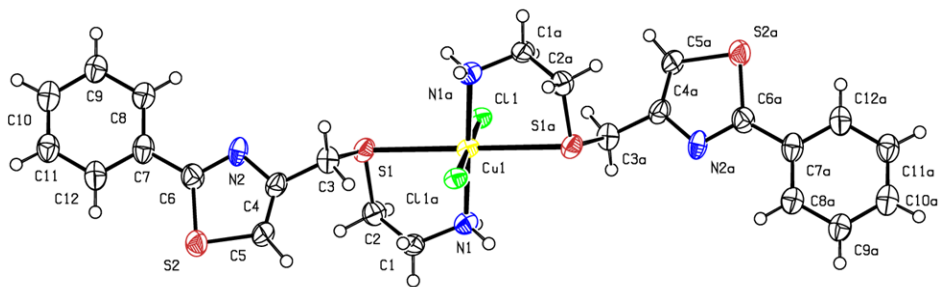
## KRISTALNA STRUKTURA BAKAR(II)-KOMPLEKSA SA 2-(2-FENIL-TIAZOL-4-ILMETILSULFANIL)-ETILAMINOM

J. M. Vujić<sup>1</sup>, A. Hatzidimitriou<sup>2</sup>, S. R. Trifunović<sup>3</sup>, A. Geronikaki<sup>4</sup>, D. Papagiannopoulou<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Agronomski fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Cara Dušana 34, 32 000 Čačak, Republika Srbija; <sup>2</sup>Institut za neorgansku hemiju, Hemijski fakultet, Prirodno-matematički fakultet, Aristotel univerzitet u Solunu, 54124, Solun, Grčka; <sup>3</sup>Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34 000 Kragujevac, Republika Srbija; <sup>4</sup>Katedra za farmaceutsku hemiju, Institut za farmaciju, Fakultet medicinskih nauka, Aristotel univerzitet u Solunu, 54124, Solun, Grčka  
e-mail: jelenav@kg.ac.rs

Novi bakar(II)-kompleks sa 2-(2-fenil-tiazol-4-ilmetilsulfanil)-etilaminom (L), formule  $\text{CuCl}_2\text{L}_2$ , sintetisan je i njegova kristalna struktura prikazana je na slici 1. Kompleks je sintetisan u reakciji bakar(II)-hlorida sa ligandom L u metanolu nakon mešanja 5 h. Zelenkasti kompleks u čvrstom stanju izolovan je filtriranjem, ispran vodom i osušen na sobnoj temperaturi. Zeleni monokristali  $\text{CuCl}_2\text{L}_2$ , pogodni za rendgensku strukturnu analizu, dobijeni su sporom prekrizalizacijom iz smeše etar/metanol. Difrakcioni podaci su sakupljeni na sobnoj temperaturi na Bruker Kappa Apex 2 difraktometru opremljenim trijumf monohromatorom. Jedinjenje je okarakterisano na osnovu IC spektroskopije i rendgenske strukturne analize.

*Kristalografski podaci:*  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{S}_4$ ;  $M_r = 635,23$ , monokliničan sistem, prostorna grupa  $P2_1/c$ , veličina kristala  $0,17 \times 0,16 \times 0,06 \text{ mm}^3$ ,  $a = 19,911(11)$ ,  $b = 8,771(4)$ ,  $c = 8,088(4) \text{ Å}$ ,  $\beta = 93,416(15)^\circ$ ,  $V = 1409,9(12) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 654$ ,  $\mu = 1,282 \text{ mm}^{-1}$ ,  $D_x = 1,496 \text{ g cm}^{-3}$ . Utačnjavanje sa  $F^2$  (160 parametara) dalo je  $R = 0,0470$  i  $wR = 0,1012$  za 1881 refleksija,  $S = 1,00$ .



Slika 1. Kristalna struktura  $\text{CuCl}_2\text{L}_2$

## CRYSTAL STRUCTURE OF COPPER(II) COMPLEX WITH 2-(2-PHENYL-THIAZOL-4-YLMETHYLSULFANYL)-ETHYLAMINE

J. M. Vujić<sup>1</sup>, A. Hatzidimitriou<sup>2</sup>, S. R. Trifunović<sup>3</sup>, A. Geronikaki<sup>4</sup>, D. Papagiannopoulou<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Agronomy, University of Kragujevac, Cara Dušana 34, 32 000 Èaèak, Republic of Serbia; <sup>2</sup>Department of Inorganic Chemistry, School of Chemistry, Faculty of Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece; <sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanoviæa 12, 34 000 Kragujevac, Republic of Serbia; <sup>4</sup>Department of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, Faculty of Health Sciences, Aristotle University of Thessaloniki, 54124, Thessaloniki, Greece

e-mail: jelenav@kg.ac.rs

A new copper(II) complex with 2-(2-phenyl-thiazol-4-ylmethylsulfanyl)-ethylamine (L), with formula  $\text{CuCl}_2\text{L}_2$ , was synthesized and its crystal structure is given herein (Fig. 1). The complex was prepared by reaction of copper(II) chloride with L in methanol after stirring for 5 h. The greenish solid complex was isolated by filtration, washed with water and dried at room temperature. Deep green single crystals of  $\text{CuCl}_2\text{L}_2$  suitable for X-ray measurements were obtained by slow recrystallization from ether/methanol mixture. Diffraction data were collected at ambient temperature on a Bruker Kappa Apex 2 diffractometer equipped with a triumph monochromator. Compound has been characterized on the basis of IR spectroscopy and X-ray crystal structure analysis.

*Crystallographic data:*  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{S}_4$ ;  $M_r = 635.23$ , monoclinic, space group  $P2_1/c$ , crystal size  $0.17 \times 0.16 \times 0.06 \text{ mm}^3$ ,  $a = 19.911(11)$ ,  $b = 8.771(4)$ ,  $c = 8.088(4) \text{ Å}$ ,  $\beta = 93.416(15)^\circ$ ,  $V = 1409.9(12) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 654$ ,  $\mu = 1.282 \text{ mm}^{-1}$ ,  $D_x = 1.496 \text{ g cm}^{-3}$ . The refinement on  $F^2$  (160 parameters) yielded  $R = 0.0470$  and  $wR = 0.1012$  for 1881 reflections,  $S = 1.00$ .

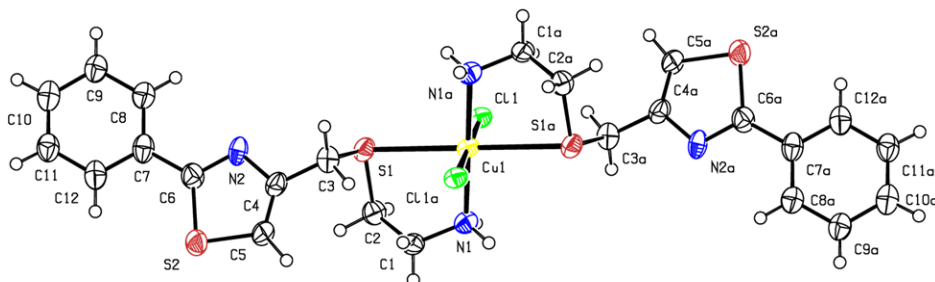


Fig. 1. Crystal structure of  $\text{CuCl}_2\text{L}_2$

## KRISTALNA STRUKTURA KOMPLEKSA KOBALTA(II) SA 2,2'-BIPIRIDINOM I ANJONOM MELITNE KISELINE

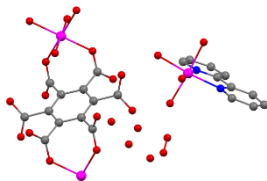
**L. Radovanović<sup>1</sup>, J. Rogan<sup>2</sup>, D. Poletić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; <sup>2</sup>Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija  
e-mail: lradovanovic@tmf.bg.ac.rs

Zbog postojanja velikog broja atoma kiseonika, benzenheksakarboksilna ili melitna kiselina (H<sub>6</sub>mell) je fascinantan polikarboksilatni ligand za sintezu visoko umreženih koordinacionih jedinjenja [1]. Reakcijom izmene liganada između Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>6</sub>mell i 2,2'-bipiridina (bipy) dobijeno je koordinaciono jedinjenje formule {[Co(bipy)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(mell)]·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>. Analiza kristalne strukture pokazala je da se strukturni fragment kompleksa (slika 1) sastoji od dva nezavisna dela. Kompleksni katjon sadrži jon Co(II) za koji je helatno koordiniran ligand bipy i četiri molekula vode. Polimerni kompleksni anjon takođe sadrži jone Co(II) koordinirane sa po dva molekula vode i premošćene anjonima mell<sup>6-</sup>. Osim toga, u kristalnoj rešetki postoji još pet nekoordiniranih molekula vode.

Jon mell<sup>6-</sup> je centrosimetričan, bis-helatni i ima četiri monodentatno koordinirane COO-grupe, dok dve COO-grupe ostaju slobodne. Kompleksni anjoni povezani su u cik-cak lanac koji se pruža duž pravca [100] (slika 2). U oba dela, koordinaciona geometrija oko Co(II)-jona može se opisati kao oktaedarska i ona obuhvata četiri O-atoma iz četiri COO-grupe i dva O-atoma iz dva molekula vode u slučaju anjonskog dela, a dva N-atoma iz bipy i četiri O-atoma iz četiri molekula vode koji pripadaju katjonskom delu kompleksa. Piridinski prstenovi liganada bipy skoro su koplanarni, sa diedarskim uglom od samo 4,4(1) °.

Mreža vodoničnih veza obuhvata sve molekule vode i sve COO-grupe, što dovodi do formiranja složene trodimenzionalne strukture. Između naizmenično postavljenih liganada bipy postoje jake „face to face“ π-π interakcije sa Cg...Cg rastojanjima 3,529(2) i 3,589(2) Å, koje dodatno stabilizuju kristalnu strukturu kompleksa.



Slika 1. Strukturni fragment kompleksa {[Co(bipy)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>][Co<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(mell)]·5H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>

*Kristallografski podaci:* C<sub>32</sub>H<sub>56</sub>Co<sub>3</sub>N<sub>4</sub>O<sub>32</sub>, M<sub>r</sub> = 1185,60, triklinični sistem, prostorna grupa P $\bar{1}$ , a = 8,522(2), b = 11,840(2), c = 12,201(2) Å, α = 83,01(3), β = 74,20(3), γ = 77,47 (3) °, V = 1153,8(4) Å<sup>3</sup>, Z = 2, F(000) = 613, ρ<sub>x</sub> = 1,706 g cm<sup>-3</sup>, μ(MoKα) = 1,174 mm<sup>-1</sup>. Utačnjavanje sa F<sup>2</sup> (386 parametara) dalo je R<sub>1</sub> = 0,0514, wR<sub>2</sub> = 0,1169, S = 1,053 za sve podatke, i R<sub>1</sub> = 0,0434 za 3788 refleksija sa I ≥ 2σ(I).

[1] M.Y. Li, S.C. Sevov, *CrystEngComm*, **15** (2013) 1225–1234.



## CRYSTAL STRUCTURE OF COBALT(II) COMPLEX WITH 2,2'-BIPYRIDINE AND ANION OF MELLITIC ACID

**L. Radovanović<sup>1</sup>, J. Rogan<sup>2</sup>, D. Poletić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Innovation Center of Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; <sup>2</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia  
e-mail: lradovanovic@tmf.bg.ac.rs

Due to the large number of oxygen atoms, benzenhexacarboxylic or mellitic acid ( $H_6\text{mell}$ ) is a fascinating polycarboxylate ligand for the synthesis of multidimensional coordination frameworks [1]. Starting from  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Na}_6\text{mell}$  and 2,2'-bipyridine (bipy), we have prepared a coordination compound with the formula  $\{[\text{Co}(\text{bipy})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}_2(\text{mell})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\}_n$  by ligand exchange reaction. The crystal structure analysis revealed that structural fragment (Fig. 1) consists of two independent parts. Complex cation includes Co(II) ion with chelately coordinated bipy ligand and four water molecules. The polymeric complex anion also comprises of Co(II) ions, but coordinated with two water molecules and bridged by  $\text{mell}^{6-}$  anions. In addition, there are five lattice water molecules.

$\text{Mell}^{6-}$  is a centrosymmetric ligand, coordinated as bis-chelate with four monodentately coordinated COO groups, while two COO groups are uncoordinated. Complex anions are connected into the zigzag chain running along [100] direction (Fig. 2). In both parts, the coordination geometry around Co(II) atoms can be described as octahedral comprised of four O atoms from two COO groups and two O atoms from two water molecules in the anionic part, and two N atoms from bipy and four O atoms from four water molecules belonging to the cationic part of the complex. The pyridyl rings of bipy are almost coplanar with dihedral angle of only  $4.4(1)^\circ$ .

The network of hydrogen bonds involves all water molecules and all COO groups, resulting in a very complex three-dimensional framework. The crystal structure is further stabilized by strong face to face  $\pi$ - $\pi$  interactions between alternating bipy ligands at  $\text{Cg}\cdots\text{Cg}$  distances of  $3.529(2)$  and  $3.589(2)$  Å.

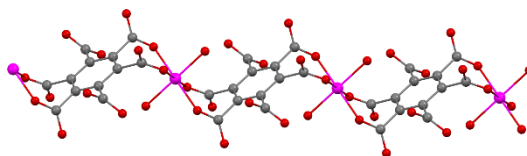


Fig. 2. The zigzag chain of the complex anions

*Crystal data:*  $\text{C}_{32}\text{H}_{56}\text{Co}_3\text{N}_4\text{O}_{32}$ ,  $M_r = 1185.60$ , triclinic,  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.522(2)$ ,  $b = 11.840(2)$ ,  $c = 12.201(2)$  Å,  $\alpha = 83.01(3)$ ,  $\beta = 74.20(3)$ ,  $\gamma = 77.47(3)^\circ$ ,  $V = 1153.8(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $F(000) = 613$ ,  $\rho_x = 1.706$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.174$  mm<sup>-1</sup>. The refinement on  $F^2$  (386 parameters) yielded  $R_1 = 0.0514$ ,  $wR_2 = 0.1169$ ,  $S = 1.053$  for all data, and  $R_1 = 0.0434$  for 3788 observed reflections with  $I \geq 2\sigma(I)$ .

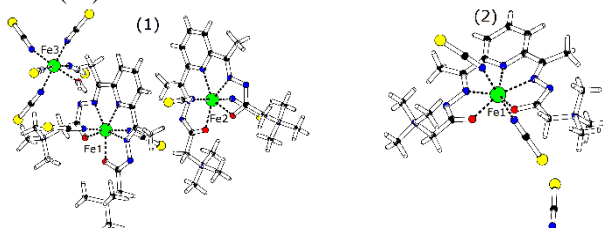
[1] M.Y. Li, S.C. Sevov, *CrystEngComm*, **15** (2013) 1225–1234.

## SINTEZA I KARAKTERIZACIJA PENTAGONALNO BIPIRAMIDALNIH KOMPLEKSA Fe(III) SA 2,6-DIACETIL-PIRIDIN BIS(TRIMETILAMONIJUMACETO- HIDRAZONOM)

**D. Radanović<sup>1</sup>, A. Pevec<sup>2</sup>, I. Turel<sup>2</sup>, M. Milenković<sup>3</sup>, B. Čobeljić<sup>3</sup>, G. Brađan<sup>3</sup>,  
K. Anđelković<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, P.O. Box 815, 11000 Beograd, Srbija; <sup>2</sup>Fakultet za hemiju i hemijsku tehnologiju, Univerzitet u Ljubljani, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenija; <sup>3</sup>Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija  
e-mail: radanovic@chem.bg.ac.rs

U templatnoj kondenzacionoj reakciji 2,6-diacetilpiridina i Žirarovog T reagensa u prisustvu Fe(III) i amonijum tiocijanata dobijeni su  $[\text{Fe}_2(\text{L})_2(\text{NCS})_4][\text{Fe}(\text{NCS})_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) i  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]\text{SCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) kompleksi u kristalnoj formi iz istog matičnog rastvora i okarakterisani pomoću rendgenske strukturne analize. Strukturnu jedinicu kompleksa (**1**) čine dva kompleksna katjona  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]^+$  PBPY-7 geometrije, kompleksni anjon  $[\text{Fe}(\text{NCS})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  oktaedarske geometrije i četiri molekula nekoordinovane vode. Strukturnu jedinicu kompleksa (**2**) čini kompleksni katjon  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]^+$  PBPY-7 geometrije, tiocijanatni kontra anjon i dva molekula nekoordinovane vode. U katjonskom delu kompleksa (**1**) i (**2**) PBPY-7 geometrije pentadentatni ligand je koordinovan za Fe(III)-jon u cviter jonskoj formi preko  $\text{N}_3\text{O}_2$  seta donorskih atoma formirajući četiri fuzionisana petočlana helatna prstena, dok se dva monodentatna izotiocijanato liganda nalaze u apikalnim pozicijama. Za komplekse Fe(III) kao i za ranije ispitivane izotiocijanato komplekse Co(II) [1], Ni(II) [1] i Mn(II) [2] sa 2,6-diacetilpiridin bis(trimetilamonijumacetohidrazonom) uočene su značajne strukturne razlike u orijentaciji pozitivno naelektrisanih trimetilamonijum fragmenata u odnosu na ekvatorijalnu koordinacionu ravan pentagonalne bipiramide. Kristalografski podaci za (**1**): sistem trikliničan, *P*-1;  $a = 12.1021(3)$  Å,  $b = 15.9085(5)$  Å,  $c = 20.0448(6)$  Å,  $\alpha = 95.611(2)^\circ$ ,  $\beta = 95.470(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110.266(3)^\circ$ ;  $V = 3568.2(2)\text{Å}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $D_x = 1.451$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $R[I > 2\sigma(I)] = 0.069$  i  $wR(F^2) = 0.189$  i za (**2**): sistem trikliničan, *P*-1;  $a = 7.5016(9)$  Å,  $b = 11.846(1)$  Å,  $c = 18.201(2)$  Å,  $\alpha = 82.959(7)^\circ$ ,  $\beta = 89.790(8)^\circ$ ,  $\gamma = 79.031(9)^\circ$ ;  $V = 1575.6(3)\text{Å}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $D_x = 1.382$  g  $\text{cm}^{-3}$ ;  $R[I > 2\sigma(I)] = 0.070$  i  $wR(F^2) = 0.148$ .



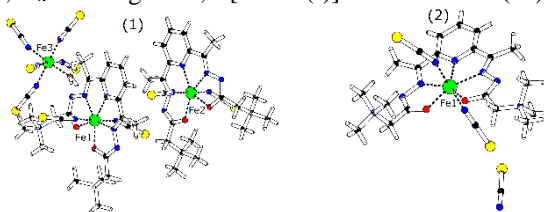
- [1] G. Brađan, B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, D. Radanović, M. Šumar-Ristović, K. Adaila, M. Milenković, K. Anđelković, *J. Coord. Chem.*, **69** (2016) 801–811.  
[2] Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, G. A. Bogdanović, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, V. Divjaković, M. D. Joksović, *Inorg. Chem. Commun.*, **13** (2010) 1085–1088.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PENTAGONAL BIPYRAMIDAL Fe(III) COMPLEXES WITH 2,6-DIACETYL-PYRIDINE BIS(TRIMETHYLAMMONIUMACETOHYDRAZONE)

**D. Radanović<sup>1</sup>, A. Pevec<sup>2</sup>, I. Turel<sup>2</sup>, M. Milenković<sup>3</sup>, B. Čobeljić<sup>3</sup>, G. Brađan<sup>3</sup>, K. Anđelković<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, P.O. Box 815, 11000 Belgrade, Serbia;* <sup>2</sup>*Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenia;* <sup>3</sup>*Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia*  
e-mail: radanovic@chem.bg.ac.rs

In the template condensation reaction of 2,6-diacetylpyridine and Girard's T reagent in the presence of Fe(III) and ammonium thiocyanate the crystalline  $[\text{Fe}_2(\text{L})_2(\text{NCS})_4][\text{Fe}(\text{NCS})_5(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**1**) and  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]\text{SCN}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2**) complexes were obtained from the same mother liquor and characterized by X-ray single-crystal analysis. The structural unit of complex (**1**) consists of two complex cations  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]^+$  of PBPY-7 geometry, complex anion  $[\text{Fe}(\text{NCS})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  of octahedral geometry and four non-coordinated water molecules. The structural unit of complex (**2**) consists of complex cation  $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]^+$  of PBPY-7 geometry, thiocyanate counter anion and two non-coordinated water molecules. In the cationic part of complexes (**1**) and (**2**) of PBPY-7 geometry the pentadentate ligand is coordinated to Fe(III)-ion in zwitter ionic form through  $\text{N}_3\text{O}_2$  set of donor atoms forming four fused 5-membered chelate rings, while two monodentate  $\text{NCS}^-$  ligands reside in apical positions. The Fe(III) complexes, as well as, the previously studied izothiocyanato complexes of Co(II) [1], Ni(II) [1] and Mn(II) [2] with 2,6-diacetylpyridine bis(trimethylammoniumaceto)hydrazone exhibit significant structural differences in orientation of positively charged trimethylammonium fragments with respect to the equatorial coordination plane of pentagonal bipyramid. Crystallographic data for (**1**): system triclinic, *P*-1;  $a = 12.1021(3)$  Å,  $b = 15.9085(5)$  Å,  $c = 20.0448(6)$  Å,  $\alpha = 95.611(2)^\circ$ ,  $\beta = 95.470(2)^\circ$ ,  $\gamma = 110.266(3)^\circ$ ;  $V = 3568.2(2)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $D_x = 1.451$  g cm<sup>-3</sup>;  $R[I > 2\sigma(I)] = 0.069$  and  $wR(F^2) = 0.189$  and for (**2**): system triclinic, *P*-1;  $a = 7.5016(9)$  Å,  $b = 11.846(1)$  Å,  $c = 18.201(2)$  Å,  $\alpha = 82.959(7)^\circ$ ,  $\beta = 89.790(8)^\circ$ ,  $\gamma = 79.031(9)^\circ$ ;  $V = 1575.6(3)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ ;  $D_x = 1.382$  g cm<sup>-3</sup>;  $R[I > 2\sigma(I)] = 0.070$  and  $wR(F^2) = 0.148$ .



- [1] G. Brađan, B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, D. Radanović, M. Šumar-Ristović, K. Adaila, M. Milenković, K. Anđelković, *J. Coord. Chem.*, **69** (2016) 801–811.
- [2] Lj. S. Vojinović-Ješić, V. I. Češljević, G. A. Bogdanović, V. M. Leovac, K. Mészáros Szécsényi, V. Divjaković, M. D. Joksović, *Inorg. Chem. Commun.*, **13** (2010) 1085–1088.

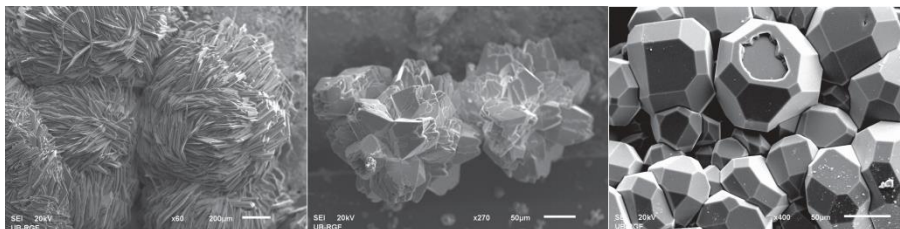
## SEKUNDARNI SULFATNI MINERALI NASTALI ALTERACIJOM PIRITA

**P. Dabić, S. Kovač, A. Zdravković**

Univerzitet u Beogradu, Rudarsko–geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija  
e-mail: predrag.dabic@rgf.bg.ac.rs

Polirani uzorak borske rude koji primarno sadrži pirit ( $\text{FeS}_2$ ), enargit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) i male količine petrogenih minerala čuvan je u maloj plastičnoj kutiji oko 30 godina. Na površini preparata formirali su se različito obojeni kristali sekundarnih mineralnih vrsta. Novoformirani minerali identifikovani su kombinacijom skenirajuće elektronske mikroskopije i rendgenske difrakcije na polikristalnom materijalu. SEM-EDS analiza korišćena je za ispitivanje morfoloških karakteristika i hemijskog sastava, dok je rendgenska difrakcija korišćena za identifikaciju mineralnih faza.

Određene su tri različite mineralne vrste: rombični romboklas,  $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , monoklinični somolnokit,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , i teseralni voltait,  $\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Sva tri minerala javljaju se kao produkti alteracije različitih sulfida gvožđa (naročito pirita, markasita, pirotina), često kao skrame i prahovi zajedno sa ostalim sulfatima gvožđa [1-3].



**Sl. 1. SEM mikrografije identifikovanih minerala:  
a) romboklas, b) somolnokit i c) voltait.**

Raspadanje pirita predstavlja primarni izvor jona gvožđa i dovodi do povećanja kiselosti sredine što za posledicu ima precipitaciju različitih sulfata procesima oksidacije, hidrolize i evaporacije. Ovi procesi česti su u napuštenim rudnicima sulfida, kao i na sulfidnim izdancima. U metal-sulfatne komplekse mogu se ugraditi i potencijalno štetni hemijski elementi (na primer arsen), stoga rastvaranje ovih soli može imati negativan uticaj na vodeni ekosistem [1]. Zato je veoma važno razumeti mehanizme nastanka sekundarnih minerala i njihovu ulogu u posledicama rudarenja na životnu sredinu.

- [1] J. M. Hammarstrom, R. R. Seal II, A. L. Meier, J. M. Kornfeld, *Chem. Geol.*, **215** (2005) 407–431.  
[2] Yu. N. Zanin, G. M. Pisareva, A. G. Zamirailova, V. G. Eder, *Lithol. Miner. Resour.*, **44** (2009) 267–269.  
[3] H. E. Merwin, E. Posnjak, *Am. Mineral.*, **22** (1937) 567–571.

## SECONDARY SULFATE MINERALS ASSOCIATED WITH THE WEATHERING OF PYRITE

**P. Dabić, S. Kovač, A. Zdravković**

*University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Dušina 7, 11000 Belgrade, Serbia*

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

The polished ore sample from Bor which primarily contains pyrite ( $\text{FeS}_2$ ), enargite ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_4$ ) and small amount of rock-forming minerals was kept in the small plastic box almost 30 years. When it was taken out different colored crystals of secondary minerals were observed. These secondary minerals were identified by a combination of scanning electron microscopy and X-ray powder diffraction. SEM-EDS analysis was used to investigate the morphological characteristics and their chemical composition, whereas XRPD was used for identification of mineral phases.

Three different minerals were detected: orthorhombic rhomboclase,  $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}^{3+}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , monoclinic szomolnokite,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , and cubic voltaite,  $\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . All three minerals are well known as an alteration products of iron sulphide minerals (especially pyrite, marcasite, pyrrhotite) frequently found as crusts and powders associated with other iron sulphates [1-3].

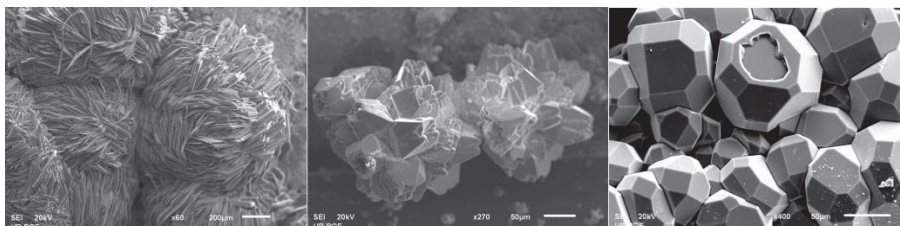


Fig. 1. SEM micrographs of identified minerals: a) rhomboclase, b) szomolnokite and c) voltaite.

Weathering of pyrite provides the primary source of Fe-ions and acidity that leads to precipitation of sulfate minerals by numerous processes including oxidation, hydrolysis and evaporation. These processes occur naturally in sulfidic mine wastes, as well as sulfidic outcrops away from mineral deposits. Metal-sulfate salts may also incorporate potentially hazardous elements (for example As), therefore highly soluble sulfate salts can potentially affect aquatic ecosystems when they are dissolved by waters of low ionic strength (rain, snowmelt) [1]. For that reason, it is very important to understand the mechanism of secondary minerals formation and their role in the environmental consequences of mining.

- [1] J. M. Hammarstrom, R. R. Seal II, A. L. Meier, J. M. Kornfeld, *Chem. Geol.*, **215** (2005) 407–431.
- [2] Yu. N. Zanin, G. M. Pisareva, A. G. Zamirailova, V. G. Eder, *Lithol. Miner. Resour.*, **44** (2009) 267–269.
- [3] H. E. Merwin, E. Posnjak, *Am. Mineral.*, **22** (1937) 567–571.

**BIZMUT-FERIT DOPIRAN GADOLINIJUMOM**

**A. Dapčević<sup>1</sup>, D. Luković Golić<sup>2</sup>, A. Radojković<sup>2</sup>, J. Ćirković<sup>2</sup>, G. Branković<sup>2</sup>,  
Z. Branković<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija;* <sup>2</sup>*Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu, Kneza Višeslava 1a, 11030 Beograd, Srbija*  
e-mail: hadzi-tonic@tmf.bg.ac.rs

Magnetno-električni multiferoici jedni su od najatraktivnijih materijala poslednjih godina s obzirom na moguću primenu u uređajima za skladištenje podataka, sensorima i „*spintronic*” uređajima. Bizmut-ferit, BiFeO<sub>3</sub>, je poznati multiferoik za koga je karakteristično postojanje i feroelektriciteta i magnetizma iznad sobne temperature. Magnetna, električna i optička svojstva BiFeO<sub>3</sub> mogu se poboljšati dopiranjem lantanoidima jer ovi dopanti povećavaju magnetizaciju [1].

Mikrokristalni uzorci gadolinijumom dopiranih BiFeO<sub>3</sub> dobijeni su metodom potpunog otparavanja rastvarača, tj. vode, prema proceduri koju su predložili Sakar i koautori [2]. Mešanjem na magnetnoj mešalici rastvora Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O i Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O i njihovim zagrevanjem do 80 °C i potpunog uparavanja, nastali su prahovi mrkocrvene boje. Nakon sušenja tokom 2 h na 90 °C, prahovi su kalcinirani na 650 °C u cevnoj peći tokom 3 h. Dobijeni mikrokristalni uzorci sastava Bi<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0,075, 0,05, 0,03 i 0,01) ispresovani su u vidu tableta i sinterovani 6 h na 870 °C.

Podaci za Ritveldovo utajnjavanje prikupljeni su na sprajšenim sinterovanim uzorcima na difraktometru Ital Structure APD 2000 sa CuK $\alpha$  zračenjem ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) u intervalu 20 – 100 °2 $\theta$  sa korakom od 0,02 ° i vremenom zadržavanja od 10 s po koraku. Za utajnjavanje strukture korišćeni su programski paketi FULLPROF i WINPLOTR.

Analizom difraktograma najpre je određen fazni sastav polikristalnih uzoraka. U svim uzorcima identifikovan je romboedarski Bi<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (prostorna grupa R3c) uz prisustvo manje od 3 % faze Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Primećen je trend smanjenja zapremine jedinične ćelije sa povećanjem sadržaja gadolinijuma.

Nakon što su određeni položaji atoma, izračunate su vrednosti rastojanja (Bi,Gd)–Fe i dužine veza Bi–O da bi se procenilo izmeštanje katjona duž [111], jer je ono dobar pokazatelj električne polarizacije u uzorcima Bi<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub>. Najveća električna polarizacija predviđa se za uzorak sa najvećim sadržajem dopanta, tj. Bi<sub>0,925</sub>Gd<sub>0,075</sub>FeO<sub>3</sub>, s obzirom na to da je najveće rastojanje između katjona nađeno kod ovog uzorka. Očekuje se da uzorak sa najnižim sadržajem dopanta, tj. Bi<sub>0,99</sub>Gd<sub>0,01</sub>FeO<sub>3</sub>, ima najizraženiji antiferomagnetizam jer ga karakteriše najmanji ugao Fe–O–Fe. Ovaj ugao pokazuje nivo preklapanja Fe(3d)–O(2p) orbitala u kristalnoj strukturi, od koga zavisi antiferomagnetno sprezanje između nesusednih Fe<sup>3+</sup>-katjona preko O<sup>2-</sup>-anjona.

[1] A. Mukherjee, S. Basu, P. K. Manna, S. M. Yusuf, M. Pal, *J. Mater. Chem.*, **C2** (2014) 5885–5891.

[2] M. Sakar, S. Balakumar, P. Saravanan, S. N. Jaisankar, *Mater. Res. Bull.*, **48** (2013) 2878–2885.

## GADOLINIUM DOPED BISMUTH FERRITE

**A. Dapčević<sup>1</sup>, D. Luković Golić<sup>2</sup>, A. Radojković<sup>2</sup>, J. Čirković<sup>2</sup>, G. Branković<sup>2</sup>, Z. Branković<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; <sup>2</sup>Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Kneza Višeslava 1a, 11030 Belgrade, Serbia  
e-mail: hadzi-tonic@tmf.bg.ac.rs

The magnetoelectric multiferroics are one of the most promising materials in recent years due to their possible application in data storage, sensors, and spintronic devices. Bismuth ferrite, BiFeO<sub>3</sub>, is a well-known multiferroic material which exhibits the coexistence of ferroelectricity and magnetism well above room temperature. The magnetic, electrical and optical properties of BiFeO<sub>3</sub> can be improved by doping with lanthanoids, since these dopants induce larger magnetization [1].

Gadolinium doped microcrystalline samples of BiFeO<sub>3</sub> were synthesized from Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, by hydro-evaporation procedure presented by Sakar *et al.* [2]. Previously dissolved starting components were mixed and heated at 80 °C under magnetic stirring until complete evaporation. The brown-red precursor powders obtained after drying for 2 h at 90 °C were calcined at 650 °C in a tube oven for 3 h to form resulting Bi<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (x = 0.075, 0.05, 0.03 and 0.01) powders. Afterwards, the powders were pressed into pellets and sintered for 6 h at 870 °C.

The XRD data of pulverized sintered samples were collected using an Ital Structure APD 2000 X-ray powder diffractometer (CuK $\alpha$  radiation,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) in a range 20 – 100 °2 $\theta$  with a step-width of 0.02 ° and a constant counting time of 10 s per step. The FULLPROF software was used for the Rietveld refinement of the structure in WINPLOTR environment.

The XRD powder patterns revealed that the dominant phase was rhombohedral Bi<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (space group R3c). A small amount (less than 3 %) of Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> phase was found in each sample. The trend of decreasing unit-cell volumes with the increase of Gd-content has been observed.

The positions of all atoms, (Bi,Gd)–Fe distances and Bi–O bond lengths are calculated in order to verify the cation displacement along [111], which is a good indicator of electrical polarization of Bi<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> samples. The greatest lattice distortion was found for the sample with the highest Gd-content, *i.e.* Bi<sub>0.925</sub>Gd<sub>0.075</sub>FeO<sub>3</sub>, and therefore the largest electric polarization is expected here. The highest antiferromagnetic ordering at room temperature can be expected for the sample with the lowest Gd-content, *i.e.* Bi<sub>0.99</sub>Gd<sub>0.01</sub>FeO<sub>3</sub>, since it has the smallest Fe–O–Fe bond angle. This angle indicates the extent of Fe(3d)–O(2p) orbital overlapping in the crystal structure, which is responsible for the antiferromagnetic coupling between next-nearest-neighbor Fe<sup>3+</sup> cations *via* O<sup>2-</sup> anion.

- [1] A. Mukherjee, S. Basu, P. K. Manna, S. M. Yusuf, M. Pal, *J. Mater. Chem.*, **C2** (2014) 5885–5891.  
[2] M. Sakar, S. Balakumar, P. Saravanan, S. N. Jaisankar, *Mater. Res. Bull.*, **48** (2013) 2878–2885.

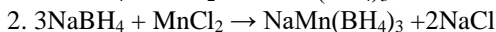
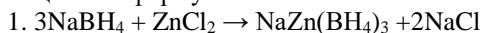
## МЕХАНОХЕМИЈСКА СИНТЕЗА $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$ И $\text{NaMn}(\text{BH}_4)_3$ БОРОХИДРИДА

**А. Кременовић<sup>1</sup>, Ј. Блануша<sup>2</sup>, Ч. Јовалекић<sup>3</sup>, Б. Антић<sup>2</sup>, В. Спасојевић<sup>3</sup>, М. Бошковић<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Бушина 7, 11000 Београд, Србија; <sup>2</sup>ИНН Винча, Универзитет у Београду, ПП 522, 11001 Београд, Србија; <sup>3</sup>Институт за мултидисциплинарна истраживања, Универзитет у Београду, Кнеза Вишеслава 1, 11000 Београд, Србија

e-mail: aleksandar.kremenovic@rgf.bg.ac.rs

Да би синтетисали једињења металхидрид-органске мрежне структуре, нове материјале за адсорпцију и раздвајање гасова [1], два прекурсора (борохидриди  $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$  и  $\text{NaMn}(\text{BH}_4)_3$ ) била су предмет испитивања могућности синтезе механохемијским поступком. Почетна смеша састојала се од прахова  $\text{NaBH}_4$  (98% чистоће, Sigma-Aldrich) и  $\text{ZnCl}_2$  (98% чистоће, Sigma-Aldrich) или делимично дехидратисаног  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99% чистоће, Superlab), који су помешани у моларном односу 3:1 сагласно реакционим формулама:



Механохемијски процес обављен је у планетарном млину са куглама Pulverisette 5 (Fritch). Процес синтезе поновљен је неколико пута док нису добијени најбољи резултати. Експериментална поставка млина била је: волфрам-карбидске посуде запремине 250 ml, волфрам-карбидске кугле дијаметра 10 mm, однос маса кугли и праха који се меље 20:1. Процес млевења при брзини од 400 обрта у минути понављан је циклично на сваких 5 минута. Пажљиво је праћена температура посуда за млевење која никада није прешла 20 °C на крају млевења. Температура пре почетка и на крају млевења разликовала се мање од 5 °C. Да би спречили разградњу борохидрида у амбијенталним условима под утицајем влаге из ваздуха све радње обављене су у кеси за рад у заштитној атмосфери аргона (glove-bag). Прахови  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{ZnCl}_2$  или делимично дехидратисан  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  хомогенизовани су ручно у атмосфери аргона и херметички смештени у волфрам-карбидске посуде. Први покушаји синтезе нису били успешни зато што се током млевења ослобађао гасовити водоник који потиче из хигроскопног  $\text{ZnCl}_2$  или воде из  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . У наредном покушају  $\text{ZnCl}_2$  је био дехидратисан током 24 часа у вакуму на 130 °C пре него што је смеша прахова направљена. Тада је синтеза  $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$  била успешна (мала количина  $\text{NaCl}$  је детектована што је уобичајено за овај тип синтезе). Међутим, вода из  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  спречила је успешну синтезу  $\text{NaMn}(\text{BH}_4)_3$ . Зато ће нови експерименти бити урађени са безводним  $\text{MnCl}_2$  под истим условима који су коришћени за синтезу  $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3$ . Процес синтезе праћен је помоћу методе дифракције рендгенских зрака са поликристалних материјала.

*Захваљујемо се на финансијској подршци коју смо добили од Swiss National Science Foundation (SNSF) кроз пројекат IZ73Z0-152397/1.*

[1] H. H. Giese, T. Habereeder, J. Knizek, H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **5** (2001) 1195–1205.



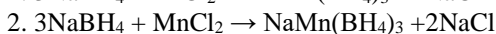
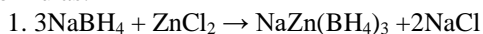
## SYNTHESIS OF NaZn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> AND NaMn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> BOROHYDRIDES BY SOFT MECHANOCHEMISTRY

**A. Kremenović<sup>1</sup>, J. Blanuša<sup>2</sup>, Č. Jovalekić<sup>3</sup>, B. Antić<sup>2</sup>, V. Spasojević<sup>2</sup>, M. Bošković<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; <sup>2</sup>The "Vinča" Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, POB 522, 11001 Belgrade, Serbia; <sup>3</sup>Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Kneza Višeslava 1, 11001 Belgrade, Serbia

e-mail: aleksandar.kremenovic@rgf.bg.ac.rs

To synthesize metalhydride-organic frameworks, new solids for gas adsorption and separation [1], two precursor borohydrides NaZn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and NaMn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> were subject of synthesis by mechanochemical process. The starting mixture consisted of NaBH<sub>4</sub> (98% purity, Sigma-Aldrich) and ZnCl<sub>2</sub> (98% purity, Sigma-Aldrich) or partly dehydrated MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (99% purity, Superlab) powders, which were mixed in molar ratio 3:1 according to reaction formulas:



Mechanochemical process was performed by the ball-milling in a planetary mill Pulverisette 5 (Fritsch). Synthesis procedure was repeated several times, until the best results were obtained. The settings of a ball-milling procedure itself were: wolfram-carbide vials (250 ml volume), wolfram-carbide balls (10 mm in diameter), mass ratio between balls and powder set to 20:1. The milling process was conducted in cycles of 5 minutes duration at the speed of 400 rpm. The temperature of the vials was closely monitored and has never exceeded 20 °C after milling. The temperature difference before and after milling did not exceed 5 °C. To prevent borohydride decomposition at ambient conditions due to moisture in air, all manipulations were done in protective argon atmosphere using a glove-bag. Powders of NaBH<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub> or partly dehydrated MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O were homogenized manually in argon atmosphere and hermetically packed into the wolfram-carbide vials. First trials have failed to produce the final compound and were accompanied by a notable hydrogen gas release during the milling due to the moisture coming from hygroscopic ZnCl<sub>2</sub> or water from MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O. In subsequent trials, ZnCl<sub>2</sub> was dehydrated for 24h in vacuum at 130 °C, before added to the reaction mixture and synthesis of NaZn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> was successful (small amount of NaCl was detected as usual). However, water molecules from MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O prevent successful synthesis of NaMn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Therefore, new experiments will be performed with MnCl<sub>2</sub> free of water molecules under the same conditions as for the synthesis of NaZn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Process of synthesis was monitored by X-Ray Powder Diffraction method.

*Financial support by the Swiss National Science Foundation (SNSF) through the grant IZ73Z0-152397/1 is gratefully acknowledged.*

[1] H. H. Giese, T. Habereeder, J. Knizek, H. Nöth, M. Warchhold, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **5** (2001) 1195–1205.

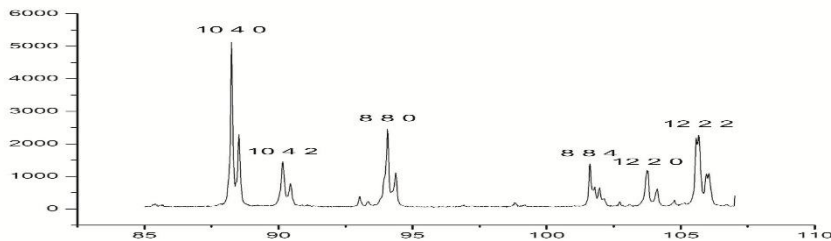
## СТРУКТУРНА ДЕСИМЕТРИЗАЦИЈА ГРАНДИТА СА МЕКЕ ПРЕСЕДЛЕ (КОПАОНИК, СРБИЈА)

**П. Танчић<sup>1</sup>, А. Кременовић<sup>2</sup>, П. Вулић<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Геолошки завод Србије, Ровињска 12, Београд; <sup>2</sup>Рударско-геолошки факултет, Бушина 7, Београд  
e-mail: pavletan@gmail.com

Састав проучаваног макроскопски зонарног грандита са локалитета Мека Преседа (Копаник, Србија) показује промене у саставима:  $\text{Ca}_{2,93-2,97}\text{Mn}_{0,05-0,06}\text{Mg}_{0,00-0,01}\text{Al}_{1,14-1,26}\text{Fe}^{3+}_{0,72-0,83}\text{Ti}_{0,00-0,02}\text{Si}_{2,97-3,02}\text{O}_{12}$ , односно  $\text{Grs}_{58-64}\text{Adr}_{36-41}\text{Sps}_2$  [1–3]. Овакав хемијски састав указује да је једина значајнија варијација установљена само код  $\text{Al-Fe}^{3+}$  расподела у октаедарском положају. Пет макроскопски различитих зона у оквиру испитиваног грандита имају релативно високо хомогене саставе:  $\text{Grs}_{64\pm 1}\text{Adr}_{36\pm 1}\text{Sps}_2$  (А),  $\text{Grs}_{62\pm 1}\text{Adr}_{38\pm 1}\text{Sps}_2$  (В),  $\text{Grs}_{59\pm 2}\text{Adr}_{40\pm 2}\text{Sps}_2$  (С),  $\text{Grs}_{58\pm 2}\text{Adr}_{41\pm 2}\text{Sps}_2$  (D) и  $\text{Grs}_{58\pm 1}\text{Adr}_{41\pm 1}\text{Sps}_2$  (Е), који су потврђени рендгенским, ИЦ и Раман спектроскопским проучавањима [1–3]. Услови постанка су процењени на:  $t \sim 650\text{--}690$  (715) °C,  $p = 2\text{--}3$  kbara и  $X_{\text{CO}_2} \geq 0,6$  [3].

Проучавани грандит показује многа одступања од тесералне симетрије и номинално додељене  $Ia\bar{3}d$  просторне групе, укључујући анизотропију, ротацију тетраедра, полиедарске дисторзије, итд. [1]. Такође, поједини дифракциони максимуми показују јасно изражене дублете аргументовано указујући на десиметризацију (слика 1) [1, 3].



Слика 1. Рендгенски дифрактограм праха проучаване зоне А од 85° до 107° 2θ.

Структура грандита је одређивана Rietveld методом у бројним просторним групама, са циљем да се одреди егзактна просторна група кристализације [3]. Добијени резултати на основу многобројних примењених критеријума несумњиво указују да проучавани грандит кристалише у  $Fddd$  или  $R\bar{3}c$  просторним групама, од којих је прва знатно вероватнија. Претходно је десиметризација грандита утврђена само код врло малог броја узорака, и то у  $Fddd$  и  $I\bar{1}$  просторним групама методом дифракције са монокристала [3].

[1] П. Танчић, *Мајстарски раг*, (2008).

[2] Р. Танчић, Р. Вулић, Р. Kaindl, В. Sartory, Р. Dimitrijević, *Acta Geologica Sinica*, **86** (2012) 393–406.

[3] П. Танчић, *Докторска дисертација*, (2016).

## STRUCTURAL DISSYMMETRIZATION OF GRANDITE FROM MEKA PRESEDLA (KOPAONIK Mt., SERBIA)

**P. Tančić<sup>1</sup>, A. Kremenović<sup>2</sup>, P. Vulić<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Geological Survey of Serbia, Rovinjska 12, Belgrade; <sup>2</sup>Faculty of Mining and Geology, Dušina 7, Belgrade

e-mail: pavletan@gmail.com

Composition of the studied macroscopically zoned grandite from the Meka Presedla locality (Kopaonik Mt., Serbia) showing compositional variations:  $\text{Ca}_{2,93-2,97}\text{Mn}_{0,05-0,06}\text{Mg}_{0,00-0,01}\text{Al}_{1,14-1,26}\text{Fe}^{3+}_{0,72-0,83}\text{Ti}_{0,00-0,02}\text{Si}_{2,97-3,02}\text{O}_{12}$ , i.e.  $\text{Gr}_{58-64}\text{Adr}_{36-41}\text{Sp}_{2}$  [1–3]. Such chemical composition indicate that the only one significant variation was established only for Al–Fe<sup>3+</sup> distribution within the octahedral position. Five macroscopically different zones within the studied grandite have relatively high homogeneity composition levels:  $\text{Gr}_{64\pm 1}\text{Adr}_{36\pm 1}\text{Sp}_{2}$  (A),  $\text{Gr}_{62\pm 1}\text{Adr}_{38\pm 1}\text{Sp}_{2}$  (B),  $\text{Gr}_{59\pm 2}\text{Adr}_{40\pm 2}\text{Sp}_{2}$  (C),  $\text{Gr}_{58\pm 2}\text{Adr}_{41\pm 2}\text{Sp}_{2}$  (D) and  $\text{Gr}_{58\pm 1}\text{Adr}_{41\pm 1}\text{Sp}_{2}$  (E), which were confirmed by X-ray, IR and Raman spectroscopical studies [1–3]. Formation conditions were estimated to:  $t \sim 650\text{--}690$  (715) °C,  $p = 2\text{--}3$  kbars and  $X_{\text{CO}_2} \geq 0.6$  [3].

Studied grandite showing many deviations from cubic symmetry and nominally assigned  $Ia\bar{3}d$  space group, including anisotropy, tetrahedron rotations, polyhedral distortions, etc. [1]. Also, some diffraction maximums showing clearly visible doublets which reasonably indicating to the dissymmetrization (Fig. 1) [1, 3].

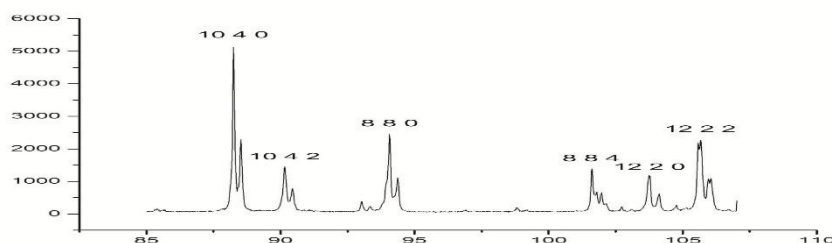


Fig. 1. X-ray powder diffraction pattern of the studied zone A from 85° to 107° 2θ.

Grandite structure was refined with Rietveld method in numerous space groups, with a goal of determination of its exactly crystallization space group [3]. The obtained results at basis of the numerous applied criterions undoubtedly indicate that the studied grandite crystallize in  $Fddd$  or  $R\bar{3}c$  space groups, whereby is the first one with quite more probability. Grandite dissymmetrization was previously established only at very small number of specimens, and in  $Fddd$  and  $I\bar{1}$  space groups by X-ray single crystal diffraction method [3].

[1] P. Tančić, *Master's Thesis*, (2008).

[2] P. Tančić, P. Vulić, R. Kaindl, B. Sartory, R. Dimitrijević, *Acta Geologica Sinica*, **86** (2012) 393–406.

[3] P. Tančić, *Doctoral Dissertation*, (2016).

АРСЕНАТИ У СИСТЕМУ CdO/MO/As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (M<sup>2+</sup> = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) СТРУКТУРНО СЛИЧНИ МИНЕРАЛИМА:  
Cd<sub>1,25</sub>Zn<sub>0,75</sub>(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O И МИНЕРАЛ ФЛУКИТ

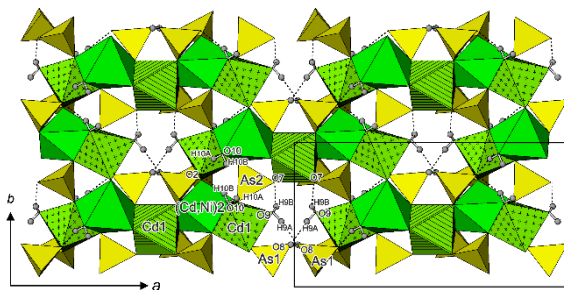
Т. Ђорђевић<sup>1</sup>, Љ. Карановић<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Универзитет у Бечу, Институт за Минералогију и Кристалографију, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria, <sup>2</sup>Лабораторија за кристалографију, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Бушина 7, 11000 Београд, Србија.  
e-mail: tamara.djordjevic@univie.ac.at

Иако се арсен сматра распрострањеним природним отровом, структуре многих ортоарсената и даље су непознате. Ове непознанице веома утичу на погрешно тумачење геохемијског циклуса арсена, које опет захтева познавање њихових термодинамичких особина, а посебно услова формирања који зависе од структурних карактеристика арсената [1].

У оквиру систематског проучавања арсената структурно сличних минералима у систему CdO–MO–As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O (M<sup>2+</sup> = Mg, Co, Ni, Cu, Zn), нови Cd–Zn арсенат, Cd<sub>1,25</sub>Zn<sub>0,75</sub>(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O добијен је хидротермалном синтезом. Он је испитан методама рендгенске дифракције на монокристалу (п.г. P1, a = 8,275(2), b = 7,513(2), c = 6,870(1) Å, α = 82,79(3), β = 97,52(3), γ = 95,32(3) °, V = 418,82(16) Å<sup>3</sup>, Z = 2, R<sub>1</sub> = 0,029), SEM-EDX анализом и методама вибрационе спектроскопије.

Cd<sub>1,25</sub>Zn<sub>0,75</sub>(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O је изоструктуриран са минералом флукитом CaMn(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O[2]. Његова кристална структура се састоји од октаедарских ланаца паралелних (101) равнима. Суседни ланци су преко HAsO<sub>4</sub> тетраедара повезани у слојеве паралелне (010). Ови слојеви су међусобно повезани само водоничним везама (слика 1). Девет водоничних веза различите дужине (од 2,552(4) до 3,088(5) Å) потврђене су и присуством бројних спектралних трака у спектралном опсегу између 2000 и 3900 cm<sup>-1</sup> и у ИС и у раманском спектру.



Слика 1. Полиедарски приказ кристалне структуре дуж [001]

[1] P. A. O'Day, *Elements*, **2** (2006) 77–83.

[2] M. Catti, G. Chiari, G. Ferraris, *Bull. Mineral.*, **103** (1980) 129–134.

**MINERAL-RELATED ARSENATES IN THE SYSTEM  
CdO/MO/As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $M^{2+} = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$ ):  
Cd<sub>1.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O AND MINERAL FLUCKITE**

**T. Đorđević<sup>1</sup>, Lj. Karanović<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>University of Vienna, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria, <sup>2</sup>University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Laboratory for Crystallography, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia

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

Although arsenic is abundant natural hazard, many crystal structures of oxoarsenates(V) are still unknown. This leads to the misinterpreting the behaviour of arsenates in natural environments, because it requires detailed knowledge of thermodynamic properties and in particular of formation conditions of arsenate phases and their respective crystal structures [1].

During systematic research on the mineral-related arsenates in the system CdO–MO–As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O ( $M^{2+} = \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$ ), a new mineral-like Cd-Zn arsenate, Cd<sub>1.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O has been synthesized under hydrothermal conditions. It was characterized using room-temperature single-crystal X-ray diffraction data (s.g. *P1*,  $a = 8.275(2)$ ,  $b = 7.513(2)$ ,  $c = 6.870(1)$  Å,  $\alpha = 82.79(3)$ ,  $\beta = 97.52(3)$ ,  $\gamma = 95.32(3)$  °,  $V = 418.82(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R_1 = 0.029$ ), SEM-EDX analysis and vibrational spectroscopy.

Cd<sub>1.25</sub>Zn<sub>0.75</sub>(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O is isostructural with mineral fluckite, CaMn(HAsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O [2]. The octahedral-tetrahedral structure is built up of octahedral chains extending parallel to (101) planes. Between these edge-linked octahedral chains lie HAsO<sub>4</sub> tetrahedra, which bond adjacent chains into layers sharing common vertices. These layers are positioned parallel to the (010) plane and are connected to each other only by interlayer hydrogen bonds (Fig. 1). Nine hydrogen bonds of various lengths (from 2.552(4) to 3.088(5) Å) influence band positions in the Raman and infrared spectra. In the Raman spectra, the O–H stretching modes vary between 2000 and 3800 cm<sup>-1</sup> and in infrared spectra between 2000 and 3900 cm<sup>-1</sup>.

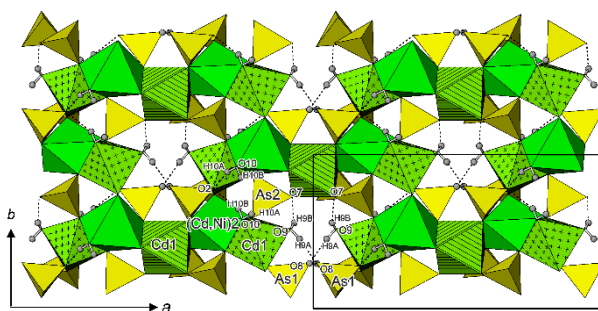


Fig. 1. The polyhedral view of the structure along [001]

[3] P. A. O'Day, *Elements*, 2 (2006) 77–83.

[4] M. Catti, G. Chiari, G. Ferraris, *Bull. Mineral.*, **103** (1980) 129–134.

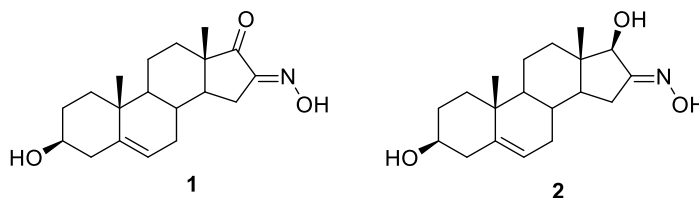
## RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA I ANTIPROLIFERATIVNA AKTIVNOST C16 STEROIDNIH OKSIMA

O. Klisurić<sup>1</sup>, I. Kuzminac<sup>2</sup>, V. Kojić<sup>3</sup>, M. Sakač<sup>2</sup>

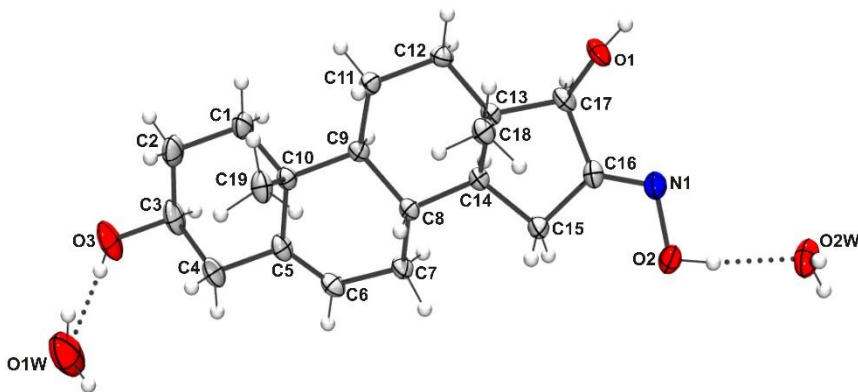
<sup>1</sup>Departman za fiziku, <sup>2</sup>Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Srbija; <sup>3</sup>Institut za Onkologiju Vojvodine, Put Dr Goldmana 4, 21204 Sremska Kamenica, Srbija

e-mail: marija.sakac@dh.uns.ac.rs

17-Keto-16-oksimino steroidni derivat **1** kao i njegov redukcioni proizvod **2** su dobijeni iz dehidroepiandrosterona prema poznatom postupku [1].



Rendgenskom strukturnom analizom je potvrđena struktura jedinjenja **2** (slika 1) sa sledećim kristalografskim podacima: ortorombični kristalografski sistem, prostorna grupa  $P2_12_12_1$ ,  $a = 8,2135(4)$ ,  $b = 9,2830(4)$ ,  $c = 24,8432(14)$  Å,  $V = 1894,19(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0,09$  mm<sup>-1</sup>. Konačna vrednost  $R$  faktora je 4,50% za 3267 nezavisnih refleksija i 276 parametara.



Slika 1. Molekulska struktura 16*E*-hidroksiminoandrost-5-en-3 $\beta$ ,17 $\beta$ -diola (**2**)

Oksiminoalkohol **2** je u testovima na antiproliferativnu aktivnost, koja je rađena na šest tumorskih ćelijskih linija, pokazao jaku inhibiciju proliferacije tri neoplastične ćelijske linije.

[1] E. Djurendić, M. Savić, O. Klisurić, M. Sakač, G. Bogdanović, D. Jakimov, K. Penov Gaši, *Struct. Chem.*, **23** (2012) 1761–1767.

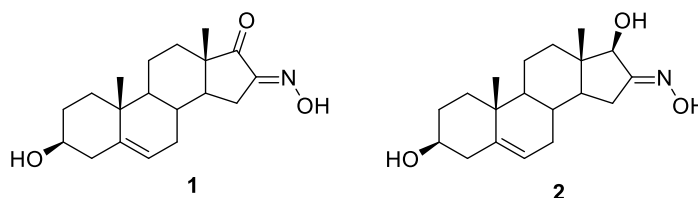
## X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS AND ANTIPROLIFERATIVE ACTIVITY OF C16 STEROIDAL OXIMES

O. Klisurić<sup>1</sup>, I. Kuzminac<sup>2</sup>, V. Kojić<sup>3</sup>, M. Sakač<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, <sup>2</sup>Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia; <sup>3</sup>Oncology Institute of Vojvodina, Put Dr Goldmana 4, 21204 Sremska Kamenica, Serbia

e-mail: marija.sakac@dh.uns.ac.rs

17-Keto-16-oxymino steroid derivative **1** and its reduction product **2** were obtained from dehydroepiandrosterone according to a known procedure [1].



X-ray structural analysis revealed the structure of **2** (Fig. 1) with following crystallographic data: orthorhombic system, space group  $P2_12_12_1$ , with the unit cell parameters,  $a = 8.2135(4)$ ,  $b = 9.2830(4)$ ,  $c = 24.8432(14)$  Å,  $V = 1894,19(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.09$  mm<sup>-1</sup>. The final  $R$  factor is 4.50% for 3267 independent reflections and 276 parameters.

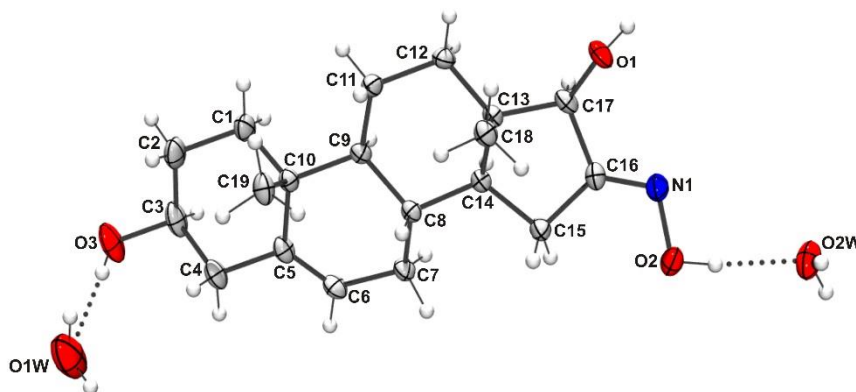


Fig. 1. Molecular structure of 16E-hydroximinooandrost-5-ene-3β,17β-diol (**2**)

Oxymino alcohol **2** was screened for antiproliferative activity on six tumor cell lines and has demonstrated potent inhibition of proliferation of three neoplastic cell lines.

[1] E. Djurendić, M. Savić, O. Klisurić, M. Sakač, G. Bogdanović, D. Jakimov, K. Penov Gaši, *Struct. Chem.*, **23** (2012) 1761–1767.

## MOLEKULSKA I KRISTALNA STRUKTURA 7 $\beta$ -METIL DERIVATA HOLNE KISELINE

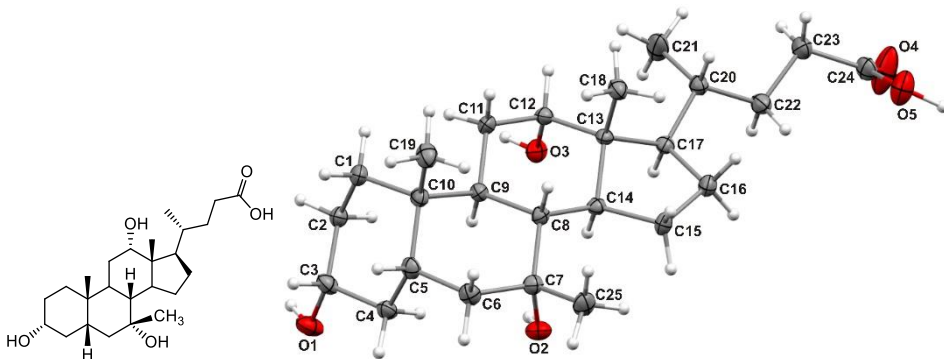
S. Bjedov<sup>1</sup>, M. Sakač<sup>1</sup>, O. Klisurić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Srbija; <sup>2</sup>Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Srbija

e-mail: srdjan.bjedov@dh.uns.ac.rs

Bolje razumevanje uloge žučnih kiselina kao signalnih, transportnih i holelitolskih molekula dovelo je do povećanja interesovanja za sintetske modifikacije ovih molekula u cilju dobijanja potencijalnih medikamenata. Soli žučnih kiselina su amfifilni molekuli koji mogu da formiraju micide sposobne da vežu i prenose hidrofobne lekove [1]. Povećanje hidrofobne površine žučne kiseline može poboljšati sposobnost za vezivanje hidrofobnih molekula. Mi smo modifikovali hidrofobnost molekula uvođenjem alkil grupe u položaj C-7 steroidnog jezgra upotrebom Grignard-ove reakcije. Nukleofilna adicija se dešava stereoselektivno, međutim određivanje apsolutne konfiguracije na C-7 predstavlja izazov. Alkil derivati žučnih kiselina teško daju kristale kvaliteta koji bi omogućio uspešnu rendgeno strukturnu analizu, a u NMR spektrima ovih jedinjenja dolazi do značajnog preklapanja signala što onemogućava određivanje konfiguracije sa velikom sigurnošću. U ovom saopštenju predstavljamo uspešno rešenu strukturu 7 $\beta$ -metil derivata holne kiseline.

Kristalografski podaci: ortorombični kristalografski sistem, prostorna grupa  $P2_12_12_1$ ,  $a = 9,0862(6)$ ,  $b = 15,8629(12)$ ,  $c = 16,8304(11)$  Å,  $V = 2425,8(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0,08$  mm<sup>-1</sup>. Konačna vrednost  $R$  faktora je 4,42% za 3817 nezavisnih refleksija i 291 parametara.



[1] J. R. O'Reilly, O. I. Corrigan, C. M. O'Driscoll, *Int. J. Pharm.*, **109** (1994) 147–194.



## MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF 7 $\beta$ -METHYL DERIVATIVE OF CHOLIC ACID

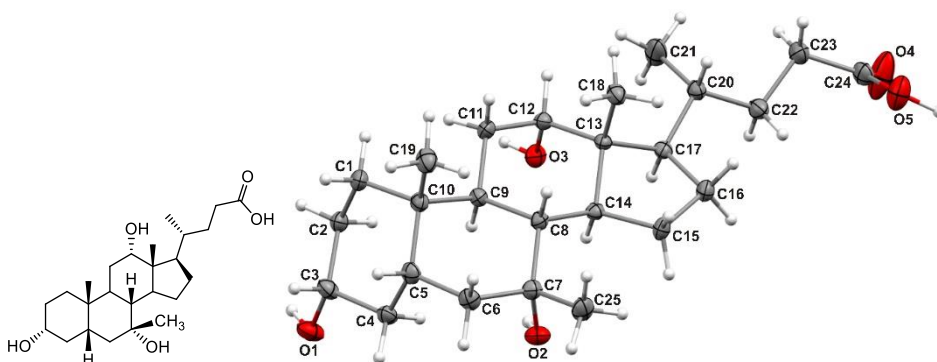
S. Bjedov<sup>1</sup>, M. Sakač<sup>1</sup>, O. Klisurić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Serbia; <sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Serbia

e-mail: srdjan.bjedov@dh.uns.ac.rs

Better understandings role of bile acids as a signalling, transport and cholelitholytic molecules yielded increase in interest for synthetic modifications of these molecules in order to obtain potential medicaments. Bile acid salts are amphiphilic molecules able to form micelles that can bind and transport lipophilic drugs [1]. Increase in hydrophobic area of bile acid can benefit better binding of hydrophobic drugs. We have modified hydrophobicity of molecules by introduction alkyl group in steroid skeleton using Grignard reaction. Nucleophilic addition occurs stereoselectively, however determination of absolute stereochemistry on C7 presents challenge. It is difficult to grow crystal with suitable quality for rentgen-structure analysis, and there is considerable overlapping of signals in NMR spectra which prevents the determination of configuration on C7 with great certainty. Herein we want to present successfully solved the structure of 7 $\beta$ -methyl derivative of cholic acid.

Crystallographic data: orthorhombic system, space group  $P2_12_12_1$ , with the unit cell parameters,  $a = 9.0862(6)$ ,  $b = 15.8629(12)$ ,  $c = 16.8304(11)$  Å,  $V = 2425.8(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.08$  mm<sup>-1</sup>. The final  $R$  factor is 4,42% for 3817 independent reflections and 291 parameters.



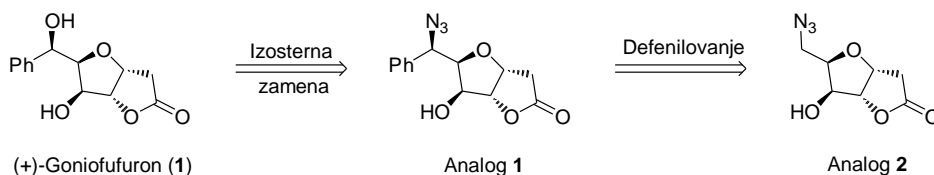
[1] J. R. O'Reilly, O. I. Corrigan, C. M. O'Driscoll, *Int. J. Pharm.*, **109** (1994) 147–194.

## KRISTALNA I MOLEKULSKA STRUKTURA NOVOG ANALOGA (+)-GONIOFUFURONA SA AZIDNOM FUNKCIJOM

I. Kovačević, M. Rodić, B. Srećo Zelenović, J. Francuz, G. Benedeković, M. Svirčev, M. Popsavin, V. Popsavin

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Trg D. Obradovića 3, Novi Sad  
e-mail: ivana.kovacevic@dh.uns.ac.rs

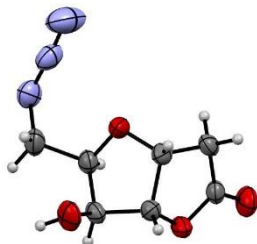
(+)-Goniofufuron (**1**, shema 1), prirodni stiril-lakton koji pokazuje značajnu biološku aktivnost, poslužio je kao osnova ("lead compound") za dizajn analoga sa azidnom funkcionalnom grupom (**2**). U ovom radu želimo da saopštimo kristalnu i molekulsku strukturu jedinjenja **2** (slika 1), koje je pokazalo snažnu inhibiciju rasta odabranih humanih malignih ćelijskih linija.



Shema 1. Dizajniranje analoga **2**.

Jedinjenje **2** je kristalnilo iz rastvora CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan. Kristalna struktura je rešena direktnom metodom u ortorombičnoj prostornoj grupi P<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>. Apsolutna stereohemija finalnog proizvoda je određena na osnovu sintetičke procedure i prisustva stereocentara koji ne menjaju konfiguraciju. Oba petočlana prstena zauzimaju uvijenu konformaciju sa sledećim parametrima nabiranja:  $q_2 = 0,3523(16)$  Å,  $\varphi_2 = 305,3(3)^\circ$  (furanozni prsten);  $q_2 = 0,1290(17)$  Å,  $\varphi_2 = 304,6(7)^\circ$  (laktonski prsten).

Osnovni kristalografski podaci, kao i neki od parametara utajnjavanja: C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, P<sub>2</sub><sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, Z = 4,  $a = 5,50449(13)$ ,  $b = 7,90177(18)$ ,  $c = 20,4856(5)$ Å,  $V = 891,03(4)$  Å<sup>3</sup>, Flack  $x = -0,3(2)$ ,  $R = 2,96\%$ ,  $S = 1,063$ , za 131 parametar i 2182 refleksije.



Slika 1. Molekulska struktura analoga sa azidnom funkcijom (**2**).

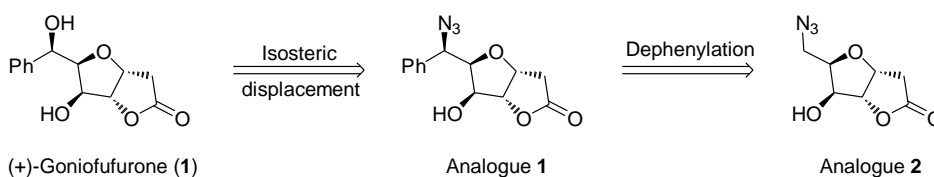
Realizaciju ovog rada finansiralo je Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (Projekat 172006).

## CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF NOVEL (+)-GONIOFUFURONE ANALOGUE WITH AZIDE FUNCTIONAL GROUP

**I. Kovačević, M. Rodić, B. Srećo Zelenovi, J. Francuz, G. Benedeković,  
M. Svirčev, M. Popsavin, V. Popsavin**

*Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad*  
e-mail: ivana.kovacevic@dh.uns.ac.rs

(+)-Goniofufurone (**1**, Scheme 1), naturally occurring styryl lactone that shows remarkable antiproliferative activity, was used as a lead for design of analogue with azide isosteric group (**2**). Herein we would like to report crystal and molecular structure of compound **2** (Fig. 1), that demonstrated potent growth-inhibitory effects against a panel of human malignant cell lines.



Scheme 1. Design of analogue **2**.

Compound **2** crystallized from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$ . Crystal structure was solved by direct method in orthorhombic space group  $P2_12_12_1$ . Absolute stereochemistry of the final product was assigned based on synthetic procedure knowing that furanose stereocenters are fixed. Both five membered rings adopt twisted conformations with following puckering parameters:  $q_2 = 0.3523(16)$  Å,  $\varphi_2 = 305.3(3)^\circ$  (furanose ring);  $q_2 = 0.1290(17)$  Å,  $\varphi_2 = 304.6(7)^\circ$  (lactone ring).

Basic crystallographic data and refinement results are the following:  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 5.50449(13)$ ,  $b = 7.90177(18)$ ,  $c = 20.4856(5)$  Å,  $V = 891.03(4)$  Å<sup>3</sup>, Flack  $x = -0.3(2)$ ,  $R = 2.96\%$ ,  $S = 1.063$ , for 131 parameters and 2182 reflections.

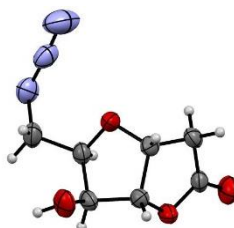


Fig. 1. Molecular structure of analogue with azide functional group (**2**).

*The work was supported by the Ministry of Education, Sciences and Technological Development of the Republic of Serbia (Project No. 172006).*

## MOLEKULSKE I KRISTALNE STRUKTURE KLJUČNIH INTER-MEDIJERA U SINTEZI 5-O-METIL-(+)-GONIOFUFURONA

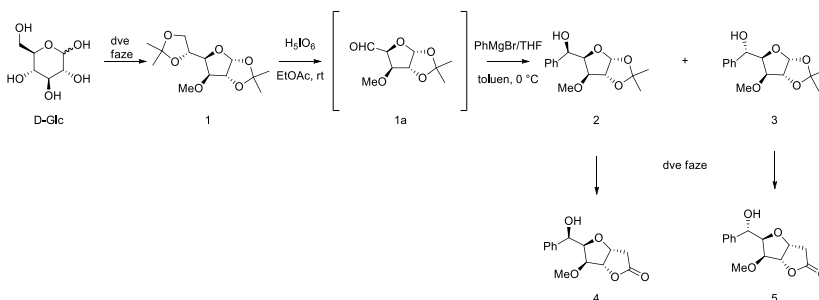
**J. M. Francuz, M. Rodić, B. Srećo Zelenović, I. Kovačević, G. Benedeković,  
M. Svirčev, M. Popsavin, V. Popsavin**

*Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine,  
Trg D. Obradovića 3, Novi Sad*

e-mail: jovana.francuz@dh.uns.ac.rs

Sinteza metil derivata citotoksičnog stiril-laktona goniofufurona (**4** i **5**) odvija se preko ključnih intermedijera (**2** i **3**, Shema 1). Rendgenska strukturna analiza intermedijera **2** i **3** pružila je uvid u apsolutnu stereohemiju finalnih proizvoda **4** i **5** koji nisu dobijeni kao kristalne supstance.

Analize bioloških aktivnosti pokazale su da molekuli **4** i **5** ispoljavaju snažnu *in vitro* citotoksičnost prema ćelijskim linijama odabranih humanih tumora.



Shema 1

Jedinjenja **2** i **3** su kristalisala iz rastvora CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/heksan i oba pripadaju rombičnom sistemu (*P*<sub>2</sub>*1*<sub>2</sub>*1*<sub>2</sub>*1*). Na osnovu izmerenih intenziteta difrakcije MoK $\alpha$  rendgenskog zračenja, položaji atoma C i O u jediničnoj ćeliji određeni su direktnom metodom, a zatim utačnjavani metodom najmanjih kvadrata (*SHELXL*-2014 [1]) u anizotropnoj termičkoj aproksimaciji, dok su položaji H-atoma bili zadati geometrijski. Apsolutna konfiguracija je nedvosmisleno utvrđena na osnovu stereocentara kod kojih ne dolazi do promene konfiguracije u toku reakcija.

Osnovni kristalografski podaci: **2**: C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, *P*<sub>2</sub>*1*<sub>2</sub>*1*<sub>2</sub>*1*, *Z* = 4, *a* = 11,0585(4), *b* = 11,4256(3), *c* = 11,8876(4) Å, *V* = 1502,00(8) Å<sup>3</sup>, Flakov parametar = -0,0(2), *R* = 3,89%, *S* = 1,087, za 188 parametara i 3542 refleksije. **3**: C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>, *P*<sub>2</sub>*1*<sub>2</sub>*1*<sub>2</sub>*1*, *Z* = 4, *a* = 8,8306(3), *b* = 10,0761(3), *c* = 17,1204(6) Å, *V* = 1523,34(9) Å<sup>3</sup>, Flakov parametar = 0,4(2), *R* = 3.62%, *S* = 1,047, za 189 parametara i 3626 refleksija.

[1] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **A64** (2008) 112–122.

*Realizaciju ovog rada finansiralo je Ministarstvo za prosvetu i nauku Republike Srbije (Projekat 172006).*

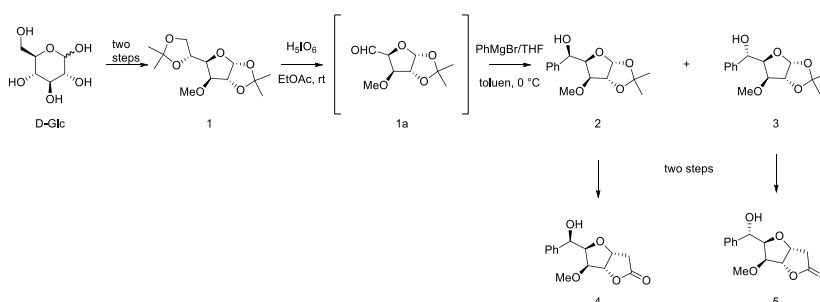
## MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF KEY INTERMEDIATES IN SYNTHESIS OF 5-O-METHYL-(+)-GONIOFUFURONE

**J. M. Francuz, M. Rodić, B. Srećo Zelenović, I. Kovačević, G. Benedeković, M. Svirčev, M. Popsavin, V. Popsavin**

*Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Trg D. Obradovića 3, Novi Sad, Serbia  
e-mail: jovana.francuz@dh.uns.ac.rs*

Synthesis of methyl derivatives of the cytotoxic styryl lactone goniofufurone (**4** and **5**) was carried out through key intermediates (**2** and **3**, Scheme 1). Since the final products **4** and **5** were not crystalline compounds, the X-ray structure analysis of derivatives **2** and **3** obtained as single crystals, gave the proof of absolute stereochemistry of the final compounds.

The biological activity analysis has shown that compounds **4** and **5** exhibit a potent cytotoxicity towards selected human tumor cell lines.



Scheme 1

Compounds **2** and **3** crystallized from  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexane}$  in the orthorhombic space group  $P2_12_12_1$ . Based on measured diffraction intensities of  $\text{MoK}\alpha$  X-rays, position of C and O atoms in the unit cells were determined by direct methods and then refined by full-matrix least-squares (*SHELXL-2014* [1]) in anisotropical thermal approximation, while the positions of H atoms were refined geometrically. The absolute configuration is unambiguously assigned based on known configurations of stereocenters that are fixed during the synthetic procedure.

The main crystallographic data: **2**:  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 11.0585(4)$ ,  $b = 11.4256(3)$ ,  $c = 11.8876(4)$  Å,  $V = 1502.00(8)$  Å<sup>3</sup>, Flack parameter =  $-0.0(2)$ ,  $R = 3.89\%$ ,  $S = 1.087$ , for 188 parameters and 3542 reflections. **3**:  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ,  $P2_12_12_1$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 8.8306(3)$ ,  $b = 10.0761(3)$ ,  $c = 17.1204(6)$  Å,  $V = 1523.34(9)$  Å<sup>3</sup>, Flack parameter =  $0.4(2)$ ,  $R = 3.62\%$ ,  $S = 1.047$ , for 189 parameters and 3626 reflections.

[1] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, **A64** (2008) 112–122.

*The work was supported by the Ministry of Education and Sciences of the Republic of Serbia (Project No. 172006).*

## РАЗВОЈ ПРОТОКОЛА ЗА КРИСТАЛИЗАЦИЈУ АЛДО-КЕТО РЕДУКТАЗЕ 1Ц3 (АКР1Ц3)

**Ј. Ј. Плавша<sup>а</sup>, С. Бекић<sup>б</sup>, М. Мариновић<sup>а</sup>, А. Ђелић<sup>а</sup>, Е. Т. Петри<sup>а</sup>**

<sup>а</sup>Дејарџман за биолоџију и еколоџију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Сагу

<sup>б</sup>Дејарџман за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Сагу

e-mail: Jovana.Plavsa@dbe.uns.ac.rs

Протеин Ц3 из фамилије 1 алдо-кето редуктаза представља важан ензим у стереоидогенези код људи. Овај ензим користи NADH и/или NADPH као кофактор у катализи конверзије алдехида и кетона у алкоhole. Прекомерна експресија АКР1Ц3 доприноси развоју тумора, дакле инхибиција активности АКР1Ц3 представља циљни аспект за развој нових терапија [1]. Протеинска банка података (Protein Data Bank, PDB) садржи неколико кристалних структура АКР1Ц3 протеина са различитима инхибиторима, међутим још увек постоји потреба за проналажењем специфичнијих инхибитора узимајући у обзир сличност секвенци између изоформи АКР1Ц3. Да би се разумело како се специфични инхибитори везују за АКР1Ц3, наша лабораторија припрема рекомбинантни протеин АКР1Ц3 за кристализацију у комплексу са новим лигандима.

Рачунарска предвиђања потенцијалног везујућег афинитета нових инхибитора су праћена индукцијом и експресијом рекомбинантног АКР1Ц3, пречишћавањем протеина, тестирањем употребе АКР у ензимском есеју и протеинском кристализацијом са обећавајућим лигандима. У нашој лабораторији је оптимизован протокол за индукцију, експресију и пречишћавање рекомбинантног АКР1Ц3 протеина. Тренутно припремамо протеин за покушаје кристализације са бројним лигандима у циљу одређивања структуре.

[1] J. U. Flanagan<sup>1</sup>, Y. Yosaatmadja et al., *PloS one*, **7(8)** (2012) e43965.

## DEVELOPMENT OF A PROTOCOL FOR CRYSTALLISATION OF ALDO-KETO REDUCTASE 1C3 (AKR1C3)

**J. J. Plavša<sup>1</sup>, S. Bekić<sup>2</sup>, M. Marinović<sup>1</sup>, A. Čelić<sup>1</sup>, E. T. Petri<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Biology and Ecology, Faculty of Sciences, University of Novi Sad; <sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Novi Sad  
e-mail: Edward.Petri@dbe.uns.ac.rs

Aldo-keto reductase family 1 member C3 is an important enzyme in steroidogenesis in humans. This enzyme uses NADH and/or NADPH as cofactors to catalyze conversion of aldehydes and ketones to alcohols. Overexpression of AKR1C3 contributes to tumor development and inhibition of AKR1C3 activity represents a promising target for development of new therapies [1]. The PDB (Protein Data Bank) contains several crystal structures of AKR1C3 with different inhibitors, however there is a need for identification of more specific inhibitors, given the sequence similarity between AKR1C isoforms. To understand how specific inhibitors bind to AKR1C3, we are preparing recombinant AKR1C3 protein for crystallization in complex with new ligands.

Computational prediction of the potential binding affinity of new inhibitors is followed by induction and expression of recombinant AKR1C3, purification of the protein, testing using AKR enzymatic assays, and protein crystallization with promising ligands. An optimized protocol for induction, expression and purification of recombinant AKR1C3 has been developed in our lab. Currently we are preparing crystallization trials in complex with various ligands for structure determination.

[1] J. U. Flanagan1, Y. Yosaatmadja et al., *PloS one*, **7(8)** (2012) e43965.

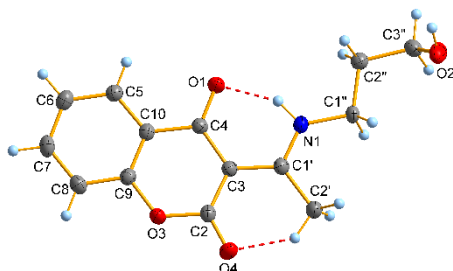
## SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA 3-(1-(3-HIDROKSIPROPI-LAMINO)ETILIDEN)HROMAN-2,4-DIONA

**D. Stojković<sup>1</sup>, V. Jevtić<sup>1</sup>, S. Trifunović<sup>1</sup>, N. Vuković<sup>1</sup>, M. Vukić<sup>1</sup>, I. Potočňák<sup>2</sup>, E. Avdović<sup>1</sup>, S. Jovičić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Do-manovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; <sup>2</sup>P. J. Šafárik University in Košice, Institute of Chemistry, Moyzesova 11, SK-041 54 Košice, Slovakia  
e-mail: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

U 25 mL metanola rastvoreno je 0,5 g (0,00245 mol) 3-acetil-4-hidroksi kumarina [1] i 0,184 g (0,00245 mol) 3-amino-1-propanola. Smeša je refluktovana 60 minuta. Tok reakcije je proveravan tankoslojnom hromatografijom (toluen : aceton = 7 : 3, v/v). Rastvor je uparen na četvrtinu svoje zapremine. Dobijeni beli kristali su fitrirani, sušeni na vazduhu i prekrystalisani iz metanola. Pretpostavljena struktura dobijenog jedinjenja potvrđena je na osnovu rezultata rendgenske strukturne analize.

Kristalografski podaci: kristalni sistem – monoklinični, prostorna grupa  $P2_1/c$ , veličina kristala  $0,5082 \times 0,1803 \times 0,0429 \text{ mm}^3$ ,  $a = 9,7682(6)$ ,  $b = 13,7768(11)$ ,  $c = 18,2977(13) \text{ Å}$ ,  $V = 2451,0(3) \text{ Å}^3$  i  $Z = 4$ ,  $d_x = 1,416 \text{ g/cm}^3$ ,  $\mu = 0,104 \text{ mm}^{-1}$ . Utačnjavanje sa  $F^2$  (361 parametara i 4795 nezavisnih refleksija) dalo je  $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,0468$ ,  $wR(F^2) = 0,0866$ ,  $S = 1,027$ .



Slika 1. Molekulska struktura 3-(1-(3-hidroksipropilamino)etiliden)hroman-2,4-diona

[1] S. Sukdolak, N. Vuković, S. Solujić, N. Manojlović, Lj. Krstić, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **41** (2004) 593–596.



## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 3-(1-(3-HYDROXYPROPYLAMINO)ETHYLIDENE)CHROMAN- 2,4-DIONE

**D. Stojković<sup>1</sup>, V. Jevtić<sup>1</sup>, S. Trifunović<sup>1</sup>, N. Vuković<sup>1</sup>, M. Vukić<sup>1</sup>, I. Potočňák<sup>2</sup>,  
E. Avdović<sup>1</sup>, S. Jovičić<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domaničića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; <sup>2</sup>P. J. Šafárik University in Košice, Institute of Chemistry, Moyzesova 11, SK-041 54 Košice, Slovakia  
e-mail: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

In 25 mL of methanol 0.5 g (0.00245 mol) of 3-acetyl-4-hydroxy-coumarin [1] and 0.184 g (0.00245 mol) of 3-amino-1-propanol was dissolved. The mixture was refluxed for 1 h. Progress of reaction was monitored by TLC (toluene : acetone = 7 : 3, v/v). The solution was evaporated on a quarter of its volume. The obtained white crystals were filtered, air dried and recrystallized from methanol. Proposed structure of the obtained compound was confirmed by X-ray structural analysis.

Crystal data: crystal system - monoclinic, space group  $P2_1/c$ , crystal size 0.5082 x 0.1803 x 0.0429 mm<sup>3</sup>,  $a = 9.7682(6)$ ,  $b = 13.7768(11)$ ,  $c = 18.2977(13)$  Å,  $V = 2451.0(3)$  Å<sup>3</sup> i  $Z = 4$ ,  $d_x = 1.416$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.104$  mm<sup>-1</sup>. Refinement with  $F^2$  (361 parameters and 4795 independent reflections) resulted in  $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0468$ ,  $wR(F^2) = 0.1098$ ,  $S = 1.027$ .

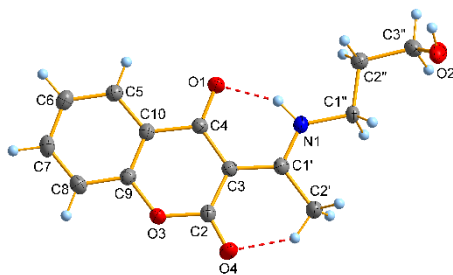


Fig. 1. ORTER plot for 3-(1-(3-hydroxypropylamino)ethylidene)chroman-2,4-dione

[1] S. Sukdolak, N. Vuković, S. Solujić, N. Manojlović, Lj. Krstić, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, **41** (2004) 593–596.

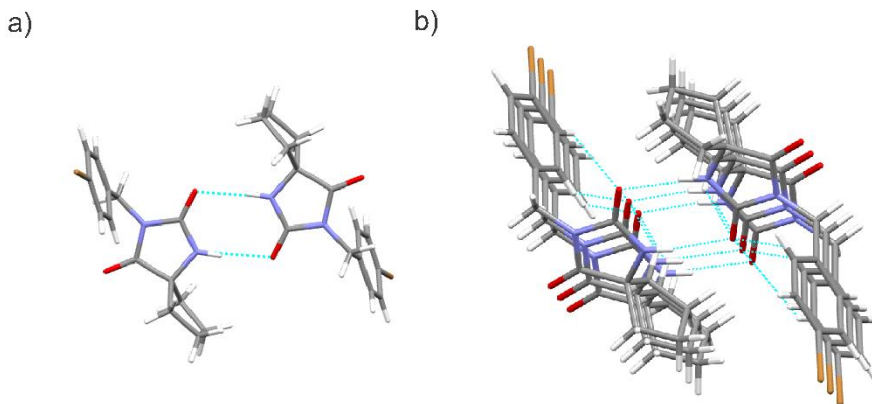
## СТРУКТУРНА И CLP АНАЛИЗА 3-[(4-БРОМОФЕНИЛ)МЕТИЛ]- -1,3-ДИАЗАСПИРО[4.4]НОНАН-2,4-ДИОНА

А. Лазих<sup>1</sup>, Н. Тришовић<sup>1</sup>, Ј. Радовановић<sup>1</sup>, Ж. Витник<sup>2</sup>, В. Витник<sup>2</sup>,  
Ј. Роган<sup>1</sup>, Д. Полети<sup>1</sup>, Г. Ушћумлић<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Технолошко-металурички факултет, Универзитет у Београду; <sup>2</sup>ИХТМ–Центар за хемију, Универзитет у Београду  
e-mail: ntrisovic@tmf.bg.ac.rs

Анализа структурних својстава нових једињења која садрже чврсто језгро и вишеструке донорске и акцепторске атоме може да допринесе бољем разумевању узамног дејства нековалентних интеракција у изградњи могућих супрамолекулских архитектура. У том циљу синтетисана је серија нових деривата циклопентан-5-спирохидантоина и одређена је њихова кристална структура. У овом раду описана је и дискутована кристална структура (3-[(4-бромофенил)метил]-1,3-дiazаспиро[4.4]нонан-2,4-диона (слике 1 и 2). Једињење кристалише у центросиметричној, моноклиничној просторној групи  $P2_1/n$  са једним молекулом у асиметричној јединици. Детаљна анализа кристалног паковања указала је на постојање уобичајених  $N-H\cdots O$  водоничних веза, као и на појаву  $S-H\cdots O$ ,  $S-H\cdots \pi$  и  $S-H\cdots Br$  интеракција. Такође, нађени су и кратки контакти типа  $S-Br\cdots O=C$ . Доприноси ових интеракција у изградњи кристалног паковања квантификовани су на основу израчунавања методом Coulomb–London–Pauli (CLP) [1]. У спрези са прегледом кристалних структура деривата хидантоина у Кембричкој бази кристалних структура, разматрање енергије интеракција различитих парова молекула омогућиће утврђивање зависности између њихове молекулске и кристалне структуре.

[1] J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005) 1766–1787.



Слика 1. а)  $R_2^2(8)$  синтон; б) приказ димеризованих ланаца дуж  $b$ -осе.  
Fig. 1. a)  $R_2^2(8)$  synthon; b) dimmerized chains along  $b$ -axis.

## STRUCTURAL AND CLP ANALYSIS OF 3-[(4-BROMOPHENYL)METHYL]- 1,3-DIAZASPIRO[4.4]NONANE-2,4-DIONE

A. Lazić<sup>1</sup>, N. Trišović<sup>1</sup>, L. Radovanović<sup>1</sup>, Ž. Vitnik<sup>2</sup>, V. Vitnik<sup>2</sup>, J. Rogan<sup>1</sup>,  
D. Poletić<sup>1</sup>, G. Ušćumlić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade; <sup>2</sup>ICTM – Department of  
Chemistry, University of Belgrade

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

The analysis of structural features of new compounds comprising a rigid core with multiple donor and acceptor atoms can enhance our understanding of the interplay between noncovalent interactions in building possible supramolecular assemblies. In this respect, a series of new cyclopentane-5-spirohydantoin derivatives has been synthesized and their crystal structures have been investigated (Figs. 1 and 2). Herein, the crystal structure of 3-[(4-bromophenyl)methyl]-1,3-diazaspiro[4.4]nonane-2,4-dione is described and discussed. The compound crystallizes in the monoclinic, centrosymmetric space group  $P2_1/n$  with one molecule in the asymmetric unit. A detailed analysis of the crystal packing revealed the presence of usual  $N-H\cdots O$  hydrogen bonds along with  $C-H\cdots O$ ,  $C-H\cdots\pi$  and  $C-H\cdots Br$  interactions. Furthermore, a short  $C-Br\cdots O=C$  contact also contributed to the crystal packing. The stabilizing–destabilizing role of these interactions in terms of favorable energetic was quantified using the Coulomb–London–Pauli (CLP) method [1]. Supported with a survey of crystal structures containing the hydantoin moiety in the Cambridge Structural Database, the decomposition of the interaction energies obtained for different molecular pairs will provide a base for the evaluation of the relationships between molecular and crystal structure of hydantoin derivatives.

[1] J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44** (2005) 1766–1787.

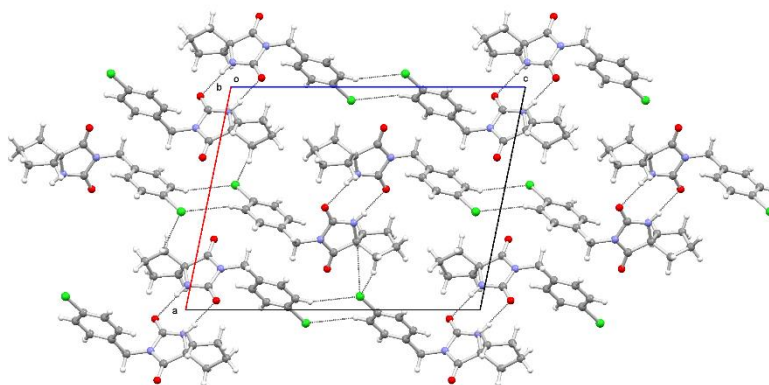


Fig. 2. Crystal packing of the investigated compound, projection onto the  $ac$ -plane.  
Слика 2. Кристално паковање проучаваних једињења, пројекција на  $ac$ -раван.

## УПОРЕДНА МОЛЕКУЛАРНА ДИНАМИКА АНДРОГЕНОГ И ЕСТРОГЕНИХ РЕЦЕПТОРА СА ВЕЗАНИМ АГОНИСТИМА И АНТАГОНИСТИМА

**М. Мариновић, Е. Петри, А. Ђелић**

*Депарџман за биологију и екологију, Природно-математички факултет,  
Универзитет у Новом Саду, Три Досијеја Обрадовића 2, 21000 Нови Сад  
e-mail: maja@dbe.uns.ac.rs*

Интеракције нуклеарних рецептора са лигандима, регулаторним протеинима и ДНК укључени су у развој многих облика канцера зависних од хормона. Разумевање механизма који одређују везивање и специфичност нуклеарних рецептора за њихове лиганде могло би помоћи дизајнирању нових инхибитора на основу структуре ових рецептора који би се користили у третману канцера. Данас су познате структуре естрогених рецептора алфа и бета, као и андрогених рецептора човека и сродних животињских врста, одређене методама рендгенске структурне анализе. Комплекси естрогених рецептора са неким агонистима и антагонистима, као и андрогеног рецептора са неким агонистима су такође познати. Ипак, структуре комплекса андрогеног рецептора са неким познатим антагонистима остају непознате. Протеинска кристалографија представља моћан алат у сагледавању детаљне структуре протеина, као и њихових интеракција са ДНК, лигандима или другим протеинима, али нам не пружа информације о динамици протеин-лиганд интеракција. Тренутно, кристалографско испитивање молекуларне динамике протеин-лиганд комплекса лимитирано је на веома кратке, недовољне временске интервале, тако да је у овом тренутку компјутерска молекуларна динамика најбољи избор за изучавање динамике протеин-лиганд интеракција. У овом раду смо користили молекуларни докинг заједно са NAMD молекуларном динамиком користећи CHARM++ да предвидимо везивање неких добро описаних антагониста андрогеног рецептора који се користе за лечење канцера простате и упоредили смо ове резултате са резултатима везивања андрогеног рецептора за природне лиганде, као и форми естрогеног рецептора за различите агонисте и антагонисте.

## COMPARATIVE MOLECULAR DYNAMICS OF ANDROGEN AND ESTROGEN RECEPTORS BOUND TO AGONISTS AND ANTAGONISTS

**M. Marinović, E. Petri, A. Ćelić**

*Department of Biology and Ecology, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositaja Obradovića 2, 21000 Novi Sad*  
e-mail: maja@dbe.uns.ac.rs

Interactions of nuclear receptors with ligands, regulatory proteins and DNA are involved in progression and development of many types of hormone-dependent cancers. Understanding mechanisms of binding and specificity of nuclear receptors for their cognate ligands could assist design of structure-based antagonists of nuclear receptors for treatment of these forms of cancer. To date, structures of estrogen receptors alpha and beta, as well as androgen receptor from humans and related organisms have been described by means of protein X-ray crystallography. Their complexes with some ligands, agonists or antagonists (estrogen receptor forms) have also been described. However, structures of some important complexes of androgen receptor with antagonists remain unknown. Although protein crystallography provides in-depth information about protein structure and its interactions with ligands, DNA or other proteins, it does not allow us to follow the dynamics of protein-ligand interactions. Moreover, crystallographic molecular dynamics is currently limited to very short timescales, so computational molecular dynamics is currently the best option for studying the dynamics of protein-ligand interactions. In our study we use molecular docking coupled with NAMD molecular dynamics with a CHARM++ forcefield to predict binding of some of well-described androgen receptor antagonists used in treatment of prostate cancer, and compare our results to structures of androgen receptor bound to natural ligands and estrogen receptor forms bound to agonists and antagonists.

## ФАЗНА АНАЛИЗА НАНОЧЕСТИЦА СРЕБРА СТАБИЛИЗОВАНИХ У ДЕКСТРАН СУЛФАТУ

**М. Цветинов<sup>1</sup>, М. Стојановић<sup>1</sup>, М. Цакић<sup>2</sup>, С. Глишић<sup>2</sup>, Г. Николић<sup>2</sup>,  
Г. М. Николић<sup>3</sup>, К. Цакић<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Департиман за физику, Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Трi Досијеја Обрадовића 4, 21000 Нови Сад, Србија; <sup>2</sup>Технолошки факултет, Универзитет у Нишу, Булевар Ослобођења 124, 16000 Лесковац, Србија; <sup>3</sup>Медицински факултет, Универзитет у Нишу, Булевар др Зорана Ђинђића 81, 18000 Ниш, Србија  
e-mail: miroslav.cvetinov@df.uns.ac.rs

Наночестице сребра стабилизоване у декстран сулфату (AgNPs - DS) су синтеисане из воденог раствора сребро нитрата (AgNO<sub>3</sub>) и натријумове соли декстран сулфата (DS) [1]. Рендгено-структурном анализом је установљено присуство елементарног сребра и његова кристализација унутар површински центриране кубне решетке [2]. Поред кристалне фазе сребра, детектоване су и кристалне фазе сребро нитрата и декстран сулфата. Према Шереровој једначини [3], ширина Брагове рефлексије на 38,20° 2θ указује на средњу вредност кристалита од 40±4 nm. Однос површина пикова свих кристалних фаза у односу на дифузни аморфни хало, указује на степен кристализације испитиване компоненте од 34% ± 4%.

- [1] M. Cakić, S. Glišić, G. Nikolić, G. M. Nikolić, K. Cakić, and M. Cvetinov, *Journal of Molecular Structure*, **1110** (2016) 156–161.  
[2] K. P. Bankura, D. Maity, M. M. R. Mollick, D. Mondal, B. Bhowmick, M. K. Bain, A. Chakraborty, J. Sarkar, K. Acharya, and D. Chattopadhyay, *Carbohydrate Polymers*, **4** (2012) 1159–1165.  
[3] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, mathematisch-physikalische Klasse*, (1918) 98–100.

## PHASE ANALYSIS OF DEXTRAN SULPHATE STABILIZE SILVER NANOPARTICLES

**M. Cvetinov<sup>1</sup>, M. Stojanović<sup>1</sup>, M. Cakić<sup>2</sup>, S. Glišić<sup>2</sup>, G. Nikolić<sup>2</sup>, G. M. Nikolić<sup>3</sup>, K. Cakić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Serbia; <sup>2</sup>Faculty of Technology, University of Niš, Bulevar Oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Serbia; <sup>3</sup>Faculty of Medicine, University of Niš, Bulevar dr Zorana Đinđića 81, 18000 Niš, Serbia  
e-mail: miroslav.cvetinov@df.uns.ac.rs

Dextran sulphate stabilized silver nanoparticles (AgNPs - DS) were synthesized from aqueous solution of silver nitrate (AgNO<sub>3</sub>) and dextran sulphate sodium salt (DS) [1]. The presence of elemental silver in AgNPs - DS and its arrangement in face-centered cubic lattice were confirmed by XRD analyses [2]. In addition to crystalline phase of silver, additional crystalline phases of silver nitrate and dextrane sulphate were detected. According to the Scherrer equation [3], width of the Bragg reflection at 38.20° 2θ indicates the mean AgNPs crystallite size of 40±4 nm. Calculated from the all crystalline peaks to amorphous halo ratio, degree of crystallization of the AgNPs – DS is 34% ± 4%.

- [1] M. Cakić, S. Glišić, G. Nikolić, G. M. Nikolić, K. Cakić, and M. Cvetinov, *Journal of Molecular Structure*, **1110** (2016) 156–161.
- [2] K. P. Bankura, D. Maity, M. M. R. Mollick, D. Mondal, B. Bhowmick, M. K. Bain, A. Chakraborty, J. Sarkar, K. Acharya, and D. Chattopadhyay, *Carbohydrate Polymers*, **4** (2012) 1159–1165.
- [3] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, mathematisch-physikalische Klasse*, (1918) 98–100.

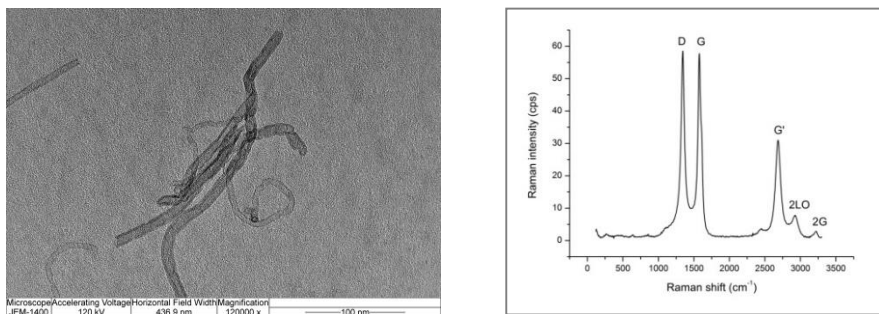
## SINTEZA KRATKIH VIŠESLOJNIH UGLJENIČNIH NANOCEVI I NJIHOVIH BROMNIH DERIVATA

Sanja Panić<sup>1</sup>, Goran Bošković<sup>1</sup>, Ivana Borišev<sup>2</sup>, Željka Cvejić<sup>2</sup>, Srdjan Rakić<sup>2</sup>, Elvira Đurđić<sup>2</sup>, Aleksandar Đorđević<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija <sup>2</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Srbija  
e-mail: ivana.borisev@dh.uns.ac.rs

Predmet istraživanja ovog rada je bio razvoj metode otvaranja i cepanja ugljeničnih nanocevi (UNC) sa ciljem njihove primene u procesima dopremanja biološki aktivnih komponenti. Višeslojne ugljenične nanocevi (VUNC) su sintetisane metodom katalitičke hemijske depozicije iz etilena u prisustvu 5% Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizatora u laboratorijskom reaktorskom sistemu. Nanocevi su nakon sinteze prečišćene tretmanom u 3M NaOH i koncentrovanoj HNO<sub>3</sub>, dekorisane nanočesticama Ag i izložene struji vazduha pri definisanim uslovima. Proizvod reakcije katalitičke oksidacije koji sadrži kratke UNC je potom prečišćen ultrazvučnim tretmanom u razblaženoj HNO<sub>3</sub>. Strukturna karakterizacija je izvršena rendgenskom analizom i ramanskom spektroskopijom uzoraka. Rendgenskom analizom uočeni su karakteristični pikovi koji potiču od (002), tj. ( $2\theta=25.8^\circ$ ) i (100) tj. ( $2\theta=43^\circ$ ) ravni. Najintenzivniji pik potiče od ravni (002) što veoma jasno ukazuje na grafitnu strukturu uzorka. U ramanskom spektru vidljivi su karakteristični vibracioni modovi za UNC kao što su  $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$  (D-traka),  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  (G-traka),  $\sim 2685\text{ cm}^{-1}$  (G'-traka),  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  (2LO) and  $\sim 3220\text{ cm}^{-1}$  (2G). Veoma slabi pikovi vibracija duž prečnika cevi (radial breathing mode, RBM) ( $100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ) u ramanskom spektru su karakteristični za VUNC zbog njihovog većeg promera u odnosu na jednoslojne ugljenične nanocevi (JUNC). Karakteristična struktura za VUNC je potvrđena i prisustvom malog pika na  $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$  u dobijenom ramanskom spektru.

Ugljenične nanocevi su podvgrnute hemijskoj reakciji bromovanja na dva načina, sa i bez prisustva FeBr<sub>3</sub> kao katalizatora. U oba slučaja su nakon dodatka tečnog broma dobijene smeše mešane na magnetnoj mešalici u trajanju od 3 dana. Višak neizreagovanog broma je otparen uz mešanje na 40°C. Poređenjem FTIR spektara nanocevi tretiranih bromom uočavaju se nove trake u bromnom derivatu na  $1568\text{ cm}^{-1}$  i  $667\text{ cm}^{-1}$ . Takođe je primećeno pomeranje traka sa  $1115\text{ cm}^{-1}$  na  $1059\text{ cm}^{-1}$  i sa  $1401\text{ cm}^{-1}$  na  $1459\text{ cm}^{-1}$  kod bromnog derivata dobijenog bez prisustva katalizatora.



Slika 1. TEM snimak i Ramanski spektar kratkih VUNC



## SYNTHESIS OF SHORT MULTIWALLED CARBON NANOTUBES AND THEIR BROMINE DERIVATIVES

Sanja Panić<sup>1</sup>, Goran Bošković<sup>1</sup>, Ivana Borišev<sup>2</sup>, Željka Cvejić<sup>2</sup>, Srdjan Rakić<sup>2</sup>, Elvira Đurđić<sup>2</sup>, Aleksandar Đorđević<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia; <sup>2</sup>University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Novi Sad, Serbia  
e-mail: ivana.borisev@dh.uns.ac.rs

The object of this paper was to develop a suitable method for CNTs opening and cutting in order to use their confined space for delivery purposes of biologically active compounds. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were produced by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) of ethylene over 5% Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a home-made reactor setup and subsequently purified under reflux in 3M NaOH and concentrated HNO<sub>3</sub> solutions, respectively, then decorated with Ag nanoparticles and exposed to the stream of air under the suitable oxidation conditions. The product of catalytic oxidation treatment (COX) reaction was further purified by ultrasonic treatment in diluted nitric acid. In order to confirm the CNTs type structure, X-Ray diffraction and Raman spectroscopy measurements of investigated sample have been done. The obtained X-ray diffraction pattern shows characteristic peaks correspond to the (002) i.e. ( $2\theta=25.8^\circ$ ) and (100) i.e. ( $2\theta=43^\circ$ ) reflection planes. Pronounced intensity of peak maxima corresponding to (002), indicates very well developed graphitic structure. Raman spectra shows characteristic vibration modes for carbon nanotubes such as  $\sim 1345\text{ cm}^{-1}$  (D-band),  $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$  (G-band),  $\sim 2685\text{ cm}^{-1}$  (G'-band),  $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$  (2LO) and  $\sim 3220\text{ cm}^{-1}$  (2G). Very weak radial breathing mode (RBM) peaks ( $100\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ) in Raman spectra are characteristic for MWCNTs because of their larger tube diameter compared to single walled carbon nano tubes (SWCNTs). Small shoulder at  $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$  indicates that the analyzed samples are high quality MWCNTs.

Carbon nanotubes have been subjected to a chemical reaction of bromination in two ways, with and without FeBr<sub>3</sub> as a catalyst. After the addition of liquid bromine, the obtained mixtures were stirred for 3 days and the excess of unreacted bromine was evaporated with stirring at 40°C. Comparison of FTIR spectra of underivatized nanotubes to the spectra of nanotubes treated with bromine showed new bands in bromine derivative: at  $1568\text{ cm}^{-1}$  and  $667\text{ cm}^{-1}$ . The shifts of the bands at  $1115$  to  $1059\text{ cm}^{-1}$  and from  $1401$  to  $1459\text{ cm}^{-1}$  within bromine derivative obtained without the presence of a catalyst were observed.

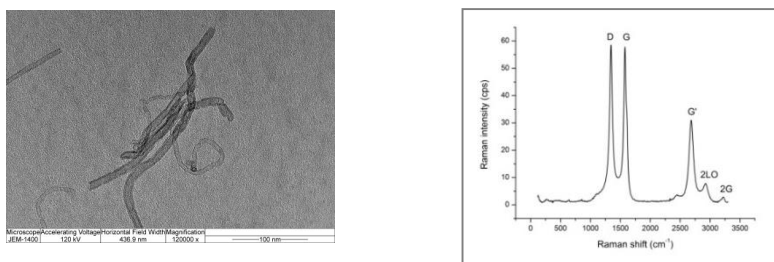


Fig. 1. TEM image and Raman spectra of short MWCNTs

## СПОСОБНОСТ ГРЕЈАЊА ФЕРОФЛУИДА СИНТЕТИСАНИХ ТЕРМИЧКОМ РАЗГРАДЊОМ СОЛИ $\text{Fe}(\text{асас})_3$ У ОРГАНСКОМ РАСТВАРАЧУ

**Н. Јовић Орсини<sup>1</sup>, В. Спасојевић<sup>1</sup>, Ђ. Ф. Гоја<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Инстйишйуи за нуклеарне науке „ВИНЧА“, П.П. 522, РС-11001 Београд, Србија;

<sup>2</sup>Инстйишйуи за нанонауке Арајон, Дејаршман за физику кондензоване мајерије, У-ниверзишйеи у Сарајоси, Сарајоса, Шјанија

e-mail: natasaj@vin.bg.ac.rs

Једна од обећавајућих техника у лечењу рака, поред терапије лековима, је магнетна хипертермија [1]. Ова техника се заснива на способности магнетних наночестица да ослободе топлотну енергију у околину када се изложе наизменичном магнетном пољу. За суперпарамагнетне наночестица, прелазак магнетне у топлотну енергију се одвија *Brownian*-овим и *Néel*-овим процесима. Способност грејања нанокристала углавном је одређена њиховим хемијским саставом, ефективном анизотропијом материјала, величином и обликом честице, расподелом по величини, као и вискозношћу течног медијума.

Наночестице магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) или магхемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) су међу најпроучаванијим системима за примену у лечењу тумора хипертермијом. Трагајућим за одговарајућом величином и обликом наночестица оксида гвожђа утврђено је да добро искристалисане кубне наночестице магнетита, величине  $\sim 19$  nm, дају највећу стопу грејања када се нађу у променљивом магнетном пољу [2].

У овом раду, наночестице гвожђе оксида су синтетисане термичком разградњом  $\text{Fe}(\text{асас})_3$  соли у органском растварачу. Испитиван је утицај различитих параметара реакције (као што су брзина загревања реактанта, температура реакције, врсте сурфактанта) на величину наночестица. Одржавајући константну концентрацију јона гвожђа у алкохолу, утврдили смо да је брзина грејања вероватно најважнији фактор у одређивању величине честица. Добијене су наночестице оксида гвожђа просечне величине од 6 до 12 nm и уске расподеле по величини. Сви узорци показују суперпарамагнетно понашање на собној температури и имају високу сатурациону магнетизацију. Најбољу способност грејања, изражену кроз вредност специфичне брзине апсорпције (*SAR*), показује ферофлуид са средњом величином честица,  $\langle d \rangle \sim 12$  nm. У овом узорку је детаљно проучена зависност *SAR* вредности од фреквенције и јачине магнетног поља. У магнетним пољима исте јачине  $H_0$ , пронађена је квадратна зависност *SAR* од фреквенције. Поред тога, нађена је квадратна зависност *SAR* вредности од јачине магнетног поља,  $H_0$  када оно осцилује истом фреквенцијом, што је указало на суперпарамагнетно понашање ових нанокристала и доминацију *Néel*-овог механизма трансформације магнетне у топлотну енергију.

[1] Q. A. Pankhurst, N. K. T. Thanh, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (2009) 224001 (15pp)

[2] P. Guardia, R. Di Corato, L. Lartigue, C. Wilhelm, A. Espinosa, M. Garcia-Hernandez, F. Gazeau, L. Manna, T. Pellegrino, *ACS Nano*, **6** (2012) 3080–3091.

## THE INHERENT HEATING ABILITY OF FERROFLUIDS SYNTHESIZED BY THERMAL DECOMPOSITION METHOD OF $\text{Fe}(\text{acac})_3$ SALT IN ORGANIC MEDIA

**N. Jović Orsini<sup>1</sup>, V. Spasojević<sup>1</sup>, G. F. Goya<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Vinča Institute of Nuclear Sciences, P.O. Box 522, RS-11001 Belgrade, Serbia; <sup>2</sup>Instituto de Nanociencia de Aragón and Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Zaragoza, Zaragoza, Spain  
e-mail: natasaj@vin.bg.ac.rs

One of the promising techniques in cancer treatment, aside drug therapy, is a magnetic hyperthermia [1]. This technique is based on ability of magnetic nanoparticles to release heat to surrounding media when are expose to alternating magnetic field. For superparamagnetic nanoparticles, the transformation of magnetic to thermal energy is governed by Brownian and Néel processes. The heating ability of nanocrystals are mainly determined by the chemical composition, the effective anisotropy of material, particle size, shape and size distribution, as well as the viscosity of liquid medium.

Nanoparticles of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) or maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) are among the most studied systems for hyperthermia tumor treatment. Searching for specific size and shape of iron oxide nanoparticles it was found that well crystallized cubic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles of size  $\sim 19$  nm gave the highest heating rate when are exposed to *ac* magnetic field under biologically relevant conditions [2].

In this work, iron oxide nanoparticles were synthesized by high-temperature decomposition of  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  salt in organic media. Influence of different reaction parameters (such as the heating rate, the reaction temperature, kind of surfactant) on the particles size was studied. Keeping a constant concentration of iron ions in alcohol, we have found that the heating rate probably is the most important factor in determining particle's size. Well crystallized iron oxide nanoparticles with average particle size ranging from 6 to 12 nm and narrow size distribution were obtained. All samples show superparamagnetic behavior at room temperature and have high saturation magnetization. The best heating performance, expressed through the Specific Absorption Rate (*SAR*) value, shows the ferrofluid with a mean particle size,  $\langle d \rangle \sim 12$  nm. The *SAR* dependence on frequency and magnetic field amplitude has been studied in detail in this sample. A quadratic dependence of the *SAR* value upon frequency, *f* at fixed field amplitude  $H_0$  was found. In addition, validity of the square law in *SAR* vs.  $H_0$  is confirmed at fixed frequency, indicated pure superparamagnetic behavior of these nanocrystals with the dominant Néel mechanism of heat generation.

[1] Q. A. Pankhurst, N. K. T. Thanh, S. K. Jones, J. Dobson, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42** (2009) 224001 (15pp)

[2] P. Guardia, R. Di Corato, L. Lartigue, C. Wilhelm, A. Espinosa, M. Garcia-Hernandez, F. Gazeau, L. Manna, T. Pellegrino, *ACS Nano*, **6** (2012) 3080–3091.

## MODEL SISTEMI ZA FLUORESCENCIJU FLUORAPATITA ZASNOVANI NA KRISTALOGRAFSKIM I KVANTNO-HEMIJSKIM PODACIMA

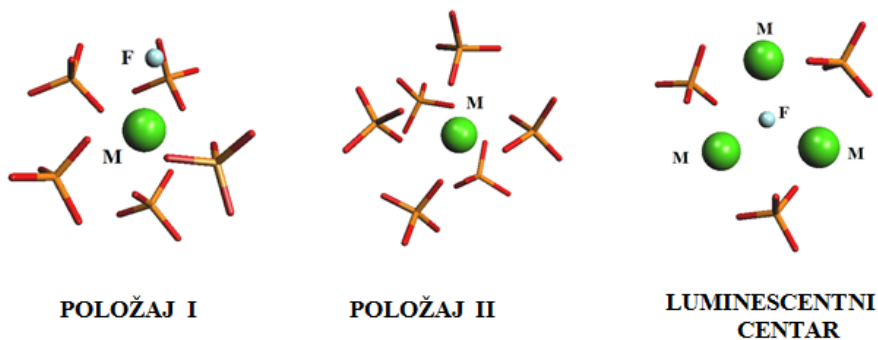
**G. Janjić<sup>1</sup>, D. Milojkov<sup>2</sup>, V. Stanić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija; <sup>2</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija; <sup>3</sup>Institut za nuklearne nauke „Vinča“ Univerzitet u Beogradu, P.O. Box 522, Beograd, Srbija

e-mail: janjic\_goran@chem.bg.ac.rs

Hidroksiapatit (HAp) i fluorapatit (FAP) su dobro poznati biomaterijali jer predstavljaju glavne komponente kostiju i zuba. Sintetički HAp i FAP se smatraju potencijalnim biomaterijalima zbog svojih bioloških, biokompatibilnih i antibakterijskih aktivnosti. Razni metalni joni korišćeni su za dopiranje hidroksiapatitnih i fluorapatitnih biomaterijala, sa ciljem da se dobiju bolja svojstva [1]. HAp i FAP dopirani retkim zemljama (RE) su potencijalni luminescentni biomarkeri. Još jedna veoma bitna karakteristika nanočestičnih bioapatita je mogućnost zamene jona metala, kao što su joni lantanida koji predstavljaju nove luminescentne centre.

Da bi kreirali model sistem za kvantno-hemijske proračune koji mogu da reprodukuju fluorescentne spektre dopiranih fluorapatita, urađena je analiza kristalnih struktura. Analiza kristalnih struktura dobijenih iz Baze kristalnih struktura časopisa „American Mineralogist“ (AMCSD) pokazala je da FAP imaju heksagonalnu simetriju (prostorna grupa  $P6_3/m$ ), koja je izgrađena od jona metala (Ca, Sr, NA, Ce, Mn, La, Nd, Cd, Di, U ili Th), trovalentne anjonske grupe ( $PO_4^{3-}$  ili  $SiO_4^{3-}$ ), i monovalentnog anjona ( $F^-$ ,  $OH^-$ , i  $Cl^-$ ). U ovim strukturama postoje dva simetrijski neekvivalentna položaja jona  $Ca^{2+}$ : položaji I i II (vidi sliku dole). *Ab initio* proračuni fluorescentnih spektara su urađeni za tri geometrije, sa jonima metala u položajima I i II položaju, dok treći model sistem sadrži tri katjona metala, tri  $PO_4^{3-}$  jona i  $F^-$  jon u centru (luminescentni centar). Treći model sistem pokazao je najbolje slaganje sa eksperimentalnim podacima.



[1] V. Stanić, A. Radosavljević-Mihajlović, V. Živković-Radovanović, B. Nastasijević, M. Marinović-Cincović, J. Marković, M. Budimir Milica, *App. Surf. Sci.*, **337** (2015) 72–80.

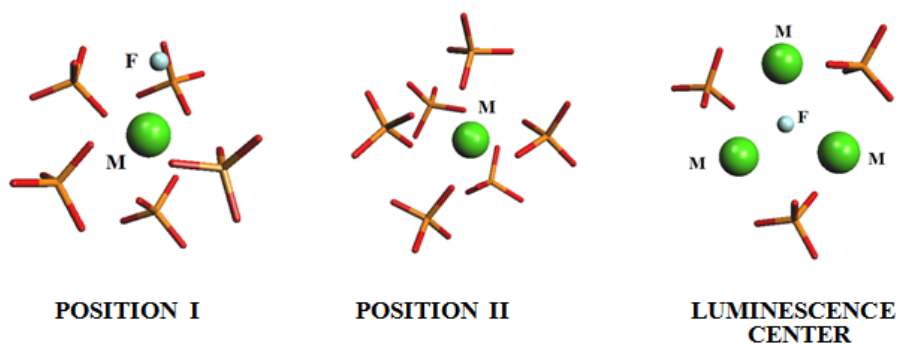
## MODEL SYSTEMS FOR FLUORESCENCE OF FLUORAPATITE BASED ON CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL DATA

**G. Janjić<sup>1</sup>, D. Milojkov<sup>2</sup>, V. Stanić<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; <sup>2</sup>Faculty of Technolog, University of Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia; <sup>3</sup>Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, Belgrade, Serbia  
e-mail: janjic\_goran@chem.bg.ac.rs

Hydroxiapatite (HAp) and fluorapatite (FAp) are well known biomaterials being the main components of bones and teeth. The synthetic HAp and FAp are considered as potential biomaterial due to bioactive and biocompatible and antibacterial activity. Various metal ions, have been used to doped hydroxyapatite and fluorapatite biomaterials with in order to get better activity [1]. The rare-earth (RE) doped HAp and FAp are prospective luminescent biomarkers. Another very important characteristic of nanosized bioapatite is its structural capacity to accept many ionic substitutions such as lanthanide ions as new luminescent centers.

To create a model system for quantum-chemical calculations that can reproduce the fluorescent spectra of doped fluorapatite analysis of crystal structure were done. The analysis of crystal structures extracted from American Mineralogist Crystal Structure Database shown that FAp has a hexagonal symmetry (space group  $P6_3/m$ ), with metal cation (Ca, Sr, Na, Ce, Mn, La, Nd, Cd, Dy, U or Th), trivalent anionic group ( $\text{PO}_4$  or  $\text{SiO}_4$ ), and monovalent anion ( $\text{F}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , and  $\text{Cl}^-$ ). In these structures there are two non equivalent  $\text{Ca}^{2+}$  positions: position I and position II (see figure below). *Ab initio* calculations of fluorescence spectra were done on three geometries with metal ion in positions I and II, while the third model system contains three metal cations, three  $\text{PO}_4^{3-}$  anions and  $\text{F}^-$  ion in the center (luminescence center). The third model system showed the best agreement with the experimental data.



[1] V. Stanić, A. Radosavljević-Mihajlović, V. Živković-Radovanović, B. Nastasijević, M. Marinović-Cincović, J. Marković, M. Budimir Milica, *App. Surf. Sci.*, **337** (2015) 72–80.

## PROŠIRIVANJE MANTID-OVE PODRŠKE ZA KRISTALOGRAFIJU

**M. Wedel<sup>1</sup>, P. Manuel<sup>2</sup>, A. Markvardsen<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>European Spallation Source ERIC, Universitetsparken 5, 2100 Copenhagen, Denmark;

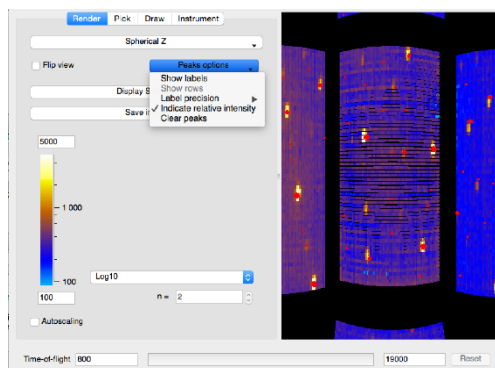
<sup>2</sup>ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxfordshire, UK

e-mail: michael.wedel@esss.se

Mantid je „open source“ softverski paket za redukciju podataka dobijenih u eksperimentima neutronskog rasejanja [1]. Razvitak programa je započeo 2007. i u ovom trenutku ga koriste i unapređuju brojna instrumentalna postrojenja. U budućnosti će biti korišćen kao glavni program za redukciju podataka u Evropskom spalacionom izvoru, gde je potreba za brзом obradom podataka usled velikog broja neutronskih eksperimenata veliki izazov. Da bi služio kao prilagodljiv paket za različite oblasti eksperimentalnih tehnika kao što su difrakcija, spektroskopija, refraktometrija i drugo, Mantid pruža veliki broj algoritama. Ovi algoritmi obrađuju ulazne i proizvode izlazne podatke u obliku radnih površina kao što su podaci neutronskih pojava merenih sistemom detektora ili liste integrisanih refleksija dobijenih različitim difrakcionim eksperimentima. Softver se unapređuje dodavanjem algoritama napisanim u C++ ili Python programu, korisnici interaguju sa programom kroz grafički interfejs ili uvodeći delove Mantid programa kao pakete u svoje Python skripte. Delovi koji su zajednički za razne algoritme su na raspolaganju kao mreža programskih biblioteka.

Neke funkcije vezane za kristalografiju, poput obrade jedinične ćelije ili pojedinih aspekata tačkastih grupa, prisutne su u obliku spomenutih biblioteka već godinama, ali da bi se primenili napredniji algoritmi, bilo je potrebno dodati i druge funkcije.

Do sada je postojeća implementacija tačkastih grupa ponovo napisana na osnovu pristupa teorije grupa [2], što je kasnije iskorišćeno za modelovanje simetrije prostornih grupa. Ovakav pristup je omogućio dodavanje brojnih naprednih poboljšanja kao što je pružanje dodatnih informacija prilikom indiciranja difraktograma praha ili kreiranje maski sa procenjenim intenzitetima pikova preko difrakcionih podataka sa monokristala (Sl. 1). Strukturni podaci za kreiranje takvih maski mogu se uvesti iz CIF fajlova uz pomoć PyCifRW biblioteke [3]. Korisnička dokumentacija za nove opcije je dostupna kao deo „online“ pomoći [4], dok je dokumentacija za programere dostupna u izvornom kodu softvera.



Slika 1: Maska sa izračunatim relativnim intenzitetima pikova preko izmerenih neutronskih difrakcionih podataka sa monokristala.

[1] O. Arnold, et al, *Nucl. Instr. Meth.*

*Phys. Res A*, **764** (2014) 156–166.

[2] U. Shmueli, *Acta Crystallogr. A*, **40** (1984) 559–567.

[3] J. Hester, et al, *PyCifRW*, <https://bitbucket.org/jamesrhester/pycifrw>

[4] M. Wedel, <http://docs.mantidproject.org/nightly/concepts/SymmetryGroups.html>

## EXTENDING MANTID'S SUPPORT FOR CRYSTALLOGRAPHY

**M. Wedel<sup>1</sup>, P. Manuel<sup>2</sup>, A. Markvardsen<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>European Spallation Source ERIC, Universitetsparken 5, 2100 Copenhagen, Denmark;

<sup>2</sup>ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, Oxfordshire, UK

e-mail: michael.wedel@esss.se

Mantid is an open source software package for reduction of data obtained in neutron scattering experiments [1]. It has been under development since 2007 and is currently used and developed at multiple facilities. In the future it will be used as the main data reduction program at the European Spallation Source, where new challenges such as higher neutron event rates and live processing of data have to be tackled. In order to serve as a versatile reduction package for different technique areas such as diffraction, spectroscopy, reflectometry and others, Mantid provides a collection of algorithms. These algorithms process input and produce output in the form of workspaces that contain data such as neutron events measured in a detector bank or lists of integrated reflections from a diffraction experiment. Developers extend the framework by adding algorithms written in either C++ or Python, users interact with the program through a graphical interface or by importing aspects of Mantid as packages into their Python scripts. Parts that are common between multiple algorithms are provided in the framework as libraries.

Some crystallography related functionality dealing with unit cells and certain aspects of point groups had already been present in one of these libraries for a number of years, but for implementing some advanced algorithms more functionality was required.

To this end, the existing implementation of point groups was rewritten based on a group theoretical approach [2], which was later also used to model space group symmetry. This allowed for adding a number of further higher level improvements such as generating supporting information for powder diffraction pattern indexing and creating visual overlays of single crystal diffraction data and estimated peak intensities (Fig. 1). Crystal structure data for creating such overlays can be loaded from CIF files through the PyCifRW-library [3]. User documentation for the new features is available as part of the online help [4], developer documentation is included in the source code of the software.

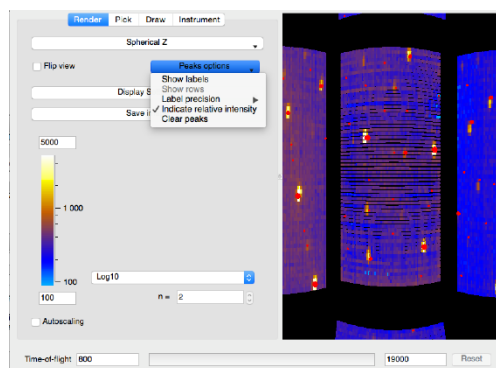


Fig. 2. Overlay of measured neutron single crystal diffraction data with calculated relative peak intensities.

[1] O. Arnold, et al, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res A*, **764** (2014) 156–166.

[2] U. Shmueli, *Acta Crystallogr. A*, **40** (1984) 559–567.

[3] J. Hester, et al, *PyCifRW*, <https://bitbucket.org/jamesrhester/pycifrw>

[4] M. Wedel, <http://docs.mantidproject.org/nightly/concepts/SymmetryGroups.html>

**Покровитељи — Sponsored by**



Природно-математички факултет  
Универзитет у Новом Саду

Faculty of Sciences  
University of Novi Sad



Министарство просвете, науке и  
технолошког развоја Републике Србије

Ministry of Education, Science and  
Technological Development of the  
Republic of Serbia



Lafarge Serbia



Kao Nekad, Novi Sad, Srbija