

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

**XXIV КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

Изводи радова

**24th CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

Abstracts

Вршац – Vršac
2017.

**XXIV КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ
КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

Изводи радова

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

За издавача:
Снежана Зарић

Уредник:
Снежана Зарић

Технички уредник:
Снежана Зарић
Весна Медаковић

уз помоћ:
Душан Вељковић
Душан Маленов
Предраг Вулић

Издавање ове публикације омогућено је
финансијском помоћи Покрајинског
секретаријата за високо образовање и
научно-истраживачку делатност АП
Војводине

© Српско кристалографско друштво

ISBN 978-86-912959-3-6

Штампа:
САЈНОС д.о.о.
Момчила Тапавице 2
21000 Нови Сад

Тираж: 100

Нови Сад
2017

**24th 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:
Snežana Zarić

Editor:
Snežana Zarić

Technical editor:
Snežana Zarić
Vesna Medaković

with the help of:
Dušan Veljković
Dušan Malenov
Predrag Vulić

This publication is financially supported by
the Provincial Secretariat for Higher Education
and Scientific Research of AP Vojvodina

© Serbian Crystallographic Society

ISBN 978-86-912959-3-6

Printing:
SAJNOS d.o.o.
Momčila Tapavice 2
21000 Novi Sad

Copies: 100

Novi Sad
2017



СРПСКО
КРИСТАЛОГРАФСКО
ДРУШТВО



SERBIAN
CRYSTALLOGRAPHIC
SOCIETY

XXIV КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА

24th CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

Научни одбор:

Др Снежана Зарић, ХФ, Београд
Др Дејан Полети, ТМФ, Београд
Др Љиљана Карановић, РГФ, Београд
Др Оливера Клисурић, ПМФ, Нови Сад
Др Јелена Роган, ТМФ, Београд
Др Братислав Антић, „ВИНЧА”, Београд
Др Срећко Трифуновић, ПМФ, Крагујевац
Др Александар Кременовић, РГФ, Београд
Др Предраг Вулић, РГФ, Београд
Др Горан Богдановић, „ВИНЧА”, Београд
Др Слађана Новаковић, „ВИНЧА”, Београд
Др Агнеш Капор, ПМФ, Нови Сад
Др Срђан Ракић, ПМФ, Нови Сад

Scientific Committee:

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

Организациони одбор:

Весна Медаковић, ХФ, Београд
Снежана Зарић, ХФ, Београд
Душан Вељковић, ХФ, Београд
Оливера Клисурић, ПМФ, Нови Сад
Марко Родић, ПМФ Нови Сад
Јелена Андрић, ИЦХФ Београд
Ивана Станковић, ИХТМ, Београд
Душан Маленов, ХФ, Београд
Ивана Антонијевић, ИХТМ, Београд

Organizing Committee:

Vesna Medaković, HF, Belgrade
Snežana Zarić, HF, Belgrade
Dušan Veljković, HF, Belgrade
Olivera Klisurić, PMF, Novi Sad
Marko Rodić, PMF, Novi Sad
Jelena Andrić, ICFC, Belgrade
Ivana Stanković, ICTM, Belgrade
Dušan Malenov, HF, Belgrade
Ivana Antonijević, ICTM, Belgrade

Садржај – Contents

Пленарна предавања – Plenary Lectures

P. Naumov DYNAMIC SINGLE CRYSTALS.....	2
A. Savić KOMPLEKSI <i>d</i> I <i>f</i> ELEMENATA SA (NE) SUPSTITUISANIM DIPYRIDO[3,2-a:2',3'-c]FENAZINSKIM LIGANDIMA.....	3
A. Savić COMPLEXES OF <i>d</i> AND <i>f</i> ELEMENTS WITH (UN)SUBSTITUTED DIPYRIDO[3,2-a:2',3'-c]PHENAZINE LIGANDS	4
P. Chernev, I. Zaharieva, E. Rossini, A. Galstyan, H. Dau, E.-W. Knapp MERGING STRUCTURAL INFORMATION FROM X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, QUANTUM CHEMISTRY AND EXAFS SPECTRA: THE OXYGEN EVOLVING COMPLEX IN PSII	5
A. Spasojevic-de Biré, P. Scouflaire, Z. Zhang, W. Li, A. Ikni, B. Clair, J-F. Audibert, V. Génot, R. Pansu, Z. Yan, X. Shi, N. El Hassan, J-M. Gillet NON PHOTOCHEMICAL LASER-INDUCED NUCLEATION: PAST, PRESENT AND FUTURE	6
M. Hamdaoui, J. P. Djukic STRUCTURAL XRD IN THE QUEST AND UNDERSTANDING OF CHEMICAL REACTION NETWORKS: A WORKED EXAMPLE FROM IRIDIUM COMPLEX-MEDIATED HOMOGENEOUS TANDEM CATALYSIS	8
J. Rohlíček CRYSTAL STRUCTURE DETERMINATION FROM POWDERS AND INSTRUMENTATION AT THE DEPARTMENT OF STRUCTURE ANALYSIS AT THE INSTITUTE OF PHYSICS AS CR	9
S. Tanase, F. Cimpoesu, M. Ferbinteanu STRUCTURAL ANALYSIS OF LANTHANIDE-BASED METAL ORGANIC FRAMEWORKS	11
R. Silaghi-Dumitrescu METAL-INDUCED PROTEIN AND DNA RADICAL CHEMISTRY: THE CASES OF BLEOMYCIN AND HAPTOGLOBIN.....	12

Усмена саопштења – Oral Presentations

<u>O. R. Klisurić, N. R. Filipović, A. S. Malešević, T. R. Todorović</u> METAL-ORGANSKE UMREŽENE STRUKTURE SREBRA(I) SA POTENCIJALNIM ANTIMIKROBNIM SVOJSTVIMA	16
<u>O. R. Klisurić, N. R. Filipović, A. S. Malešević, T. R. Todorović</u> SILVER(I)-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS WITH POTENTIAL ANTIMICROBIAL PROPERTIES	17
<u>D. V. Milojkov, V. Đ. Stanić, G. V. Janjić, D. R. Mutavdžić, B. J. Nastasijević, A. S. Radosavljević-Mihajlović, M. Milanović</u> NANOČESTICE Pr ³⁺ DOPIRANIH FLUORAPATITA DOBIJENIH KOPRECIPITACIONOM METODOM	18
<u>D. V. Milojkov, V. Đ. Stanić, G. V. Janjić, D. R. Mutavdžić, B. J. Nastasijević, A. S. Radosavljević-Mihajlović, M. Milanović</u> PR ³⁺ DOPED FLUORAPATITE NANOPARTICLES OBTAINED BY CO- PRECIPITATION METHOD	19
<u>Д. Б. Нинковић, Д. П. Маленов, П. В. Петровић, Е. Н. Brothers, S. Niu, М. В. Hall, М. Р. Белић, С. Д. Зарић</u> НЕОЧЕКИВАН ЗНАЧАЈ АРОМАТИЧНО-АЛИФАТИЧНИХ ИНТЕРАКЦИЈА И ИНТЕРАКЦИЈА КОСТУРА ПРОТЕИНА У СТАБИЛНОСТИ АМИЛОИДА	20
<u>D. B. Ninković, D. P. Malenov, P. V. Petrović, E. N. Brothers, S. Niu, M. B. Hall, M. R. Belić, S. D. Zarić</u> UNEXPECTED ROLE OF AROMATIC-ALIPHATIC AND PROTEIN BACKBONE INTERACTIONS IN THE STABILITY OF AMYLOIDS	21
<u>Ж. Милановић, Д. Миленковић, З. Марковић</u> КОМПАРАТИВНА СТУДИЈА АНТИОКСИДАТИВНЕ АКТИВНОСТИ ТРИХИДРОКСИПИРИДИНА И ПИРОГАЛОЛА	22
<u>Ž. Milanović, D. Milenković, Z. Marković</u> COMPARATIVE STUDY OF ANTIOXIDANT ACTIVITIES OF TRIHYDROXYPYRIDINES AND PYROGALLOL	23
<u>D. P. Malenov, D. Ž. Veljković, M. B. Hall, E. N. Brothers, S. D. Zarić</u> STEKING INTERAKCIJE BIS(DITIOLENA) NIKLA	24
<u>D. P. Malenov, D. Ž. Veljković, M. B. Hall, E. N. Brothers, S. D. Zarić</u> STEKING INTERAKCIJE BIS(DITIOLENA) NIKLA	25

<u>D. Stojković, V. Jevtić, S. Trifunović, N. Vuković, M. Vukić, O. Klisurić, E. Avdović, S. Jovičić</u> SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA METIL ESTRA 3-FENIL-2-TIOUREIDO PROPANSKE KISELINE.....	26
<u>D. Stojković, V. Jevtić, S. Trifunović, N. Vuković, M. Vukić, O. Klisurić, E. Avdović, S. Jovičić</u> SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF METHYL ESTER OF 3-PHENYL-2-THIOUREIDO-PROPANOIC ACID.....	27
<u>P. Vulić, A. Radulović</u> NOVI NISKOTEMPERATURNI POLIMORF KARNEGITA	28
<u>P. Vulić, A. Radulović</u> NEW LOW-TEMPERATURE CARNEGIEITE POLYMORPH	29
<u>E. H. Avdović, V. V. Jevtić, N. Vuković, M. Vukić, Z. Marković, I. Potočňák, S. R. Trifunović</u> SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA 3-(1-O-TOLUIDIN-ETILIDEN)-HROMAN-2,4-DIONA	30
<u>E. H. Avdović, V. V. Jevtić, N. Vuković, M. Vukić, Z. Marković, I. Potočňák, S. R. Trifunović</u> SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 3-(1-O-TOLUIDINO-ETHYLIDENE)-CHROMANE-2,4-DIONE.....	31

Постерска саопштења – Poster Presentations

<u>I. С. Антонијевић, М. Д. Милосављевић, С. Д. Зарић</u> ПРОУЧАВАЊЕ НЕКОВАЛЕНТНИХ ИНТЕРАКЦИЈА Х-Н ФРАГМЕНТА СА ПЕТОЧЛАНИМ ХЕЛАТНИМ ПРСТЕНОМ КВАДРАТНО-ПЛАНАРНИХ КОМПЛЕКСА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА.....	34
<u>I. S. Antonijević, M. D. Milosavljević, S. D. Zarić</u> THE STUDY OF NONCOVALENT INTERACTIONS BETWEEN X-H FRAGMENT AND A FIVE-MEMBER CHELATE RING OF SQUARE- PLANAR TRANSITION METAL COMPLEXES	35
<u>J. Bijelić, B. Marković, A. Šter, B. Matasović, E. Kovač Andrić, T. Đorđević, M. Bijelić, I. Djerdj</u> MODIFIKOVANA VODENA SOL-GEL METODA ZA SINTEZU SLOŽENIH METALNIH OKSIDA NA BAZI VOLFRAMA	36
<u>J. Bijelić, B. Marković, A. Šter, B. Matasović, E. Kovač Andrić, T. Đorđević, M. Bijelić, I. Djerdj</u> MODIFIED AQUEOUS SOL-GEL ROUTE TOWARDS COMPLEX METAL OXIDES CONTAINING TUNGSTEN	37

<u>J. Благојевић Филиповић, Д. Ж. Вељковић, С. Д. Зарић</u> СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ И АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА	38
<u>J. Blagojević Filipović, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić</u> STACKING INTERACTIONS BETWEEN HYDROGEN-BRIDGED AND AROMATIC RINGS	39
<u>Е. Ђурђић, Б. Бајац, С. Ракић, Ж. Цвејић, В. В. Срдић</u> СТРУКТУРНА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТАНКИХ ФИЛМОВА СА СЛОЈЕВИМА BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄	40
<u>E. Đurđić, B. Bajac, S. Rakić, Z. Cvejić, V. V. Srdić</u> STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BaTiO ₃ /NiFe ₂ O ₄ THIN FILMS.....	41
<u>J. Đorović, D. Milenković, A. Amić, Z. Marković</u> ANTIOKSIDATIVNE OSOBINE ANJONSKIH VRSTA DINHIDROKSIBENZOEVIN KISELINA	42
<u>J. Đorović, D. Milenković, A. Amić, Z. Marković</u> RADICAL SCAVENGING POTENCY OF ANIONIC SPECIES OF DINHYDROXYBENZOIC ACIDS	43
<u>Д. Б. Нинковић, Ј. М. Андрић, И. М. Станковић, С. Д. Зарић</u> ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ ГРУПА У КРИСТАЛИМА	44
<u>D. B. Ninković, J. M. Andrić, I. M. Stanković, S. D. Zarić</u> AROMATIC INTERACTIONS IN CRYSTALS	45
<u>Г. А. Богдановић, Б. Д. Остојић, С. Б. Новаковић</u> АКЦЕПТОРСКА СВОЈСТВА О...О ФРАГМЕНТА ИЗ НЕКИХ ДЕРИВАТА ВАНИЛИНА	46
<u>G. A. Bogdanović, B. D. Ostojić, S. B. Novaković</u> ACCEPTOR PROPERTIES OF O...O FRAGMENT FROM SOME VANILLIN DERIVATIVES	47
<u>Д. М. Божиновски, П. В. Петровић, М. Р. Белић, С. Д. Зарић</u> ИНТЕРКЦИЈЕ ГРАФЕНСКИХ ПЛОЧИЦА СА β-ПЛОЧИЦАМА АМИЛОИДА	48
<u>D. M. Božinovski, P. V. Petrović, M. R. Belić, S. D. Zarić</u> INTERACTIONS OF GRAPHENE FLAKES WITH AMYLOID β-SHEETS	49
<u>L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M. V. Rodić, Z. Jagličić</u> KRISTALNA STRUKTURA FEROMAGNETNOG Co(II)–KOMPLEKSA SA TEREFTALATO-LIGANDIMA	50
<u>L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M. V. Rodić, Z. Jagličić</u> CRYSTAL STRUCTURE OF FERROMAGNETIC Co(II) COMPLEX WITH TEREPHTHALATO LIGANDS	51

<u>Д. Б. Нинковић, И. Станковић, М. В. Хал, Е. Н. Brothers, С. Д. Зарић</u> СТАТИСТИЧКА АНАЛИЗА АГОСТИЧНИХ ИНТЕРАКЦИЈА У КОМПЛЕКСИМА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА	52
<u>D. B. Ninković, I. Stanković, M. B. Hall, E. N. Brothers, S. D. Zarić</u> STATISTICAL ANALYSIS OF AGOSTIC INTERACTION IN TRANSITION METAL COMPLEXES	53
<u>П. Дабих, С. Ковач, А. Кременовић, А. Пачевски, М. Родић</u> КРИСТАЛНА СТРУКТУРА МИНЕРАЛА КОЗАЛИТА ИЗ ЛЕЖИШТА ТРЕПЧА	54
<u>P. Dabić, S. Kovač, A. Kremenović, A. Račevski, M. Rodić</u> CRYSTAL STRUCTURE OF MINERAL COSALITE FROM TREPČA OREFIELD	55
<u>З. Д. Томић, Б. Б. Холо, К. М. Сечењи</u> УТИЦАЈ ОРИЈЕНТАЦИЈЕ КООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА ВОДЕ НА РАЗЛИЧИТО СТЕКИНГ УРЕЂЕЊЕ КОД ПОЛИМОРФНИХ КОМПЛЕКСА ЦИНКА	56
<u>Z. D. Tomić, B. B. Holló, K. M. Szécsényi</u> INFLUENCE OF THE COORDINATED WATER ORIENTATION ON THE FORMATION OF TWO TYPES OF STACKING INTERACTIONS IN TWO POLYMORPHS OF ZINC COMPLEX	57
<u>А. Вуконјић, Д. Томовић, А. Станковић, М. Никoliћ, М. Мижajловић, В. Јевтић, З. Ратковић, И. Потоћњак, С. Трифуновић, Г. Радић</u> KRISTALNA STRUKTURA BIS(2-(1'-AMINOCIKLOHEKSIL)- -ETANOATO)BAKAR(II)-KOMPLEKSA	58
<u>А. Вуконјић, Д. Томовић, А. Станковић, М. Никoliћ, М. Мижajловић, В. Јевтић, З. Ратковић, И. Потоћњак, С. Трифуновић, Г. Радић</u> THE CRYSTAL STRUCTURE OF BIS(2-(1'- -AMINOCYCLOHEXYL)-ETHANOATO)COPPER(II)-COMPLEX.....	59
<u>Б. Чобелић, М. Миленковић, А. Певец, И. Турел, М. Романовић, К. Анђелковић</u> СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА Cd(II) КОМПЛЕКСА СА КОНДЕНЗАЦИОНИМ ПРОИЗВОДОМ 2-ХИНОЛИНКАРБОКСАЛДЕХИДА И ЖИРАРОВОГ Т РЕАГЕНСА.....	60
<u>В. Čobeljić, M. Milenković, A. Pevac, I. Turel, M. Romanović, K. Anđelković</u> SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cd(II) COMPLEXES WITH THE CONDENSATION PRODUCT OF 2-QUINOLINECARBOXYALDEHYDE AND GIRARD'S T REAGENT.....	61

<u>T. Ђорђевић, Љ. Карановић</u> НАЈНОВИЈИ ПОДАЦИ О ХИДРОТЕРМАЛНО СИНТЕТИСАНИМ АРСЕНАТИМА СТРОНЦИЈУМА	62
<u>T. Đorđević, Lj. Karanović</u> AN UPDATE ON HYDROTHERMALLY SYNTHESISED Sr-CONTAINING ARSENATES.....	63
<u>A. Radosavljević-Mihajlović, A. Kremenović, V. Dondur, G. Janjić</u> KRISTALNA STRUKTURA Mn-ANORTITA SINTETISANOG IZ ZEOLITA JONSKOM IZMENOM SA LTA I FAU TOPOLOGIJOM.....	64
<u>A. Radosavljević-Mihajlović, A. Kremenović, V. Dondur, G. Janjić</u> THE CRYSTAL STRUCTURE OF Mn-ANORTHITE SYNTHESIZED BY ION- EXCHANGE ZEOLITE WITH LTA AND FAU TOPOLOGY	65
<u>O. R. Klisurić, S. Bjedov, D. Škorić, I. Kuzminac, A. Oklješa, J. Čanadi, M. Sakač</u> KRISTALNE STRUKTURE DVA NOVA DERIVATA ŽUČNIH KISELINA	66
<u>O. R. Klisurić, S. Bjedov, D. Škorić, I. Kuzminac, A. Oklješa, J. Čanadi, M. Sakač</u> CRYSTAL STRUCTURES OF TWO NEW BILE ACID DERIVATIVES	67
<u>O. R. Klisurić, I. Kuzminac, A. Oklješa, D. Škorić, S. Bjedov, M. Sakač</u> RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA DVA DERIVATA ANDROSTANA	68
<u>O. R. Klisurić, I. Kuzminac, A. Oklješa, D. Škorić, S. Bjedov, M. Sakač</u> X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF TWO ANDROSTENE DERIVATIVES	69
<u>M. Миленковић, А. Певец, Б. Чобелјић, И. Турел, М. Романовић, К. Анђелковић</u> СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА АЗИДО И ИЗОЦИЈАНАТО КОМПЛЕКСА Zn(II) СА КОНДЕНЗАЦИОНИМ ПРОИЗВОДОМ 2-ХИНОЛИНКАРБОКСАЛДЕХИДА И ЖИРАРОВОГ Т РЕАГЕНСА.....	70
<u>M. Milenković, A. Pevac, B. Čobeljić, I. Turel, M. Romanović, K. Anđelković</u> SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZIDO AND ISOCYANATO Zn(II) COMPLEXES WITH THE CONDENSATION PRODUCT OF 2-QUINOLINECARBOXYALDEHYDE AND GIRARD'S T REAGENT.....	71
<u>M. Р. Миловановић, Ј. М. Андрић, С. Д. Зарић</u> КРИСТАЛОГРАФСКО ПРОУЧАВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ ФОСФИНА И БОРАНА	72
<u>M. R. Milovanović, J. M. Andrić, S. D. Zarić</u> CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATION OF INTERACTIONS BETWEEN PHOSPHINES AND BORANES	73

М. М. Милић, В. Н. Николић, Н. Ђ. Лазаров, С. Јовановић КРИСТАЛИЗАЦИЈА Fe_2O_3 И $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ У $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ КОМПОЗИТНОМ СИСТЕМУ	74
М. М. Milić, V. N. Nikolić, N. Đ. Lazarov, S. Jovanović CRYSTALLIZATION OF Fe_2O_3 AND $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ IN $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ COMPOSITE SYSTEM	75
С. Ракић, В. Јокић, Ж. Цвејић СОФТВЕР ЗА ПРИКУПЉАЊЕ ПОДАТАКА И УПРАВЉАЊЕ ГОНИОМЕТАРСКОМ ЈЕДИНИЦОМ PHILIPS PW1710.....	76
S. Rakić, V. Jokić, Ž. Cvejić SOFTWARE FOR DATA ACQUISITION AND CONTROL OF GONIOMETER UNIT PW1710.....	77
М. В. Родић, М. М. Радановић, Лј. С. Војиновић-Јешић, В. М. Леовач KRISTALNA STRUKTURA $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{H}_2\text{L}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L = 2-АЦЕТИЛПИРИДИН АМИНОГВАНДИН).....	78
М. В. Rodić, M. M. Radanović, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac CRYSTAL STRUCTURE OF $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{H}_2\text{L}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L = 2-ACETYLPIRIDINE AMINOGUANIDINE).....	79
С. Ђурић ПРОБЛЕМИ СА ГЕНЕРАТОРИМА РЕНДГЕНСКОГ ЗРАЧЕЊА	80
S. Đurić X-RAY GENERATOR PROBLEMS	81
М. Огњановић, И. Спасојевић, В. Дојчиновић, В. Антић HIDROTERMALNA SINTEZA CINKOM I MAGNEZIJUMOM SUPSTITUISANIH NANOČESTICA MAGNETITA U MIKROTALASNOM POLJU	82
М. Ognjanović, I. Spasojević, B. Dojčinović, B. Antić HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZINC AND MAGNESIUM SUBSTITUTED MAGNETITE NANOPARTICLES IN A MICROWAVE FIELD....	83
Д. Ж. Вељковић, Г. В. Јањић, М. Д. Милосављевић, С. Д. Зарић ЈАКЕ О-Н/М ВОДОНИЧНЕ ВЕЗЕ ИЗМЕЂУ ВОДЕ И КВАДРАТНО- ПЛАНАРНИХ КОМПЛЕКСА Ir И Rh	84
D. Ž. Veljković, G. V. Janjić, M. D. Milosavljević, S. D. Zarić STRONG O-H/M HYDROGEN BONDS BETWEEN WATER AND SQUARE- PLANAR Ir AND Rh COMPLEXES	85

J. M. Mašković, S. Garcia-Granda, L. Menéndez-Taboada, S. R. Trifunović KRISTALNA STRUKTURA <i>O,O'</i> -DIMETIL ESTRA (<i>S,S</i>)-ETILENDIAMIN- <i>N,N'</i> -DI-2-(4-METIL)-PENTANSKE KISELINE HIDROHLORIDA	86
J. M. Mašković, S. Garcia-Granda, L. Menéndez-Taboada, S. R. Trifunović CRYSTAL STRUCTURE OF <i>O,O'</i> -DIMETHYL ESTER OF (<i>S,S</i>)- ETYLENEDIAMINE- <i>N,N'</i> -DI-2-(4-METHYL)-PENTANOIC ACID HYDROCHLORIDE	87

Пленарна предавања

Plenary Lectures

DYNAMIC SINGLE CRYSTALS

P. Naumov

New York University Abu Dhabi, Abu Dhabi, United Arab Emirates

e-mail: pance.naumov@nyu.edu

Elastic materials that are capable of stimuli-responsive mechanical reconfiguration are indispensable for fabrication of mechanically tunable elements for actuation and energy harvesting, including flexible electronics, artificial muscles, and microfluidic elements. The advanced materials that will qualify for these applications in the future must fulfill an extended list of requirements including reversibility, rapid and controllable mechanical response that is proportional to the applied stimulus, and extended lifetime without fatigue. Elastic properties are counterintuitive for single crystals of molecular materials which are normally perceived as stiff and brittle entities. The growing realization that bending, curling, twisting, jumping and other mechanical effects of single crystals are surprisingly common has inspired researchers to control crystal motility for actuation.

- [1] M. Panda, S. Ghosh, N. Yasuda, T. Moriwaki, G. Dev Mukherjee, C. M. Reddy, P. Naumov, *Nature Chem.*, **7** (2015) 65–72.
- [2] M. Panda, T. Runčevski, S. C. Sahoo, A. Belik, N. K. Nath, R. Dinnebier, P. Naumov, *Nature Commun.*, **5** (2014) 4811.
- [3] N. K. Nath, M. Panda, S. Sahoo, P. Naumov, *CrystEngComm*, **16** (2014) 1850–1858.
- [4] R. Medishetty, A. Husain, Z. Bai, T. Runčevski, R. E. Dinnebier, P. Naumov, J. J. Vittal, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **53** (2014) 5907–5911.
- [5] N. K. Nath, L. Pejov, S. Nichols, C. Hu, N. Saleh, B. Kahr, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, **136** (2014) 2757–2766.
- [6] S. C. Sahoo, M. K. Panda, N. K. Nath, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 12241–12251.
- [7] P. Naumov, S. C. Sahoo, B. A. Zakharov, E. V. Boldyreva, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52** (2013) 9990–9995.
- [8] S. C. Sahoo, S. B. Sinha, M. S. R. N. Kiran, U. Ramamurty, A. Dericioglu, C. M. Reddy, P. Naumov, *J. Am. Chem. Soc.*, **135** (2013) 13843–13850.

KOMPLEKSI *d* I *f* ELEMENATA SA (NE)SUPSTITUISANIM DIPIRIDO[3,2-a:2',3'-c]FENAZINSKIM LIGANDIMA

A. Savić

Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, 11 000 Beograd, Srbija

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

Rosenberg-ovo otkriće *cisplatin*e označilo je početak modernog doba u lečenju tumora pomoću lekova koji u svojoj strukturi sadrže metal. Od tada je sintetisano na hiljade kompleksa platine u pokušaju da se dobije jedinjenje koje će ispoljavati veću selektivnost i aktivnost prema ćelijama tumora. Mali broj ovih jedinjenja je ušao u kliničku upotrebu, najviše zbog njihovih ograničenja i sporednih efekata kao što su povraćanje, nefro-, neuro- i ototoksičnost [1,2]. U toku poslednje dve decenije, brojna istraživanja pokazuju da je fototerapija dobra alternativa hemioterapiji. Veliki broj rutenijumskih kompleksa je sintetisan u potrazi za jedinjenjem koje bi bilo pogodno za ovaj način lečenja [3,4].

Luminiscentna svojstva Ln(III) jedinjenja [5,6], naročito onih koji ispoljavaju emisiju u bliskom infracrvenom regionu od izuzetnog su značaja za biološku primenu ovih jedinjenja. Ovo je veoma značajno, posebno za relativno nova ispitivanja lantanoidnih kompleksa, koja se odnose na njihovu fotocitotoksičnost. U tom smislu, ogromni naponi se ulažu za dizajniranje relativno stabilnih kompleksa *d* i *f* elemenata, koji se mogu koristiti u fototerapiji.

- [1] H. P. Varbanov, M. A. Jakupec, A. Roller, F. Jensen, M. Galanski, B. K. Keppler, *J. Med. Chem.*, **56** (2013) 330–344.
- [2] N. J. Wheate, S. Walker, G. E. Craig, R. Oun, *Dalton Trans.*, **39** (2010) 8113–8127.
- [3] C. Gaiddon, P. Jeannequin, P. Bischoff, M. Pfeffer, C. Sirlin, J. P. Loeffler, *J. Pharm. Exp. Ther.*, **315** (2005) 1403–1411.
- [4] X. Meng, M. L. Leyva, M. Jenny, I. Gross, S. Benosman, B. Fricker, S. Harlepp, P. Hébraud, A. Boos, P. Wlosik, P. Bischoff, C. Sirlin, M. Pfeffer, J. Loeffler, C. Gaiddon, *Cancer Res.*, **69** (2009) 5458–5466.
- [5] S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39** (2010) 189–227.
- [6] K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109** (2009) 4283–4374.

COMPLEXES OF *d* AND *f* ELEMENTS WITH (UN)SUBSTITUTED DIPYRIDO[3,2-*a*:2',3'-*c*]PHENAZINE LIGANDS

A. Savić

Faculty of Chemistry, University of Belgrade, 11 000 Belgrade, Serbia

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

A modern era of metal-based anticancer drugs started with Rosenberg's discovery of *cisplatin*. Since then thousands of platinum complexes have been synthesized in an attempt to discover more selective and more active anti-tumour drugs. Only a small number of these compounds have entered clinical practice, mostly because of their main limitations and side effects such as vomiting, nephro-, neuro-, and ototoxicity [1,2]. During the last two decades, numerous studies have shown that phototherapy is a promising alternative to chemotherapy. A large number of ruthenium complexes were synthesized in the quest of finding the compounds suitable for phototherapy [3,4].

One of the most fascinating aspects of trivalent lanthanides is their unique luminescence properties [5,6]. Several of them show NIR emission, making them significant in the aspect of biological applications. This is very important especially for the relatively new investigation of lanthanide complexes, related to their photocytotoxicity. In that sense, the enormous efforts are invested in the design of relatively stable complexes of *d* or *f* elements, which can be activated upon light irradiation.

- [1] H. P. Varbanov, M. A. Jakupec, A. Roller, F. Jensen, M. Galanski, B. K. Keppler, *J. Med. Chem.*, **56** (2013) 330–344.
- [2] N. J. Wheate, S. Walker, G. E. Craig, R. Oun, *Dalton Trans.*, **39** (2010) 8113–8127.
- [3] C. Gaiddon, P. Jeannequin, P. Bischoff, M. Pfeffer, C. Sirlin, J. P. Loeffler, *J. Pharm. Exp. Ther.*, **315** (2005) 1403–1411.
- [4] X. Meng, M. L. Leyva, M. Jenny, I. Gross, S. Benosman, B. Fricker, S. Harlepp, P. Hébraud, A. Boos, P. Wlosik, P. Bischoff, C. Sirlin, M. Pfeffer, J. Loeffler, C. Gaiddon, *Cancer Res.*, **69** (2009) 5458–5466.
- [5] S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bünzli, *Chem. Soc. Rev.*, **39** (2010) 189–227.
- [6] K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109** (2009) 4283–4374.

MERGING STRUCTURAL INFORMATION FROM X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, QUANTUM CHEMISTRY AND EXAFS SPECTRA: THE OXYGEN EVOLVING COMPLEX IN PSII

P. Chernev^a, I. Zaharieva^a, E. Rossini^b, A. Galstyan^b, H. Dau^a, E.-W. Knapp^b

^a *Freie Universität Berlin, Department of Physics, D-14195 Berlin, Germany;* ^b *Freie Universität Berlin, Department of Physics, D-14195 Berlin, Germany*
e-mail: knapp@chemie.fu-berlin.de

Structural data of the oxygen evolving complex (OEC) in PSII determined by X-ray crystallography, quantum chemistry (QC) and extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) analysis are presently inconsistent. Therefore, a detailed study of what information can be gained about the OEC through a comparison of QC and crystallographic structure information combined with the information from range-extended EXAFS spectra was undertaken. An analysis for determining the precision of the atomic coordinates of the OEC by QC is carried out. OEC model structures based on crystallographic data that are obtained by QC from different research groups are compared with one another and with structures obtained by high-resolution crystallography. The theory of EXAFS spectra is summarized and the application of EXAFS spectra to the experimental determination of the structure of the OEC is detailed. We discriminate three types of parameters entering the formula for the EXAFS spectrum: (1) model-independent, predefined and fixed; (2) model-dependent that can be computed or adjusted; (3) model-dependent that must be adjusted. The information content of EXAFS spectra is estimated and related to the precision of atomic coordinates and resolution power to discriminate different atom-pair distances of the OEC. It is demonstrated how a precise adjustment of atomic coordinates can yield a nearly perfect representation of the experimental OEC EXAFS spectrum, but at the expense of over-fitting and losing the knowledge of the initial OEC model structure. Introducing a novel type of penalty function it is shown that moderate adjustment of atomic coordinates to the EXAFS spectrum limited by constraints avoids over-fitting and can be used to validate different OEC model structures. This technique is used to identify the OEC model structures, whose computed OEC EXAFS spectrum agrees best with the measured spectrum. In this way the most likely S-state and protonation pattern of the OEC for the most recent high-resolution crystal structure of PSII is determined. We find that the X-ray free electron laser (XFEL) structure is indeed not significantly affected by exposure to XFEL pulses and thus results in a radiation-damage free model of the OEC.

NON PHOTOCHEMICAL LASER-INDUCED NUCLEATION: PAST, PRESENT AND FUTURE

A. Spasojevic-de Biré^a, **P. Scoufflaire**^b, **Z. Zhang**^{a,c}, **W. Li**^{a,d}, **A. Ikni**^{a,d}, **B. Clair**^{a,d}, **J-F. Audibert**^c, **V. Génot**^{c,d}, **R. Pansu**^c, **Z. Yan**^a, **X. Shi**^a, **N. El Hassan**^{a,d}, **J-M. Gillet**^a

^a Université Paris Saclay, Laboratoire “Structures Propriétés et Modélisation des Solides” (SPMS), UMR8580 CNRS/CentraleSupélec, 92295 Châtenay-Malabry, France;

^b Université Paris Saclay, CNRS, UPR 288, Laboratoire “Energétique Moléculaire et Macroscopique, Combustion” (EM2C), 92295 Châtenay-Malabry, France; ^c Université Paris Saclay, ENS-Paris-Saclay, CNRS UMR 8531, Laboratoire “Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires”, 61, avenue du Pr. Wilson, 94235 Cachan, France; ^d These authors have already leaved the Laboratory
e-mail: anne.spassojevic@centralesupelec.fr

Recently discovered by Garetz *et al.* [1] nonphotochemical laser-induced nucleation (NPLIN) is of fundamental interest in light-matter interactions as well as of technological importance, holding great promise for the nanometer-scale control of the polymorphism. A very small number of groups are using the NPLIN method leading to around fifty papers. Despite its apparent relevance, very little is currently known and/or understood about the mechanism of this induced nucleation. The ability to control polymorphism, using NPLIN is severely limited by lack of information on which characteristics are important for the laser-induced crystallization. The lack of such information is the current bottleneck in developing this method.

At CentraleSupélec we have been able to design a unique NPLIN automated experimental device [2, 3a] (Figure 1). The goal of these works is to demonstrate experimentally the feasibility of NPLIN on some pharmaceutical compounds: carbamazepine (CBZ), sulfathiazole (STZ), L-glutamic acid (LGA), L-histidine (LH) and glycine (GLY). We have induced the nucleation through NPLIN and crystallized (GLY) [2, 3a,c,4a,c], (CBZ) [2,3b,c,4b] and (STZ) [3d,4b,c].

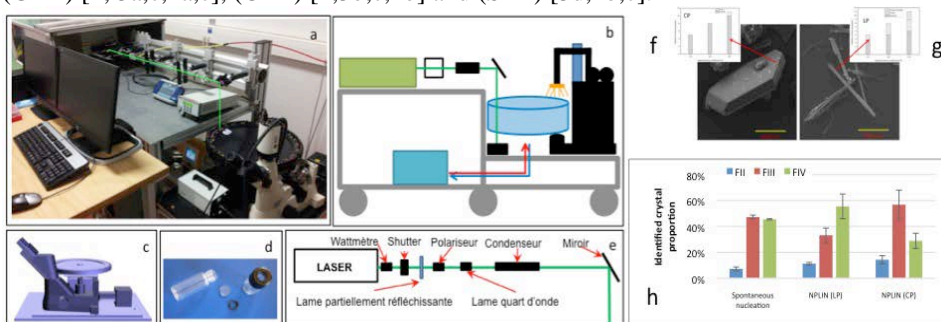
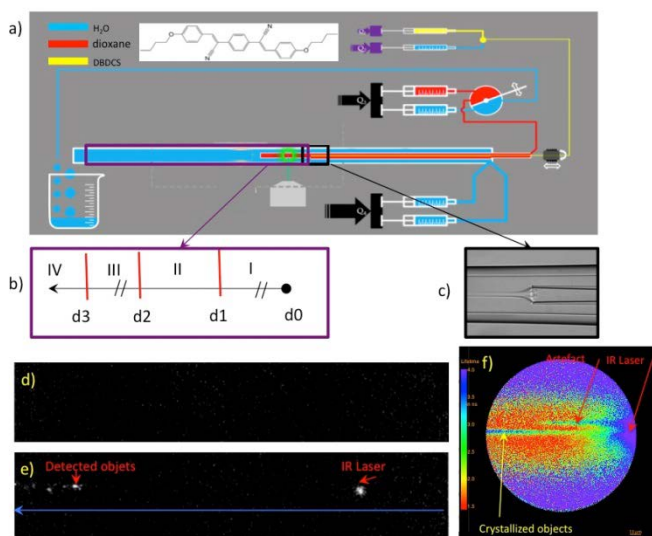


Figure 1. NPLIN@centralesupelec. a to e) experimental set-up. f, g) CBZ. h) STZ

Different parameters such as (laser intensity, supersaturation, irradiation time, solvent, laser polarization) are tested and their influence on nucleation site, nucleation efficiency, crystal size, crystal counting, morphology, polymorph characterization will be established. Consequences on the mechanism (reduction of the induction time, influence of the laser polarization on the polymorphism (Figure 1f, g, h)) will be studied.

Parralely, a determination of the dimer interaction energies using *ab initio* calculations have been performed on (CBZ), (STZ), (LGA), (LH), (GLY) and urea. Finally, different new indexes will be established in order to be able to compare our results with those precedently obtained in the litterature, leading us to establish some new insight on NPLIN mechanism.

At ENS-Paris-Saclay, we have recently established a new microfluidic device authorizing nucleation and observation of the supersaturated solution (figure 2 a, b, c). This device has been developped [5] and optimised these last years in the context of Zhang PhD [4d]. These last weeks, we have succeed in laser-induced nucleation in this microfluidic device with DBDCS (Figure 2d, e, f). In order to folow molecules agregation, and crystals formation, we have measured fluorescence signal induced by agregats and crystals. Fluorescence time life of the different objects white detected by



optical microscopy (Figure 2d, e) is presented in Figure 2f. This observation at 4 ns after irradiation (40 ns in case of optical miscropy) represent a considerably great advance in the context of the understanding of NPLIN mehanism. In fact, one can observe the crystals (and determined the obtained polymorphs) some nanosecond after the laser-induced nucleation.

Figure 2. NPLIN@ENS-Paris-Saclay. a), b), c) experimental set-up. d), e) optical microscopy. f) fluorescence time decay of DBDCS.

[1] a) B. Garetz, J. Aber, N. Goddard, R. Young, A. Myerson, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3475–3476 b) B. Garetz, J. Matic, *J. Phys. Rev. Lett.* **89** (2002), 175501.

[2] a) A. Spasojevic-de Biré, *International innovation*, 44-46, sept **2013**, b) J. Belloni, A. Spasojevic-de Biré, S. Sorgues, M. Mostafavi, P. Scoufflaire, N-E. Ghermani, *Actualité chimique*, **387-388-389** (2014) 77-84.

[3] a) B. Clair, A. Ikni, W. Li, P. Scoufflaire, V. Quemener, A. Spasojevic-de Biré, *J. Appl. Crystallogr.* **47** (2014) 1252-1260; b) A. Ikni, B. Clair, P. Scoufflaire, S. Veessler, J-M. Gillet, N. El Hassan, F. Dumas, A. Spasojevic-de Biré, *Cryst Growth Des.* **14**(7) (2014) 3286-3299; c) A. Spasojevic-de Biré, A. Ikni, W. Li, B. Clair, P. Scoufflaire, N. El Hassan, J-M. Gillet, ISIC 19 Toulouse, September (2014) d) W. Li, A. Ikni, P. Scoufflaire, X. Shi, N. El Hassan, P. Gemeiner, J-M. Gillet, A. Spasojevic-de Biré, *Cryst Growth Des.* **16**(5) (2016) 2514-25-26.

[4] a) B. Clair *PhD manuscript*, Ecole Centrale Paris (2014) b) A. Ikni *PhD manuscript*, Ecole Centrale Paris (2015) c) W. Li *PhD manuscript*, CentraleSupélec (2016) d) Z. Zhang, *PhD in preparation*, ENS Paris-Saclay.

[5] V-L. Tran, V. Génot, J.-F. Audibert, Y. Prokazov, E. Turbin, W. Zuschmitter, H-J. Kim, J. Jung, S-C. Park, R. Pansu, *New J. Chem.* **40** (2016) 4601-4605.

STRUCTURAL XRD IN THE QUEST AND UNDERSTANDING OF CHEMICAL REACTION NETWORKS: A WORKED EXAMPLE FROM IRIIDIUM COMPLEX-MEDIATED HOMOGENEOUS TANDEM CATALYSIS

M. Hamdaoui, J. P. Djukic

LCSOM, Institut de Chimie de Strasbourg UMR7177, Université de Strasbourg, 4 rue Blaise Pascal F-67000 Strasbourg
e-mail: djukic@unistra.fr

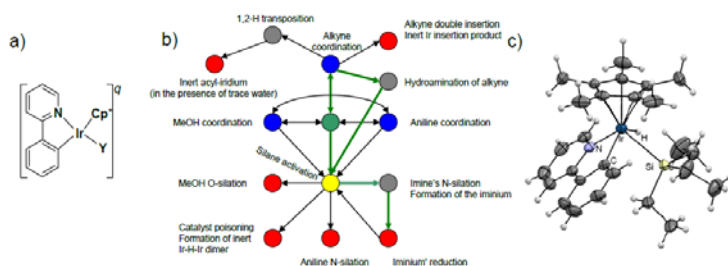


Figure 1. (a) Typical iridacycle derived from 2-phenylpyridine where L is any ligand and q the associated charge (0 for halides, +1 for 2 electron ligands); (b) simplified chemical network of the "all in one reactor" catalytic system (green dot). (c) isolated X-ray diffraction structure of the Ir-silane adduct and its heptacoordinate Ir center [1].

In most known cases iridacycles behaves as a metal centered Lewis acid. This class of complexes has also shown ability to promote hydrogen atom transfer (HAT) from various sources. We recently demonstrated that hydrosilation was another potent reaction to be promoted by iridacycles of this kind [2-4]. We also demonstrated that iridacycles can behave as multicompetent catalysts in "one pot" catalyzed synthesis: the first report of our group on the matter dates from 2012, it dealt with the 2-step transformation of terminal alkynes into benzylamines [5]. Our major effort in the last three years was focused on both the catalytic properties and mechanistic studies, which led us to isolate and establish the structure of the adduct resulting from the addition of a silane to a $\{L,C\}Ir(Cp^*)(MeCN)$ precatalyst [6]. This study led to the conjecture that the 16 electron coordinatively-unsaturated transient Ir species undergoes a concerted hydride transfer and silylium trapping (adduct depicted in Figure 1c) and not an oxidative addition.

[1] M. Hamdaoui, M. Ney, V. Sarda, L. Karmazin, C. Bailly, N. Sieffert, S. Dohm, A. Hansen, S. Grimme, J.-P. Djukic, *Organometallics*, **35** (2016) 2207–2223.

[2] Y. Corre, W. Iali, M. Hamdaoui, X. Trivelli, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Catal. Sci. Technol.* **5** (2015) 1452–1458.

[3] Y. Corre, V. Rysak, F. Capet, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *Chem. - Eur. J.* **22** (2016) 14036–14041.

[4] Y. Corre, C. Werle, L. Brelot-Karmazin, J.-P. Djukic, F. Agbossou-Niedercorn, C. Michon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **423** (2016) 256–263.

[5] W. Iali, F. La Paglia, X.-F. Le Goff, D. Sredojevic, M. Pfeffer, J.-P. Djukic, *Chem. Commun.* **48** (2012) 10310–10312.

[6] M. Hamdaoui, in: Faculty of Chemistry, University of Strasbourg, Strasbourg, 2017.

CRYSTAL STRUCTURE DETERMINATION FROM POWDERS AND INSTRUMENTATION AT THE DEPARTMENT OF STRUCTURE ANALYSIS AT THE INSTITUTE OF PHYSICS AS CR

J. Rohlíček

Institute of Physics AS CR, v. Na Slovance 1999/2, 182 21 Praha 8
e-mail: rohlícek@fzu.cz

Nowadays, it is nothing unusual to solve crystal structure of organic compounds from laboratory X-ray powder diffraction data. In the case of simple and well diffracting compound the determination of the crystal structure is a routine analysis. Even if the instrumental broadening of in-house diffractometers and intensity and quality of the laboratory X-ray sources don't reach quality levels of synchrotron facilities, laboratory devices are still preferred, most probably because of their availability. This can be nicely shown on CSD database, where from the total number of 3049 powder structures containing the 3D coordinates (ver.3.36, update 1) are approximately only 31% marked as synchrotron data.

There are three general methods for crystal structure determination from powder diffraction data - (i) direct methods (reciprocal space methods), (ii) direct space methods, and (iii) dual-space methods. While the direct space methods (ii) have been used to solve crystal structures solely from powders, the remaining two methods (i) and (iii) were originally developed for solving crystal structures from single-crystal data, and then subsequently modified for powder data to achieve higher success.

For using direct methods it is necessary to measure a high-quality powder diffraction data preferably at least to atomic resolution ($<1.0 \text{ \AA}$) and with narrow reflection profiles to avoid significant overlapping of reflections. Nowadays, perhaps the most famous program that uses direct methods for solving crystal structures from powder diffraction data is EXPO [1].

The representative of dual-space methods is the charge-flipping algorithm [2]. For powder diffraction data, it is reasonable to combine it with the histogram matching method [3] as it is for example done in program SUPERFLIP [4]. In this case, the overlapped intensities that are usually extracted from powder pattern with a significant error are changed based on the histogram of the specified electron density, e.g. similar compound. This combination allows solving crystal structures of pure organic compound [5].

The most commonly used methods for solving the crystal structure from powder diffraction data are direct space methods. They are also called as global optimization methods. These methods were developed for crystal structure determination from powder data in the 1990s, and their development continued with the increasing performance of computers, especially between years 2000 and 2010 [6,7]. Direct space methods do not try to solve the crystal structure from the separated intensities of individual reflections, but they try to modify the user-defined initial molecular model so that, the calculated diffraction data of the model explains the measured data. These methods can be used theoretically in all cases where the exact composition of the compound is known. However, in practice we are limited by the complexity of the problem.

In general, it is impossible to say which method is the best one. It always depends on the circumstances, especially on the quality of the measured data and on the complexity of the crystal structure. However, most probably, finding the crystal structure of a simple compound that is well diffracting even at higher angles will not be a problem for any of the current method. On the other hand, in the case of complex crystalline structures, none of the existing methods may find the solution. At present, the most complex structures that have been solved from the powder data have more than 30 non-hydrogen atoms in the asymmetric part of the unit cell or little bit more than 30 degrees of freedom (free torsion angles).

By looking at the process of solving such complex crystal structures can reveal possible future development in powder diffraction, because usually in such cases some non-standard procedure that is modifying the already existing method has to be applied. One of the possibilities is a combination of several existing methods where one part is solved by one method and this information is used to find the remaining part of the crystal structure by other method. Another interesting method to get more information from measured data is using anisotropic thermal expansion to separate reflections. Or, it is possible to modify existing algorithms or try completely new [8,9].

The department of Structure Analysis at the Institute of Physics AS CR is specialized in the crystal structure determination of difficult samples and in development of crystallographic software - Jana2006 [10] for general structure analysis, Superflip [4] for solution of the phase problem by charge flipping, MCE [11] software for visualization of electron density maps and CrystalCMP [12] software for comparison of structural motifs. Three complementary experimental methods are used at the department for diffraction experiments that are in some cases combined together to solve the crystal structure: single crystal diffraction, powder diffraction and precession electron diffraction. Our powder diffraction laboratory is equipped with Empyrean powder diffractometer of PANalytical (sealed Cu X-ray tube) and with SmartLab of Rigaku (rotating Cu X-ray tube). Both instruments can switch between Bragg-Brentano and Debye-Scherrer configurations and both are equipped with sufficient optics for both configurations. SmartLab has the possibility to use primary Johansson monochromator with combination of Debye-Scherrer configuration to get the High-resolution powder diffraction data.

- [1] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacovazzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero, A. Falcicchio, *J. Appl. Cryst.* **46** (2013) 1231–1235.
- [2] G. Oszlányi, A. Suto, *Acta Cryst.* **A60** (2004) 134–141.
- [3] Baerlocher Ch., McCusker L. B., Palatinus L. Z. *Kristallogr.* **222**(2) (2007) 47–53.
- [4] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **40** (2007) 786–790.
- [5] D. Sisak, Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, T. Yoshinari, D. Seebach, *J. Appl. Crystallogr.* **47** (2014) 1569–1576.
- [6] K. Shankland, M. J. Spillman, E. A. Kabova, D. S. Edgeleya, N. Shankland, *Acta Cryst.* **C69** (2013) 1251–1259.
- [7] R. Cerny, V. Favre-Nicolin, *Z. Kristallogr.* **222** (2007) 105–113.
- [8] K. Shankland, A. J. Markvardsen, C. Rowlatt, N. Shankland, W. I. F. David. *J. Appl. Cryst.* **43** (2010) 401–406.
- [9] S. Habermehl, P. Morschel, P. Eisenbrandt, S. M. Hammer, M. U. Schmidt *Acta Cryst.* **B70** (2014) 347–359.
- [10] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Z. Kristallogr.* **229**(5) (2014) 345–352.
- [11] J. Rohlicek, M. Husak, *J. Appl. Cryst.* **40** (2007) 600–601.
- [12] J. Rohlicek, E. Skorepova, M. Babor, J. Cejka, *J. Appl. Cryst.* **49** (2016) 2172–2183.

STRUCTURAL ANALYSIS OF LANTHANIDE-BASED METAL ORGANIC FRAMEWORKS

S. Tanase ^a, F. Cimpoesu ^b, M. Ferbinteanu ^c

^a Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, Science Park 904, 1098 XH Amsterdam, The Netherlands affiliation1; ^b Institute of Physical Chemistry; Splaiul Independentei 202, Bucharest, Romania ^c University of Bucharest, Faculty of Chemistry, Inorganic Chemistry Department, Dumbrava 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]. In order to design a self-supported catalysts, MOFs with accessible coordination sites at the metal center must be developed. One idea is to use a metal ions with an enlarged coordination sphere, such as lanthanides [2]. 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 built from lanthanide, alkaline-earth and pyrazine-2,5-dicarboxylate (pyzdc) ions [3]. We present a selection of metal-organic frameworks, discussing their structural features and properties from experimental and theoretical viewpoints [4].

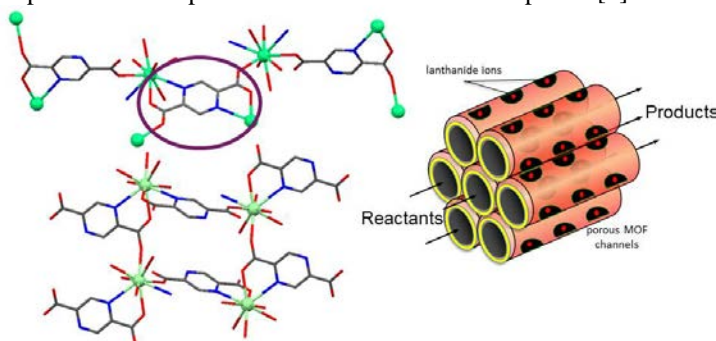


Figure 1. Making highly stable lanthanide MOFs: Details of the coordination modes of the ligand and the tetranuclear building-units (left) and the scheme of Ln-MOFs applications in the catalysis of organic reactions (right).

[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.

[3] C. Pagis, M. Ferbinteanu, G. Rothenberg, S. Tanase, *ACS Catal.*, **6(9)** (2016) 6063–6072.

[4] M. Ferbinteanu, F. Cimpoesu, S. Tanase, *Struct. and Bond.*, **163** (2015) 185–229.

METAL-INDUCED PROTEIN AND DNA RADICAL CHEMISTRY: THE CASES OF BLEOMYCIN AND HAPTOGLOBIN

R. Silaghi-Dumitrescu

Department of Chemistry, Babes-Bolyai University, 11 Arany Janos str, Cluj-Napoca, Romania

e-mail: rsilaghi@chem.ubbcluj.ro

Two case studies are shown, where starting from static crystal structures or NMR structures, molecular dynamics and DFT calculations allow for clarifications on elusive radical-based mechanisms triggered by iron-peroxide chemistry in biomolecules.

A first molecular dynamics analysis is presented here for the Hb-haptoglobin pair. For the first time the Tyr radicals in globins are examined with MM calculations directed at comparing with EPR-detected parameters, with the aim of identifying the location of free radicals on the globin. Such assignments are needed in order to complete our understanding of the manner in which globins deal with oxidative stress, as well as for the ways the organism deals with the oxidative stress occasionally accidentally amplified by the globins via their reactive heme and Tyr moieties. Additionally, binding sites are identified for antioxidants on globins – Mb, Hb – using docking calculations. These data are in agreement with experiments suggesting high-affinity binding, but also multiple site binding. Some of these binding sites match previous proposals based on experiments, with involvement of Tyr residues for electron shuttling. Despite experimental data suggesting very similar binding patterns for all small-molecule antioxidants (high affinity, multiple binding sites), differences are revealed by the docking calculations both in terms of the location of the sites and in terms of the energetics of interaction. Together, the haptoglobin and antioxidant docking calculations offer support for involvement of Tyr42 in binding of three out of the four substrates investigated in Hb (ascorbate and urate, as blood-contained relevant substrates, are included in this list), but also for Tyr145 (with urate and caffeate) and Tyr35 (with gallate).

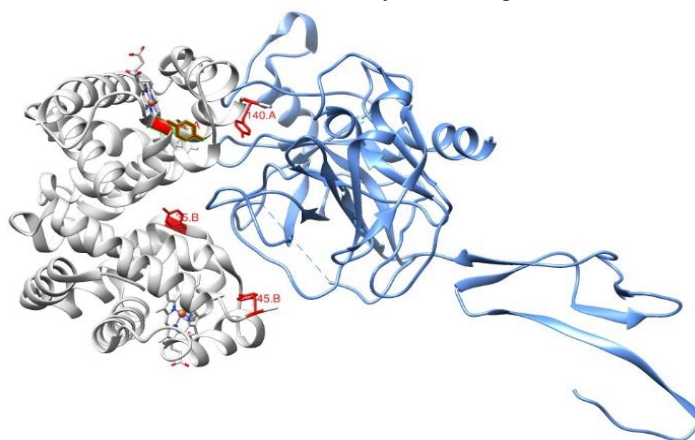


Figure 1. [Hp- α Hb; β Hb] complex after 5 nanoseconds MD and energy relaxation. White ribbons: Hb; Blue ribbons: Hp. Key tyrosine locations are marked in red.

For a second example, molecular dynamics calculations of Fe(II), Fe(III), Co(II) and Co(III) hydroperoxo adducts of bleomycin with DNA, whether performed with classical molecular mechanics or with a semiempirical/empirical QM/MM protocol, yield structures in reasonable agreement with the experimentally-known (NMR) Co(III)-hydroperoxo adduct of bleomycin with DNA. Thus, the OH group of the metal-bound hydroperoxide is indeed predicted to reside most of the time very close to a deoxyribose proton, which, according to QM calculations on the iron version of the system, will lead to facile insertion of the peroxide OH into the sugar. Moreover, the ferric-hydroperoxide moiety appears efficiently shielded from solvent – so that the nearby sugar moiety would be the only available partner assisting in, and collecting the effects of, Fe(III)O-OH bond cleavage in the DNA-bound activated bleomycin. However, experiments reveal that the peroxo oxygen is in fact not inserted into the product. This latter observation may be reconciled with computations on three grounds. First, the dynamics of the peroxide-sugar distance do involve occasional movement of the OH some 1.5 Å further away from the C-H bond, which may allow for an opportunity of cleaving the Fe(III)O-OH bond without immediately trapping the departing OH onto the deoxyribose. Second, while the peroxide moiety in the DNA-ABLM complex is on average well shielded from the solvent, the dynamics calculations have revealed that this shielding is prone to be occasionally penetrated within the few-nanosecond timescale of the present simulations. Third, and perhaps most importantly, individual snapshots are identified, where water molecules from the solvent do come into direct contact with the iron-bound hydroperoxide in the ABLM-DNA complex. If these data are correct, then the general picture provided by computations on the ABLM-DNA interaction would be one where the oxygen-oxygen bond is initially cleaved to generate a high-valent intermediate, and this high-valent intermediate oxidizes the deoxyribose in outer-sphere manner. While FeO-OH bond cleavage without concerted hydroxylation of the sugar is shown by DFT calculations to be feasible, it would still be favored to proceed thermodynamically towards the more stable state via hydroxylation of the ribose; peptide and DNA dynamics may nevertheless allow the free radical to escape the site and hence result in a product distribution consistent with experimental observations.

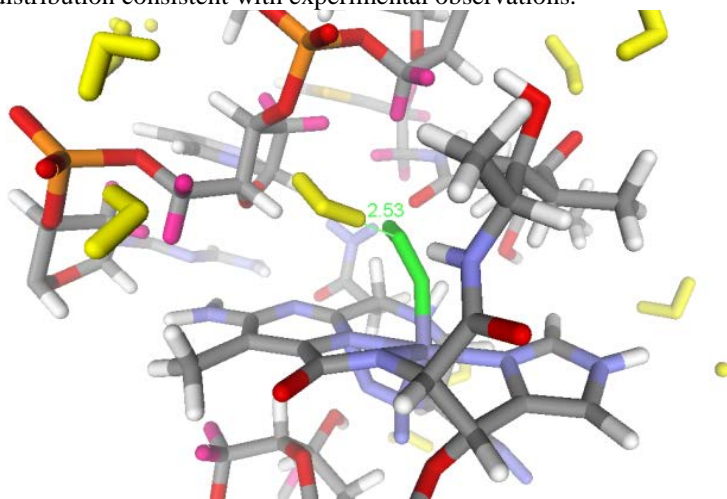


Figure 2. Snapshot illustrating peroxide-solvent contacts during ABLM-DNA molecular dynamics simulations for the Fe(III) system. Peroxide-water oxygen-to-oxygen distances are marked in green; solvent water – yellow; peroxide – green.

Усмена саопштења

Oral Presentation

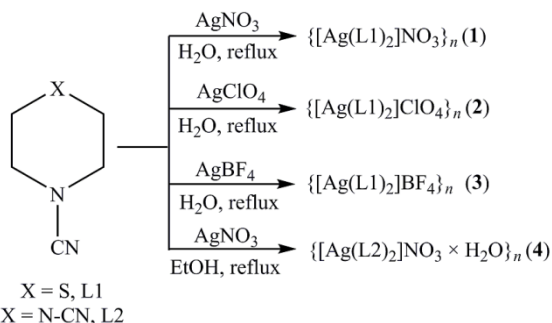
METAL-ORGANSKE UMREŽENE STRUKTURE SREBRA(I) SA POTENCIJALNIM ANTIMIKROBNIM SVOJSTVIMA

O. R. Klisurić^a, N. R. Filipović^b, A. S. Malešević^c, T. R. Todorović^c

^a *Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Srbija;* ^b *Poljoprivredni fakultet Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6, Beograd-Zemun, Srbija;* ^c *Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija;*
e-mail: olivera.klisuric@df.uns.ac.rs

Jedan od glavnih svetskih problema u javnom zdravlju predstavlja pojava novih otpornih sojeva mikroba. Stoga je potreba za novim antimikrobnim agensima pravi izazov. Metal-organske umrežene strukture (*engl.* metal-organic frameworks, MOFs) se mogu smatrati obećavajućim antimikrobnim agensima stoga što njihove neorganske i organske komponente mogu da obezbede platformu za visoku antimikrobnu aktivnost. Tokom proteklih godina, nova jedinjenja srebra, uključujući i nove materijale, su se pokazala kao snažni antimikrobni agensi [1]. Uzimajući ovo u obzir, sintetisana su četiri nova

MOF-a srebra(I) sa derivatima tiomorfolina i piperazina (Shema 1) koji su okarakterisani rendgenskom strukturnom analizom. Antimikrobna aktivnost je određena na osam bakterijskih sojeva i tri soja gljivica. Kompleks **4** je pokazao dobru antimikrobnu aktivnost na svim testiranim sojevima mikroorganizama.



Shema 1. Pojednostavljen prikaz sinteze MOF-ova.

Odabrani kristalografski podaci i detalji utučnjavanja:

1: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgN}_4\text{S}$, tetragonalni sistem, $P-4_2m$, $a = 13,1512(5)$ Å, $c = 4,3773(3)$ Å, $V = 757,07(8)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 1,59$ mm⁻¹. Finalni R faktor je 3,3% za 837 nezavisnih refleksija i 48 parametara. Zbog neodređenosti položaja nitratni jon je uklonjen iz strukturnog modela uz pomoć SQUEEZE proračuna.

2: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgBF}_4\text{N}_4\text{S}_2$, tetragonalni sistem, $P-4_2m$, $a = 13,1613(6)$ Å, $c = 4,4326(6)$ Å, $V = 767,81(13)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 13,49$ mm⁻¹. Finalni R faktor je 3,6% za 799 nezavisnih refleksija i 58 parametara.

3: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgClN}_4\text{O}_4\text{S}_2$, tetragonalni sistem, $P-4_2m$, $a = 13,1198(3)$ Å, $c = 4,6860(2)$ Å, $V = 806,60(5)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 14,18$ mm⁻¹. Finalni R faktor je 2,7% za 710 nezavisnih refleksija i 59 parametara.

4: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{AgN}_9\text{O}_4$, triklinični sistem, $P-1$, $a = 6,6706(4)$ Å, $b = 10,5894(9)$ Å, $c = 13,5484(11)$ Å, $\alpha = 91,104(7)^\circ$, $\beta = 99,965(5)^\circ$, $\gamma = 103,416(6)^\circ$, $V = 915,10(12)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 1,14$ mm⁻¹. Finalni R faktor je 5,6% za 4118 nezavisnih refleksija i 243 parametara.

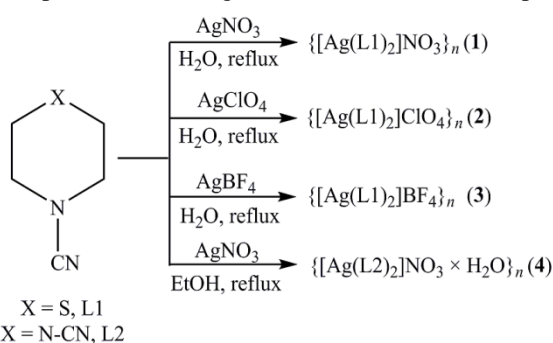
[1] Mathieu Berchel et al. *New J.Chem.*, **35** (2011) 1000–1003.

SILVER(I)-BASED METAL-ORGANIC FRAMEWORKS WITH POTENTIAL ANTIMICROBIAL PROPERTIES

O. R. Klisurić^a, N. R. Filipović^b, A. S. Malešević^c, T. R. Todorović^c

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Serbia; ^b Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Nemanjina 6, Belgrade–Zemun, Serbia; ^c Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia
e-mail: olivera.klisuric@df.uns.ac.rs

Resistant microbial strains are continuously emerging which is one of the major worldwide public health concerns. The need for new antimicrobial agents is a real challenge. Metal-organic frameworks (MOFs) can be considered as promising antimicrobial materials because their inorganic and organic components can provide platforms to generate high potent antimicrobial activity. Over recent years, new silver compounds, including new materials, have been proposed as potent antimicrobial agents



[1]. Taking this into account, four new silver-based MOFs were synthesized (Scheme 1), using thiomorpholine and piperazine derivatives as ligands, and characterized by X-ray diffraction analysis. The antimicrobial activity was evaluated on eight bacterial and three fungi strains. Complex 4 has good antimicrobial activity on all studied microorganisms.

Scheme 1. Simplified representation of MOFs syntheses.

Selected crystallographic data and refinement details:

1: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgN}_4\text{S}$, tetragonal system, $P-42_1m$, $a = 13.1512(5)$ Å, $c = 4.3773(3)$ Å, $V = 757.07(8)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 1.59$ mm⁻¹. The final R factor is 3.3% for 837 independent reflections and 48 parameters. A SQUEEZE calculation removed the nitrate anion from the structure model for its disorder.

2: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgBF}_4\text{N}_4\text{S}_2$, tetragonal system, $P-42_1m$, $a = 13.1613(6)$ Å, $c = 4.4326(6)$ Å, $V = 767.81(13)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 13.49$ mm⁻¹. The final R factor is 3.6% for 799 independent reflections and 58 parameters.

3: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{AgClN}_4\text{O}_4\text{S}_2$, tetragonal system, $P-42_1m$, $a = 13.1198(3)$ Å, $c = 4.6860(2)$ Å, $V = 806.60(5)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 14.18$ mm⁻¹. The final R factor is 2.7% for 710 independent reflections and 59 parameters.

4: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{AgN}_9\text{O}_4$, triclinic system, $P-1$, $a = 6.6706(4)$ Å, $b = 10.5894(9)$ Å, $c = 13.5484(11)$ Å, $\alpha = 91.104(7)^\circ$, $\beta = 99.965(5)^\circ$, $\gamma = 103.416(6)^\circ$, $V = 915.10(12)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 1.14$ mm⁻¹. The final R factor is 5.6% for 4118 independent reflections and 243 parameters.

[1] Mathieu Berchel et al. *New J.Chem.*, **35** (2011) 1000–1003.

NANOČESTICE Pr³⁺ DOPIRANIH FLUORAPATITA DOBIJENIH KOPRECIPITACIONOM METODOM

D. V. Milojkov^a, **V. Đ. Stanić**^b, **G. V. Janjić**^c, **D. R. Mutavdžić**^d,
B. J. Nastasijević^b, **A. S. Radosavljević-Mihajlović**^b, **M. Milanović**^a

^a Tehnološki fakultet Novi Sad, Departman za inženjerstvo materijala, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija; ^b Institut za nuklearne nauke „Vinča“ Univerzitet u Beogradu, P.O. Box 522, 11001 Beograd, Srbija; ^c Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija; ^d Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu, Kneza Višeslava 1, 11030 Beograd, Srbija.

e-mail: d.v.milojkov@gmail.com

Nanočestice apatita dopirane elementima retkih zemalja su intenzivno proučavane kao potencijalni luminiscentni materijali za obeležavanje ćelija i tkiva, u bioinženjeringu tkiva, za remodeliranje kostiju i posmatranje distribucije lekova [1-3].

Nanočestice Pr³⁺ dopiranih fluorapatita (Pr-FAP) sfernog oblika uspešno su sintetisane postupkom koprecipitacije i okarakterisane primenom XRD, FTIR, PL i SEM-EDX metoda. Emisija nanočestica fluorapatita (FAP) javlja se u ljubičastoj oblasti vidljivog dela spektra, uz crveni pomak u oblast zelene boje kada je Pr³⁺ ugrađen u rešetku. MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares) analiza fluorescentnog spektara i *ab initio* proračuni ukazuju da se joni Pr³⁺ nalaze u Pr-FAP rešetki na Ca2 (6h) položaju. Pretpostavljamo da je mehanizam zamene Ca²⁺ jona sa Pr³⁺ jonima praćen kompenzacijom naelektrisanja ugrađivanjem CO₃²⁻ jona u strukturi ili formiranjem šupljina na položajima jona metala.

Dobijeni uzorci pokazali su mali stepen hemolize, a stepen hemolize se povećava sa smanjenjem veličine kristalita. Rezultati hemolize ukazuju da se ove sintetičke nanočestice mogu potencijalno koristiti za dalja biomedicinska istraživanja, kao što su obeležavanje ćelija i tkiva, bioinženjering, za terapiju karcinoma i ispitivanje distribucije leka.

[1] V. Stanić, A. S. Radosavljević-Mihajlović, V. Zivković-Radovanović, B. Nastasijević, M. Marinović-Cincović, J. P. Marković, M. D. Budimir, *Appl. Surf. Sci.* **337** (2015) 72–80.

[2] X. Li, J. Zhu, Z. Man, Y. Ao, H. Chen, *Sci. Rep.* **4** (2014) 4446.

[3] Y. Xie, W. He, F. Li, T. Shalika, H. Perera, L. Gan, Y. Han, X. Wang, S. Li, H. Dai, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **8** (2016) 10212–10219.

Pr³⁺ DOPED FLUORAPATITE NANOPARTICLES OBTAINED BY CO-PRECIPIATION METHOD

D. V. Milojkov^a, V. Đ. Stanić^b, G. V. Janjić^c, D. R. Mutavdžić^d, B. J. Nastasijević^b, A. S. Radosavljević-Mihajlović^b, M. Milanović^a

^a Faculty of Technology Novi Sad, Department of Materials Engineering, University of Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia; ^b Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia; ^c Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; ^d Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Kneza Višeslava 1, 11030 Belgrade, Serbia
e-mail: d.v.milojkov@gmail.com

The apatite nanoparticles doped with rare earth elements have been extensively studied as a potential luminescence inorganic material for cells and tissue labeling, bioimaging in tissue engineering and bone re-modelling, and for observing the distribution and drug delivery [1-3].

Sphere-like nanoparticles of Pr³⁺ doped fluorapatite (Pr-FAP) have been successfully synthesized by co-precipitation method and characterized by XRD, FTIR, PL and SEM-EDX methods. Emission of fluorapatite nanoparticles (FAP) occurs in violet region of visible part of spectrum, with red shift to green color region when Pr³⁺ is doped in lattice. MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares) analyses of fluorescence spectra and ab initio calculation indicated that Pr³⁺ ions are located in Pr-FAP lattice at Ca2 (6h) sites. We assume that the mechanism of substitution of Ca²⁺ with Pr³⁺ ion is accompanied with charge compensation by incorporation of CO₃²⁻ ions in structure or by vacancies formation on metal ions position.

The obtained samples showed a small degree of hemolysis, and degree of hemolysis increases with decrease in crystallite size. The results of hemolysis suggest that the synthesized nanoparticles can be potentially used for further biomedical research, such as cells and tissue labeling, bioimaging, cancer therapy and drug delivery.

- [1] V. Stanić, A. S. Radosavljević-Mihajlović, V. Zivković-Radovanović, B. Nastasijević, M. Marinović-Cincović, J. P. Marković, M. D. Budimir, *Appl. Surf. Sci.* **337** (2015) 72–80.
[2] X. Li, J. Zhu, Z. Man, Y. Ao, H. Chen, *Sci. Rep.* **4** (2014) 4446.
[3] Y. Xie, W. He, F. Li, T. Shalika, H. Perera, L. Gan, Y. Han, X. Wang, S. Li, H. Dai, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **8** (2016) 10212–10219

НЕОЧЕКИВАН ЗНАЧАЈ АРОМАТИЧНО-АЛИФАТИЧНИХ ИНТЕРАКЦИЈА И ИНТЕРАКЦИЈА КОСТУРА ПРОТЕИНА У СТАБИЛНОСТИ АМИЛОИДА

Д. Б. Нинковић^а, Д. П. Маленов^б, П. В. Петровић^а, Е. Н. Brothers^а, S. Niu^с,
М. В. Hall^с, М. Р. Белић^а, С. Д. Зарић^{а,б}

^а Science Program, Texas A&M University at Qatar, Texas A&M Engineering Building, Education City, Doha, Qatar; ^б Хемички факултет Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^с Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, TX 77843-3255, USA.

e-mail: snezana.zaric@qatar.tamu.edu; szaric@chem.bg.ac.rs

Фибрили и плакови које формирају природни амилоиди могу се довести у везу са неуродегенеративним болестима као што су Паркинсонова и Алцхајмерова [1]. Иако природа формирања амилоидних плакова и даље није разјашњена, примећено је да се ароматични остаци често јављају у природним амилоидима. Ово је довело до претпоставке да ароматичне аминокиселине играју велику улогу у формирању амилоидних агрегата, међутим, откривено је да је агрегација могућа чак и када ароматичне аминокиселине нису присутне [2].

Енергије интеракције за модел системе пептида који садрже ароматичне и неароматичне аминокиселине (1), као и оне који садрже само неароматичне аминокиселине (2), су израчунате користећи В3LYP-D3/6-31G* ниво теорије [3]. Модел системи су засновани на кристалним структурама амилоида који се налазе у Протеинској банци података. Енергије интеракције израчунате за две интерагујуће β-плочице сличне су по јачини за већину структура у оба проучавана типа амилоида. Укупна енергија интеракције се додатно може анализирати тако што се раздвоји на различите доприносе. Када су ароматичне аминокиселине присутне у секвенци (1), највећи допринос укупној енергији интеракције потиче од интеракција ароматичних и неароматичних бочних ланаца. Уколико ароматичне аминокиселине нису присутне (2), амилоиди су углавном стабилизовани интеракцијом неароматичних бочних ланаца са костуром, а понекад и са додатним водоничним везама.

Пошто величина интерагујућих система мора бити узета у обзир, енергије интеракције су скалиране дељењем енергије интеракције за сваки систем са производом броја валентних електрона два интерагујућа фрагмента. Скалиране ароматично-ароматичне и ароматично-неароматичне интеракције су сличне јачине, с тим што су прве нешто јаче, док су неароматично-неароматичне интеракције најслабије.

[1] W. Pulawski, U. Ghoshdastider, V. Andrisano and S. Filipek, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **166** (2012) 1626–1643.

[2] S. M. Tracz, A. Abedini, M. Driscoll, D. P. Raleigh, *Biochemistry*, **43** (2004) 15901–15908.

[3] D. N. Ninković, D. P. Malenov, P. V. Petrović, E. N. Brothers, S. Niu, M. V. Hall, M. R. Belić, S. D. Zarić, *Chem. Eur. J.*, (2017) submitted.

Овај рад финансиран је средствима са пројекта NPRP8-425-1-087 Qatar National Research Fund (The Qatar Foundation).

UNEXPECTED ROLE OF AROMATIC-ALIPHATIC AND PROTEIN BACKBONE INTERACTIONS IN THE STABILITY OF AMYLOIDS

D. B. Ninković^a, D. P. Malenov^b, P. V. Petrović^a, E. N. Brothers^a, S. Niu^c, M. B. Hall^c, M. R. Belić^a, S. D. Zarić^{a,b}

^a Science Program, Texas A&M University at Qatar, Texas A&M Engineering Building, Education City, Doha, Qatar; ^b Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12–16, 11000 Belgrade, Serbia; ^c Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, TX 77843-3255, USA.

e-mail: snezana.zaric@qatar.tamu.edu; szaric@chem.bg.ac.rs

The formation of fibrils and plaques by naturally appearing amyloids can be linked with neurodegenerative diseases such as Parkinson's and Alzheimer's [1]. While the nature of the plaque formation is not clearly understood, it was noticed that aromatic residues can often be found in the natural amyloids. This led to the assumption that aromatic amino acids have major influence on the formation of the amyloid aggregates, however, it was discovered that this aggregation is possible even if the aromatic residues are not present [2].

Interaction energies for peptide model systems containing both aromatic and nonaromatic amino acids (1), as well as only nonaromatic amino acids (2) were calculated using B3LYP-D3/6-31G* level of theory [3]. Model systems were based on the amyloid crystal structures obtained from the Protein Data Bank. Interaction energies calculated for two interacting β -sheets tetramers are similar in strengths for most of the structures in the both types of studied amyloids.

Total interaction energies can be further analysed by partitioning it to account for the various contributions. When the aromatic amino acids are present in the sequence (1), largest contribution to the total interaction energy originates from the interactions of aromatic and nonaromatic side chains. If the aromatic amino acids are not present (2), amyloids are mainly stabilized by the interactions of nonaromatic side chains with the backbone, and sometimes with additional hydrogen bonds.

Since the size of the interacting systems has to be accounted for, interaction energies were scaled by dividing interaction energies of each system by the product of the number of valence electrons in two interacting fragments. Scaled aromatic-aromatic and aromatic-nonaromatic interactions are similar in strength with the former one somewhat stronger, while the nonaromatic-nonaromatic interactions are the weakest.

[1] W. Pulawski, U. Ghoshdastider, V. Andrisano and S. Filipek, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **166** (2012) 1626–1643.

[2] S. M. Tracz, A. Abedini, M. Driscoll, D. P. Raleigh, *Biochemistry*, **43** (2004) 15901–15908.

[3] D. N. Ninković, D. P. Malenov, P. V. Petrović, E. N. Brothers, S. Niu, M. B. Hall, M. R. Belić, S. D. Zarić, *Chem. Eur. J.*, (2017) submitted.

This publication was made possible by the NPRP award [NPRP8-425-1-087] from the Qatar National Research Fund (a member of The Qatar Foundation).

КОМПАРАТИВНА СТУДИЈА АНТИОКСИДАТИВНЕ АКТИВНОСТИ ТРИХИДРОКСИПИРИДИНА И ПИРОГАЛОЛА

Ж. Милановић^a, Д. Миленковић^b, З. Марковић^a

^a Департман за хемијско-технолошке науке, Државни универзитет у Новом Пазару, Вука Караџића бб, 36300 Нови Пазар, Србија; ^b Bioengineering Research and Development Center, Првослава Стојановића б, 34000 Крагујевац, Србија; e-mail: deki82@kg.ac.rs

Теорија функционала густине је коришћена да би се испитао антиоксидативни потенцијал трихидроксипиридина и пирогалола. Употребљен је M06-2X функционал [1] у комбинацији са 6-311+G(d,p) базисним скупом имплементираним у програмски пакет Gaussian 09 [2]. Испитана су три могућа механизма антиоксидативног деловања: пренос атома водоника – Hydrogen Atom Transfer (HAT); пренос електрона праћен преносом протона – Single Electron Transfer – Proton Transfer (SET-PT); губитак протона праћен преносом електрона – Sequential Proton Loss Electron Transfer (SPLET). Сви ови механизми су проучавани у неполарним (бензен) и поларним (вода) растварачима користећи имплицитни солватациони модел (SMD) [3]. Термодинамички параметри повезани са механизмима антиоксидативног деловања су израчунати: енталпија раскидања везе (Bond Dissociation Enthalpy - BDE), јонизациони потенцијал (Ionization Potential - IP), и афинитет према протону (Proton Affinity - PA). HAT механизам је доминантан механизам антиоксидативног деловања трихидроксипиридина и пирогалола у бензену, као неполарном растварачу. Са друге стране, SPLET механизам је оперативан механизам антиоксидативног деловања испитиваних једињења у воденој средини. SET-PT механизам није повољан механизам антиоксидативног деловања трихидроксипиридина и пирогалола ни у једном растварачу.

[1] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts*, **120** (2007) 215–241.

[2] M. J. Frish, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, (2009).

[3] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B*, **113** (2009) 6378–6396.

COMPARATIVE STUDY OF ANTIOXIDANT ACTIVITIES OF TRIHYDROXYPYRIDINES AND PYROGALLOL

Ž. Milanović^a, D. Milenković^b, Z. Marković^a

^a Department of Chemical-Technological Sciences, State University of Novi Pazar, Vuka Karadžića bb, 36300 Novi Pazar, Serbia; ^b Bioengineering Research and Development Center, Prvoslava Stojanovića 6, 34000 Kragujevac, Serbia;
e-mail: deki82@kg.ac.rs

Density Functional Theory (DFT) was used to evaluate the free radical scavenging potency of Trihydroxypyridines (THPs) and Pyrogallol (Py). The M06-2X functional [1] in combination with 6-311+G(d,p) basis set implemented in Gaussian program package [2], was applied. Three possible antioxidant mechanisms were examined: hydrogen atom transfer (HAT), single electron transfer followed by proton transfer (SET-PT) and sequential proton loss electron transfer (SPLET) mechanisms. All of these mechanisms have been studied in non-polar (benzene) and polar solvents (water) using an implicit solvation model (SMD) [3]. The following thermodynamic quantities related to these mechanisms were calculated: bond dissociation enthalpy (BDE), ionization potential (IP), and proton affinity (PA). The HAT mechanism is most favorable reaction pathway for antioxidative action of THPs and Py in the benzene, as non-polar solvent. On the other hand, the SPLET mechanism is most favorable reaction pathway for antioxidative action of investigated compounds in the aqueous phase. SET-PT is not favorable mechanism of antioxidative action of THPs and Py in any solvents.

[1] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theoretical Chemistry Accounts*, **120** (2007) 215–241.

[2] M. J. Frish, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. Gaussian 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, (2009).

[3] A. V. Marenich, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *The Journal of Physical Chemistry B*, **113** (2009) 6378–6396.

STEKING INTERAKCIJE BIS(DITIOLENA) NIKLA

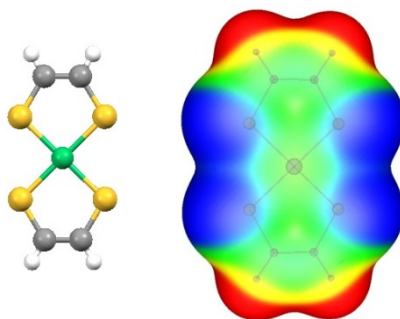
D. P. Malenov^a, **D. Ž. Veljković**^a, **M. B. Hall**^b, **E. N. Brothers**^c, **S. D. Zarić**^{a,c}

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

^b Departman za hemiju, Teksas A&M Univerzitet College Station, Teksas, TX 77843-3255, SAD; ^c Departman za hemiju, Teksas A&M Univerzitet u Kataru, P. fah 23874, Doha, Katar

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

Bis(ditioleni) nikla su veoma važni kompleksi zbog svoje selektivne reaktivnosti prema alkenima i samim time potencijalnoj primeni u procesu prečišćavanja olefina [1]. Računarske i eksperimentalne studije ukazale su na važnu ulogu dimerizacije kompleksa u toku ove reakcije [2], što nam je dalo motivaciju da istražimo steking interakcije između fragmenata *bis*(ditiolena) nikla.



Pretraga Kembričke baze strukturnih podataka dala je 1066 kristalnih struktura koje sadrže fragment *bis*(ditiolena) nikla. U ovim kristalnim strukturama pronađene su 742 steking interakcije između ovih fragmenata. Analiza geometrija ovih interakcija pokazala je da postoje četiri preferentne geometrije, a najčešće su one koje sadrže bliske Ni-S kontakte [3].

CCSD(T) i DFT proračuni pokazali su da su steking interakcije između *bis*(ditiolena) nikla jake. Najjače su interakcije sa bliskim Ni-S kontaktima, sa energijama interakcija koje nadmašuju vrednost od -10 kcal/mol [3]. Dominantna komponenta energije interakcije je disperzija; međutim, veoma velika delokalizacija elektronske gustine iznad helatnih prstenova omogućava građenje interakcija slične jačine u velikom broju orijentacija.

[1] K. Wang, E. I. Stiefel, *Science*, **291** (2001) 106–109.

[2] L. Dang, S. F. Ni, M. B. Hall, E. N. Brothers, *Inorg. Chem.*, **53** (2014) 9692–9702.

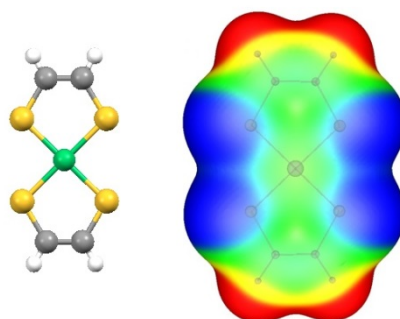
[3] D. P. Malenov, G. V. Janjić, V. B. Medaković, M. B. Hall, S. D. Zarić, *Coord. Chem. Rev.* (2017) DOI: 10.1016/j.ccr.2016.12.020

STACKING INTERACTIONS OF NICKEL *BIS*(DITHIOLENES)

D. P. Malenov^a, **D. Ž. Veljković**^a, **M. B. Hall**^b, **E. N. Brothers**^c, **S. D. Zarić**^{a,c}

^a Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; ^b Department of Chemistry, Texas A&M University College Station, Texas, TX 77843-3255, USA; ^c Department of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: malenov@chem.bg.ac.rs

Nickel *bis*(dithiolenes) are very important complexes due to their selective reactivity towards alkenes and therefore potential application in olefin purification process [1]. Computational and experimental studies pointed towards the important role of dimerization of complexes during this reaction [2], motivating us to explore the stacking interactions between nickel *bis*(dithiolene) fragments.



The search of Cambridge Structural Database yielded 1066 crystal structures containing nickel *bis*(dithiolene) fragment. In these crystal structures, a total of 742 stacking interactions between these fragments were found. The analysis of geometries of these interactions showed four preferred geometries, the most frequent being the ones containing close Ni-S contacts [3].

CCSD(T) and DFT calculations showed strong stacking between nickel *bis*(dithiolene) molecules. Interactions with close Ni-S contacts are the strongest, with interaction energies exceeding -10 kcal/mol [3]. Interaction energies are dispersion dominated; however, very large delocalization of electron density above chelate rings provides interactions of similar strength in a variety of orientations.

[1] K. Wang, E. I. Stiefel, *Science*, **291** (2001) 106–109.

[2] L. Dang, S. F. Ni, M. B. Hall, E. N. Brothers, *Inorg. Chem.*, **53** (2014) 9692–9702.

[3] D. P. Malenov, G. V. Janjić, V. B. Medaković, M. B. Hall, S. D. Zarić, *Coord. Chem. Rev.* (2017) DOI: 10.1016/j.ccr.2016.12.020

SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA METIL ESTRA FENILALANIN AMONIJUM-TIOCIJANATA

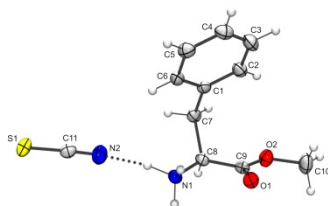
D. Stojković^a, **V. Jevtić**^b, **S. Trifunović**^b, **N. Vuković**^b, **M. Vukić**^b, **O. Klisurić**^c,
E. Avdović^b, **S. Jovičić**^b

^a Agronomski fakultet u Čačku, Univerzitet u Kragujevcu, Cara Dušana 34, 32000 Čačak, Republika Srbija; ^b Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^c Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3 21101 Novi Sad, Republika Srbija
e-mail: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

U 50 mL vode rastvoreno je 1,85 g (0,0086 mola) hidrohlorida metil estra fenilalanina i 0,70 g (0,0086 mol) NH₄SCN uz zagrevanje na temperaturi od 80 °C do 100 °C i intenzivno mešanje u periodu od 4-6 h. Tok reakcije proveravan je tankoslojnom hromatografijom (toluen : aceton = 7 : 3, v/v). Po završetku reakcije rastvarač je pažljivo uparen na rotacionom uparivaču. Zaostaloj ohlađenoj viskoznoj smeši dodato je 25 mL čistog etil-acetata. Dobijeni talog je od rastvora odvojen ceđenjem, uparavanjem etilacetatnog rastvora dobijeno je novo jedinjenje.

Dobijeno jedinjenje kristalísalo je iz matičnog rastvora i njegova pretpostavljena struktura potvrđena je na osnovu rezultata rendgenske strukturne analize.

Kristalografski podaci: kristalni sistem – ortorombični, prostorna grupa $P2_12_12_1$, veličina kristala 0,43 × 0,40 × 0,24 mm, $a = 6,7245(3)$, $b = 13,4011(6)$, $c = 14,0438(7)$ Å, $V = 1265,57(10)$ Å³, $Z = 4$ i $\mu = 0,24$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (162 parametara i 2471 nezavisnih refleksija) dalo je $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,045$, $wR(F^2) = 0,089$, $S = 1,10$.



Slika 1. Molekulska struktura metil estra fenilalanin amonijum-tiocijanata

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF METHYL ESTER OF PHENYLALANINE AMMONIUM-THIOCYANATE

D. Stojković^a, **V. Jevtić**^b, **S. Trifunović**^b, **N. Vuković**^b, **M. Vukić**^b, **O. Klisurić**^c,
E. Avdović^b, **S. Jovičić**^b

^a Faculty of Agronomy, University of Kragujevac, Cara Dušana 34, 32000 Čačak, Republic of Serbia; ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^c Department of Physics, Faculty of Science, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21101 Novi Sad, Republika Srbija
e-mail: danijela.stojkovic@kg.ac.rs

In 50 mL of water solution 1.85 g (0.0086 mol) of methyl ester of phenylalanine hydrochloride and 0.70 g (0.0086 mol) NH₄SCN was dissolved. The mixture was heated and stirred at a temperature from 80°C to 100°C over a period from 4 to 6 h. Progress of reaction was monitored by TLC (toluene : acetone = 7 : 3, v/v). After completion of the reaction the solvent was carefully evaporated in a rotary evaporator. In the viscous mixture 25 mL of pure ethyl acetate was added.

The obtained compound was crystallized from the mother solution and its proposed structure was confirmed by X-ray structural analysis.

Crystal data: crystal system - orthorhombic, space group $P2_12_12_1$, crystal size $0.43 \times 0.40 \times 0.24$ mm, $a = 6.7245(3)$, $b = 13.4011(6)$, $c = 14.0438(7)$ Å, $V = 1265.57(10)$ Å³, $Z = 4$ and $\mu = 0.24$ mm⁻¹. Refinement on F^2 (162 parameters and 2471 independent reflections) resulted in $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.045$, $wR(F^2) = 0.089$, $S = 1.10$.

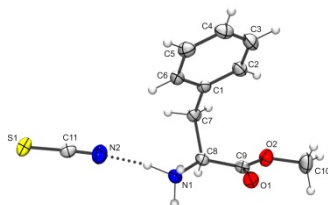


Figure 1. ORTEP plot for methyl ester of phenylalanine ammonium-thiocyanate

NOVI NISKOTEMPERATURNI POLIMORF KARNEGITA

P. Vulić^a, A. Radulović^b

^a Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Dušina 7, 11000 Beograd, Srbija;

^b Institut za opštu i fizičku hemiju, Studentski trg 12/V, 11000 Beograd, Srbija

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

Nisko- i visokotemperaturne karnegitske faze (NaAlSiO_4) već su preko jednog stoleća predmet strukturnih ispitivanja, iako se ne javljaju kao minerali, ne samo zbog velikog značaja u razumevanju odnosa kristalnih faza u sistemu $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ u geologiji, već i zbog primene u keramici. Strukturni model visokotemperaturne faze teseralne simetrije predložen je još 1930-ih [1], dok je niskotemperaturni model rombične simetrije posle više pokušaja rešen 1990-ih [2].

Karnegit, strukturno tektosilikat, je popunjeni derivat SiO_2 polimorfa kristobalita, gde je polovina tetraedarskih pozicija popunjena Al-atomima, a balans naelektrisanja se postiže ulaskom Na-atoma u intersticijske položaje. Njegova struktura se može opisati kao paralelno slaganje slojeva šestočlanih tetraedarskih prstenova ($S6R$) koji su u GDGDGD (gornji i donji položaj apikalnog kiseonika) konformaciji. Sekvenca slaganja "...ABCABC..." dobija se translacijom svakog sledećeg sloja za radijus prstena u istom pravcu. Idealizovana struktura je teseralne simetrije.

Cilj ovog rada je bio da se reši kristalna struktura nove karnegitske faze koja izgledom rendgenskog dijagrama praha podseća na [1]. Ispitivani karnegit dobijen je termalno indukovanom transformacijom Na-LTA zeolita. Na rendgenskom dijagramu praha (dobijenom korišćenjem $\text{CuK}\alpha 1$ zračenja) pojavljuju se dodatne refleksije u odnosu na predloženi model Barth-a i Posnjak-a [1] (P.G. $F2_13$, $a \sim 7,2 \text{ \AA}$). Svi difrakcioni maksimumi odgovaraju novoj heksagonalnoj ćeliji (P.G. $P6_2$, $a = 5,1075(4)$, $c = 12,532(1) \text{ \AA}$). Odnos između dve ćelije je:

$$a_H = \frac{a_T}{\sqrt{2}}; a_H = a_T\sqrt{3}$$

Utačnjavanje Ritveldovom metodom polazeći od modela transformisanog na novu ćeliju ukazuje da je glavni razlog sniženja simetrije uređenje Na-atoma duž jedne od prostornih dijagonala kocke. Intresticijski položaji su preveliki za Na-atome, koji se zbog toga pomeraju ka periferiji.

[1] F. W. Barth, E. Posnjak, *Z. Kristalogr. Krist.*, **81** (1932) 135–141.

[2] R. L. Withers, J. G. Thompson, *Acta Crystallogr. B*, **49** (1993) 614-626.

NEW LOW-TEMPERATURE CARNEGIEITE POLYMORPH

P. Vulić^a, A. Radulović^b

^a Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Institute of General and Physical Chemistry, Studentski trg 12/V, 11000 Belgrade, Serbia

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

Low- and high-temperature carnegieite (NaAlSiO₄) phases, although not naturally occurring as a mineral, were subject of detailed structural investigations, over a century. Not only because of great importance to understanding of crystal phases relationship in Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ system in geology, but also in ceramics. High-temperature phase structure model of cubic symmetry was proposed in early 1930's [1], while low-temperature model of orthorhombic symmetry, after many attempts, was solved in 1990's [2].

Carnegieite, structurally tectosilicate, is stuffed derivative of SiO₂ polymorph cristobalite, where half of tetrahedral positions are occupied by Al atoms, and charge balance is achieved by incorporation of Na atoms in closed interstitial positions. Its structure can be described as parallel stacking of layers built up of six-membered tetrahedral rings (S6R) in UDUDUD (up or down position of apical O atom) conformation. The stacking sequence denoted "...ABCABC..." is achieved by translation of each consecutive layer by the radius of the ring in the same direction leading to the idealized cubic symmetry of the structure.

The goal of this work was to solve crystal structure of the new low-temperature phase resembling [1]. The investigated carnegieite was obtained by zeolite thermally induced transformation route from Na-LTA zeolite. X-ray powder diffraction pattern (obtained by CuKα1 radiation) revealed additional diffraction maxima in comparison to Barth and Posnjak [1] proposed cubic model (S.G. *F*2₁3, *a* ~ 7.2 Å). All the diffraction maxima fit well with a new hexagonal cell (S.G. *P*6₂, *a* = 5.1075(4), *c* = 12.532(1) Å). The relationship between both cells being:

$$a_H = \frac{a_c}{\sqrt{2}}; a_H = a_c\sqrt{3}$$

Rietveld refinement with the model transformed to the new unit cell revealed that the main reason for the lowering of the symmetry was due to ordering of Na atoms along one of the space diagonals of the cube. Interstitial positions are too big to accommodate Na atoms in the center so they prefer off centered position.

[1] F. W. Barth, E. Posnjak, *Z. Kristallogr. Krist.*, **81** (1932) 135–141.

[2] R. L. Withers, J. G. Thompson, *Acta Crystallogr. B*, **49** (1993) 614-626.

SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA 3-(1-O-TOLUIDIN- -ETILIDEN)-HROMAN-2,4-DIONA

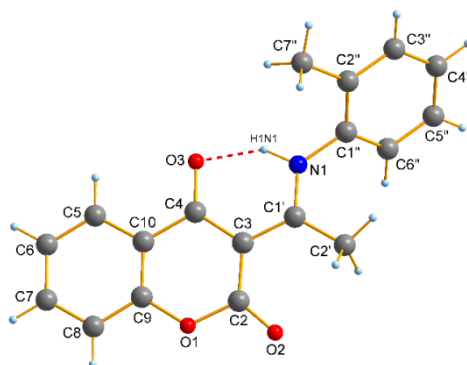
E. H. Avdović^a, **V. V. Jevtić**^a, **N. Vuković**^a, **M. Vukić**^a, **Z. Marković**^b,
I. Potočnjak^c, **S. R. Trifunović**^a

^a Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija; ^b Hemijsko-tehnološki departman, Državni univerzitet u Novom Pazaru, Vuka Karadžića bb, 36300 Novi Pazar, Republika Srbija; ^c P. J. Šafárik University in Košice, Institute of Chemistry, Moyzesova 11, SK-04154 Košice, Slovak Republic
e-mail: edinanp@hotmail.com

Naslovno jedinjenje je dobijeno mešanjem i refluktovanjem ekvimolarnih količina 3-acetil-4-hidroksi kumarina i orto-toluidina u metanolu. Tok reakcije je praćen pomoću TLC (toluen:aceton = 7:3). Nakon završene reakcije rastvor se hladi do sobne temperature. Dobijeni žuti kristali se suše na vazduhu. Prekristalizacija je vršena iz metanola.

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

Kristalografski podaci: monoklinični kristalni sistem, prostorna grupa $P2_1/c$, veličina kristala $0,5011 \times 0,2661 \times 0,1141 \text{ mm}^3$, $a = 8,3323(3)$, $b = 21,8044(7)$, $c = 8,3954(4) \text{ \AA}$, $\beta = 111,054(4)^\circ$, $V = 1423,46(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_x = 1,369 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0,094 \text{ mm}^{-1}$, $R1 = 0,0355$, $wR2 = 0,0864$.



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

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 3-(1-O-TOLUIDINO-ETHYLIDENE)-CHROMANE-2,4-DIONE

E. H. Avdović^a, **V. V. Jevtić**^a, **N. Vuković**^a, **M. Vukić**^a, **Z. Marković**^b,
I. Potočňák^c, **S. R. Trifunović**^a

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Department of Chemical-Technological Sciences, State University of Novi Pazar, Vuka Karadžića bb, 36300 Novi Pazar, Serbia; ^c Department of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry, P. J. Šafárik University in Košice, Moyzesova 11, SK-04154 Košice, Slovak Republic
e-mail: edinanp@hotmail.com

The title compound was prepared by mixing and refluxing equimolar amounts of 3-acetyl-4-hydroxy coumarin and ortho-toluidine in methanol for 3 hours. Progress of reaction was monitored by TLC (toluene: acetone = 7:3). At the end of the reaction, solution was cooled at the room temperature. The obtained yellow crystals were filtered, air dried and recrystallized from methanol.

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

Crystal data: monoclinic crystal system, space group $P2_1/c$, crystal size $0.5011 \times 0.2661 \times 0.1141 \text{ mm}^3$, $a = 8.3323(3)$, $b = 21.8044(7)$, $c = 8.3954(4) \text{ \AA}$, $\beta = 111.054(4)^\circ$, $V = 1423.46(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_x = 1.369 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.094 \text{ mm}^{-1}$, $R1 = 0.0355$, $wR2 = 0.0864$.

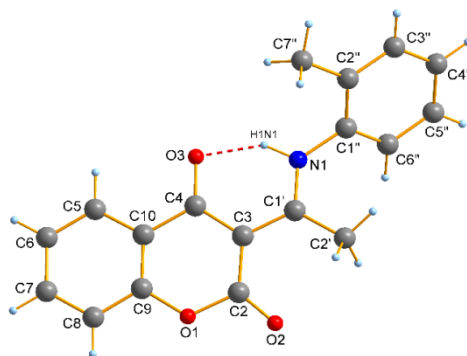


Figure 1. Molecular structure of 3-(1-o-toluidino-ethylidene)-chromane-2,4-dione

Постерска саопштења

Poster Presentations

ПРОУЧАВАЊЕ НЕКОВАЛЕНТНИХ ИНТЕРАКЦИЈА Х-Н ФРАГМЕНТА СА ПЕТОЧЛАНИМ ХЕЛАТНИМ ПРСТЕНОМ КВАДРАТНО-ПЛАНАРНИХ КОМПЛЕКСА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА

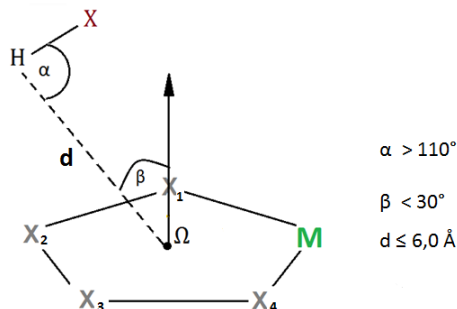
И. С. Антонијевић^a, М. Д. Милосављевић^b, С. Д. Зарић^{b,c}

^a *Институт за хемију, технологију и металургију, Његошева 12, Београд, Србија;*

^b *Хемијски факултет Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија;* ^c *Texas A&M Универзитет у Катару P.O. Box 23874, Доха, Катар*

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

Х-Н \cdots π и Х-Н \cdots М нековалентне интеракције су препознате и испитиване у кристалним структурама хелатних комплекса прелазних метала [1,2]. У овом раду су проучаване нековалентне интеракције квадратно-планарних комплекса који садрже петочлани хелатни прстен са Х-Н интерагујућим фрагментом. Претрагом Кембричке базе структурних података према задатим критеријумима (слика 1), пронађено је укупно 2428 кристалних структура и 5290 контаката.



Слика 1. Критеријуми коришћени за претрагу Кембричке базе структурних података

Статистичка анализа различитих геометријских параметара је показала да су у већини контаката d растојања од 3,0 до 3,1 Å. Најчешћи атом Х из Х-Н интерагујућег фрагмента је атом угљеника (у 5063 контакта). Најзаступљенији хелатни прстен садржи S-C-C-S атоме у наведеном редоследу (1775 контаката) при чему се у највећем броју контаката са овим типом хелатног прстена налази атом никла.

На основу параметара добијених претрагом, утврђен је преферентни положај атома водоника Х-Н фрагмента изнад хелатног прстена. Визуелном анализом кристалних структура утврђене су најчешће структуре за које су израчунате мапе електростатичког потенцијала, а које су у сагласности са резултатима претраге.

[1] D. Sredojević, G. A. Bogdanović, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **9** (2007) 793–798.

[2] G. V. Janjić, M. D. Milosavljević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 8657–8660.

THE STUDY OF NONCOVALENT INTERACTIONS BETWEEN X-H FRAGMENT AND A FIVE-MEMBER CHELATE RING OF SQUARE-PLANAR TRANSITION METAL COMPLEXES

I. S. Antonijević^a, **M. D. Milosavljević**^b, **S. D. Zarić**^{b,c}

^a Institute for Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia;

^b Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; ^c Department of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar

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

X-H $\cdots\pi$ and X-H \cdots M noncovalent interactions [1,2] have been identified and investigated in crystal structures of square-planar transition-metal complexes. In this study noncovalent interactions between square-planar complexes which contain a five-membered chelate ring and X-H fragment were investigated. By searching the Cambridge Structural Database (CSD) according to defined criteria, we found a total of 2428 crystal structures and 5290 contacts.

Statistical analysis of different geometric parameters showed that in most of the contacts distance d is in the range of 3.0 to 3.1 Å. The most frequent atom X from the X-H interacting fragment is carbon atom (in 5063 contacts). The most common chelate ring contain S-C-C-S atoms in mentioned order (1775 contacts) wherein the majority of contacts with this type of the chelate ring contain a nickel atom (**Figure 2**).

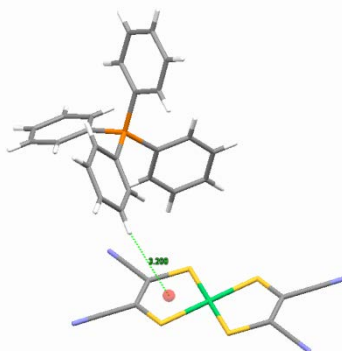


Figure 2. Example of crystal structure (AWIHAP) with X-H $\cdots\pi$ interaction

On the basis of parameters obtained by CSD search, the preferred position of hydrogen atom (from X-H fragment) over the chelate ring was determined. By visual analysis of crystal structures the most frequent crystal structures have been established. For these structures the electrostatic potential maps were calculated. These maps are in accordance with the results obtained from CSD.

[1] D. Sredojević, G. A. Bogdanović, Z. D. Tomić, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **9** (2007) 793–798.

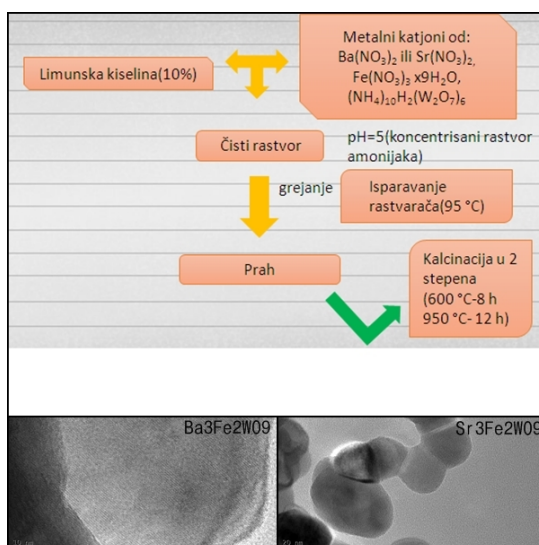
[2] G. V. Janjić, M. D. Milosavljević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 8657–8660.

MODIFIKOVANA VODENA SOL-GEL METODA ZA SINTEZU SLOŽENIH METALNIH OKSIDA NA BAZI VOLFRAMA

J. Bijelić^a, **B. Marković**^a, **A. Šter**^a, **B. Matasović**^a, **E. Kovač Andrić**^a, **T. Đorđević**^b, **M. Bijelić**^c, **I. Djerdj**^a

^aSveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju, Cara Hadrijana 8/A, 31 000 Osijek, Hrvatska; ^bInstitut fuer Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austrija; ^cSveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek, Bijenička 32, 10000 Zagreb, Hrvatska
e-mail: igor.djerdj@kemija.unios.hr

Feromagnetizam i feroelektricitet su ključni u mnogim aspektima moderne tehnologije zbog čega se javlja potreba za sintezom materijala koji pokazuju ova svojstva. Cilj ovog istraživanja je sinteza nanočestica kompleksnih perovskita tipa $A_3B_2WO_9$ (A = zemnoalkalni metal, B = prelazni metal) posebno modifikovanom sol-gel metodom koja će zahtevati manje vremena u odnosu na odgovarajuće sinteze u čvrstom stanju. Sintetisane su nanočestice $Sr_3Fe_2WO_9$ i $Ba_3Fe_2WO_9$ modifikovanom Pechinijevom metodom koristeći rastvor limunske kiseline pri pH=5 (uz koncentrovani rastvor amonijaka), nitratne soli stroncijuma i barijuma i amonijum volframat. Dobijeni prah je podvrgnut kalcinacijama u dva stepena pri različitim temperaturama. Dobijeni materijali su okarakterisani rendgenskom difrakcijom na prahu (PXRD), FT-IR spektroskopijom, skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM), transmissionom elektronskom mikroskopijom (TEM) i energetska disperzivnom rendgenskom spektroskopijom. Ovi rezultati pokazali su da se sintetisani uzorci sastoje od 96% ciljanih $A_3Fe_2WO_9$ (A =Sr, Ba) jedinjenja, odnosno da su veličine kristalita ostale male (od 15 nm do 27 nm) iako je kalcinacija vršena pri vrlo visokim temperaturama.

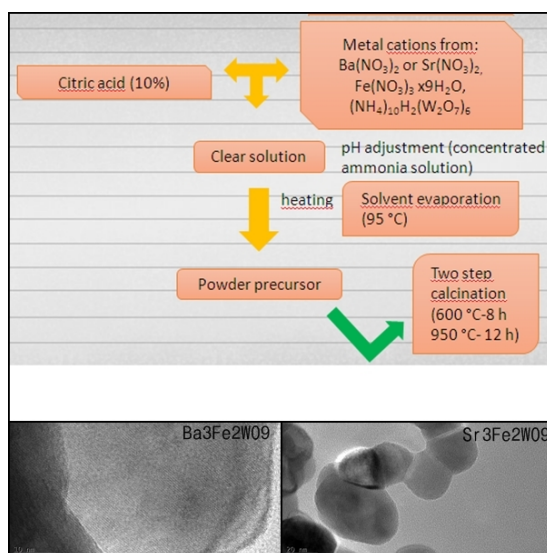


MODIFIED AQUEOUS SOL-GEL ROUTE TOWARDS COMPLEX METAL OXIDES CONTAINING TUNGSTEN

J. Bijelić^a, **B. Marković**^a, **A. Šter**^a, **B. Matasović**^a, **E. Kovač Andrić**^a, **T. Đorđević**^b, **M. Bijelić**^c, **I. Djerdj**^a

^a Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry, Cara Hadrijana 8/A, 31 000 Osijek, Croatia; ^b Institut fuer Mineralogie und Kristallographie, Universität Wien, Althanstrasse 14, A-1090 Wien, Austria; ^c University of Zagreb, Faculty of Science, Department of Physics, Bijenička road 32, 10000 Zagreb, Croatia
e-mail: igor.djerdj@kemija.unios.hr

Ferromagnetism and ferroelectricity are essential in numerous aspects of modern technology wherefore a need for synthesising materials which have these properties appears. The main goal of this research is synthesis of complex perovskite nanoparticles with $A_3B_2WO_9$ (A = earthalkali metal, B = transition metal) structure type by using specially modified sol-gel method reducing the time needed employing solid-state methods. Nanoparticles of $Sr_3Fe_2WO_9$ and $Ba_3Fe_2WO_9$ have been synthesized using modified Pechini route with citric acid solution at pH=5 (using concentrated ammonia solution), nitrate salts of strontium and barium and ammonium tungstate. Obtained powder has been calcined in a two-step process at different temperatures. These materials have been extensively studied using powder X-ray diffraction (PXRD), FT-IR spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy dispersive X-ray diffraction spectroscopy (EDX). As obtained results have revealed that synthesized materials are 96 wt % pure and their average crystallite size has remained in nanometer range (15 nm to 27 nm) despite the high calcination temperatures.



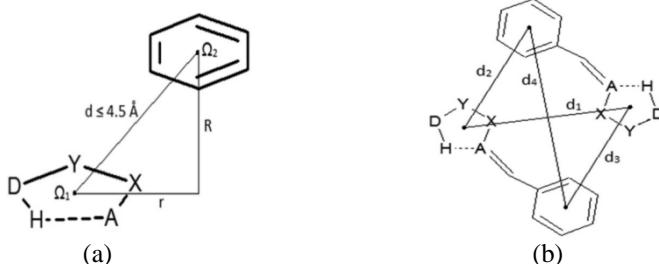
СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ И АРОМАТИЧНИХ ПРСТЕНОВА

Ј. Благојевић Филиповић^{a,b}, Д. Ж. Вељковић^a, С. Д. Зарић^{a,c}

^a Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд; ^b ИХТМ, Универзитет у Београду, Његошева 12, 11000 Београд; ^c Хемијски факултет, Тексас А&М Универзитет у Катару, 23874 Доха, Катар
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Стекинг интеракције између ароматичних прстенова и прстенова формираних водоничним везивањем су проучаване претрагом Кембричке базе структурних података (CSD) и квантно-механичким прорачунима високог нивоа.

Паралелни контакти између планарних прстенова формираних водоничним везивањем, који имају само просте везе у прстену и C₆-ароматичних прстенова (слика 1a), чине 21% (221 контакт) од укупно 1053 прстена овог типа, формираних водоничним везивањем. Нормална растојања су типична за стекинг (3.0-4.0 Å). Интеракција између молекула 2-метилиденхидразинкарботиоамида и бензена, рачуната на CCSD(T)/CBS нивоу, износи -4.38 kcal/mol и скоро је подједнако јака као стекинг димера 2-метилиденхидразинкарботиоамида (-4.89 kcal/mol) [1], што је занимљиво, с обзиром да молекула бензена не поседује диполни момент. Дисперзиона компонента има највећи удео у привлачењу [2].



Слика 1: Структурни мотиви проучавани претрагом CSD

Контакти између прстенова формираних водоничним везивањем и ароматичних прстенова у структурама приказаним на слици 1b су око три пута бројнији од контаката између два прстена формирана водоничним везивањем или два ароматична прстена, који су скоро подједнако бројни. Прорачуни енергије су у складу са резултатима претраге, пошто су јаче интеракције у оријентацијама где је могуће грађење два контаката између прстена формираног водоничним везивањем и ароматичног прстена (-12,26 kcal/mol) (које су, при томе, нужно антипаралелне), него у случају паралелних оријентација (-9,07 kcal/mol), где постоји контакт између два прстена формирана водоничним везивањем и контакт између два ароматична прстена, што се објашњава повољнијом антипаралелном оријентацијом дипола [2].

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

[2] J. Blagojević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **19** (2017) 40–46.

STACKING INTERACTIONS BETWEEN HYDROGEN-BRIDGED AND AROMATIC RINGS

J. Blagojević Filipović^{a,b}, **D. Ž. Veljković**^a, **S. D. Zarić**^{a,c}

^a Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^b ICTM, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia; ^c Department of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar

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

Stacking interactions between aromatic and hydrogen-bridged rings are studied by CSD search and by calculating the interaction energies at high quantum mechanical level.

A CSD search reveals 221 parallel contacts between planar hydrogen-bridged rings with only single bonds in the ring and C₆-aromatic rings (Figure 1a), which makes 21% of totally 1053 hydrogen-bridged rings of this type. Normal distances are typical for stacking (3.0-4.0 Å). Interaction energy is calculated at CCSD(T)/CBS level, between 2-methylidenehydrazinecarbothioamide and benzene molecules. The interaction (-4.38 kcal/mol) is almost equally strong as stacking of 2-methylidenehydrazinecarbothioamide dimer (-4.89 kcal/mol) [1], which is interesting, since benzene molecule does not possess dipole moment. Dispersion is the major contribution to attraction [2].

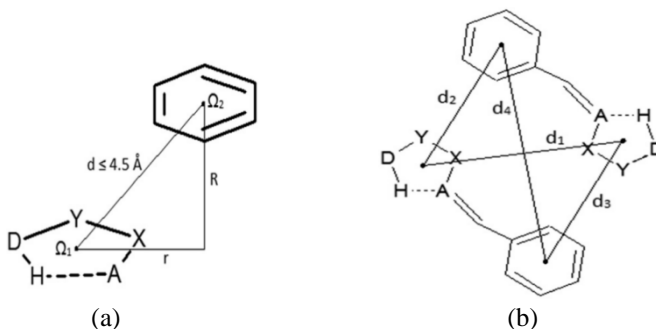


Figure 1. Structural motifs inspected by CSD search

Structural motif presented in Figure 1b is particularly frequent in crystal structures and it is inspected more closely. Contacts between hydrogen-bridged and aromatic rings in crystal structures of the species shown in Figure 1b are roughly three times as frequent as contacts between two hydrogen-bridged or two aromatic rings in these crystal structures, which are approximately equally frequent. The energy calculations are in agreement with the results from CSD, since interactions are stronger for alignment that allows two contacts between hydrogen-bridged and aromatic rings (-12.26 kcal/mol) and which is, consequently, antiparallel, than in case of parallel alignment, where a contact between two hydrogen-bridged rings and a contact between two aromatic rings occur (-9.07 kcal/mol). This can be explained by antiparallel position of dipoles, which is more favorable [2].

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

[2] J. Blagojević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **19** (2017) 40–46.

СТРУКТУРНА КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ТАНКИХ ФИЛМОВА СА СЛОЈЕВИМА $\text{BaTiO}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$

Е. Ђурђић^a, Б. Бајац^b, С. Ракић^a, Ж. Цвејић^a, В. В. Срдих^b

^a Природно-математички факултет, Департман за физику, Универзитет у Новом Саду, Трг Доситеја Обрадовића 4, Нови Сад, Србија; ^b Технолошки факултет, Департман за инжењерство материјала, Универзитет у Новом Саду, Булевар цара Лазара 1, Нови Сад, Србија
e-mail: elvira.djurdjic@df.uns.ac.rs

У последњих неколико година, развој нових материјала је допринео изузетно брзом развоју савремене индустрије. Мултифероици су група материјала која има потенцијално велику примену у производњи микрочипова. Ова нова група мултифункционалних материјала налази посебну примену у области микроелектронике због њихове јединствене способности да испољавају више од једног фeroелектричног/феромагнетног својства. Циљ овог истраживања је да се изврши структурна карактеризација вишеслојног танког филма, са фeroелектричним (BaTiO_3) и феромагнетним (NiFe_2O_4) слојевима, добијеног „*spin coating*“ техником nanoшења филма на силицијумски субстрат.

Оваква структура танког филма, са дванаест слојева, означена као $\text{V}_3\text{N}_3\text{I}_2$, одржавана је на $750\text{ }^\circ\text{C}$ у току 30 минута. Да би се извршила структурна карактеризација коришћене су две технике: дифракција рендгенских зрака и Раман спектроскопија. Анализе су показале да су филмови потпуно кристалични, са спинелном фазом ферита и перовскитном фазом титаната као и да не постоје секундарне фазе између феритних и титанатних слојева. Титанатна фаза је показала много бољи одзив код дифракције рендгенских зрака што је последица величине атома баријума. За разлику од ове технике, код Раманске спектроскопије је много бољи одзив дао NiFe_2O_4 због изражених активних модова карактеристичних за спинелне структуру. Лепо дефинисана густа слојевита структура, глатка и испуцала површина као и дебљина филма од око 600 nm утврђене су на основу резултата и снимака са скенирајућег електронског микроскопа (SEM).

STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BaTiO₃/NiFe₂O₄ THIN FILMS

E. Đurđić^a, B. Bajac^b, S. Rakić^a, Z. Cvejić^a, V. V. Srdić^b

^a Faculty of Sciences, Department of Physics, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 4, Novi Sad, Serbia; ^b Faculty of Technology, Department of Materials Engineering, University of Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia
e-mail: elvira.djurdjic@df.uns.ac.rs

In recent years, discovery of new materials has led to rapid development of modern industry. One promising group of materials with potential application in microchip industry are multiferroics. This novel group of multifunctional materials has found a special application in field of microelectronics due to their unique ability to exhibit more than one ferroic property. The aim of this research was to perform structural characterization of multilayer thin film structure composed of ferroelectric (BaTiO₃) and ferromagnetic (NiFe₂O₄) layers, obtained by spin coating deposition technique of silicon substrates.

Twelve layer structure, denoted as B₃N₃12, was sintered at 750 °C for 30 min. Combination of two techniques was required for structural phase characterization, X-ray diffraction and Raman spectroscopy. It has been found that films are fully crystalline, with spinel ferrite and perovskite titanate phase and no secondary phases between layers. Titanate phase had stronger response in X-ray diffraction patterns due to larger Ba atoms, but NiFe₂O₄ showed very strong response in Raman spectrum due to strong active raman modes of spinel structure. From SEM micrographs, it has been found that films are around 600 nm thick, with defined dense layer structure, smooth and crack surface.

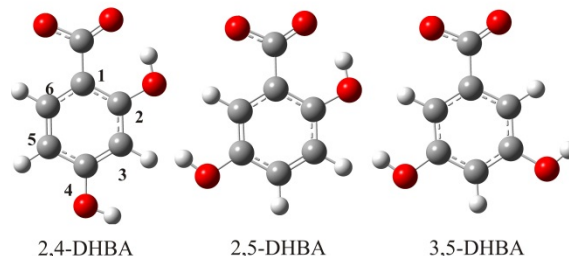
ANTIOKSIDATIVNE OSOBINE ANJONSKIH VRSTA DIHIDROKSIBENZOEVIH KISELINA

J. Đorović ^a, D. Milenković ^a, A. Amić ^b, Z. Marković ^c

^a Istraživačko-razvojni centar za bioinženjering, Prvoslava Stojanovića 6, 34000 Kragujevac, Srbija; ^b Departman za Biologiju, Sveučilište Josip Juraj Strossmayer, Cara Hadrijana 8a, HR-31000 Osijek, Hrvatska; ^c Državni univerzitet u Novom Pazaru, Departman za Hemijsko-Tehnološke nauke, Vuka Karadžića bb, 36300 Novi Pazar, Srbija

e-mail: jelena.djorovic@kg.ac.rs

Smatra se da su dihidroksibenzoeve kiseline (DHBA) jedinjenja koja poseduju dobre antioksidativne osobine [1,2]. DHBA u svojoj strukturi imaju karboksilnu grupu koja se lako može deprotonovati, a ovu pretpostavku potvrđuju i niske pKa vrednosti karboksilne grupe ovih jedinjenja. Očekuje se da na fiziološkom pH (7,4) DHBA najčešće postoje upravo kao anjonske vrste, tj, karboksilatni anjoni. Za određivanje antioksidativnih osobina karboksilatnih anjona 2,4-, 2,5-, i 3,5-dihidroksibenzoevih kiselina (**slika 1**) korišćen je M05-2X/6-311++G(d,p) teorijski model [3].



Slika 1. Najstabilnije strukture proučavanih anjonskih vrsta DHBA

Izračunati su termodinamički parametri koji opisuju antioksidativne mehanizme ispitivanih anjonskih vrsta u vodi i benzenu. Prenos jednog elektrona praćen prenosom protona (SET-PT) nije verovatan mehanizam u ispitivanim rastvaračima. Transfer atoma vodonika (HAT) je prioritetan reakcioni put u benzenu, dok je sekvencionalni gubitak protona praćen gubitkom elektrona (SPLET) dominantan reakcioni put u polarnom rastvaraču, vodi, za sve ispitivane vrste. Izračunate entalpije reakcija ispitivanih antioksidativnih mehanizama pokazuju da polarnost rastvarača u kome se reakcija odigrava i osobine slobodnoradikalskih vrsta utiču na utvrđivanje termodinamički napovoljnijeg mehanizma.

[1] Y.Z. Cai, M. Sun, J. Xing, Q. Luo, H. Corke, *Life Sciences*, **78** (2006) 2872–2888.

[2] D. Milenković, J. Đorović, S. Jeremić, J. M. Dimitrić Marković, E. H. Avdović, Z. Marković, *Journal of Chemistry*, **2017** (2017) 9 p.

[3] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *The Journal of Chemical Physics*, **123** (2005) 161103-1-161103-4.

RADICAL SCAVENGING POTENCY OF ANIONIC SPECIES OF DIHYDROXYBENZOIC ACIDS

J. Đorović ^a, D. Milenković ^a, A. Amić ^b, Z. Marković ^c

^a Bioengineering Research and Development Center, Prvoslava Stojanovića 6, 34000 Kragujevac, Serbia; ^b Department of Biology, The Josip Juraj Strossmayer University, Cara Hadrijana 8a, HR-31000 Osijek, Croatia; ^c State University of Novi Pazar, Department of Chemical-Technological Sciences, Vuka Karadžića bb, 36300 Novi Pazar, Serbia

e-mail: jelena.djorovic@kg.ac.rs

Dihydroxybenzoic acids (DHBA) are considered to be a good antioxidants [1,2]. These acids in their structure possess carboxyl group, which can easily be deprotonated, and low pK_a values of carboxylic group for these compounds confirming this assumption. It is reasonable to expect that DHBAs are mostly present as carboxylate anions at physiological pH of 7.4. In the present study the M05-2X/6-311++G(d,p) theoretical model [3] was used to evaluate radical scavenging potency of the anionic species of 2,4-, 2,5-, and 3,5-dihydroxybenzoic acids (**Figure 1**).

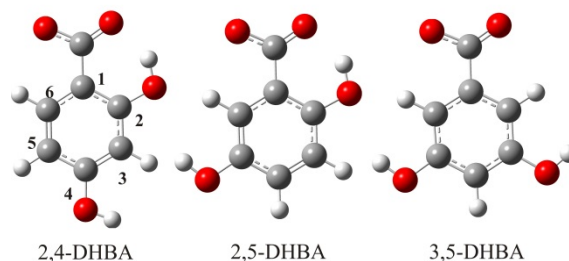


Figure 1. The most stable structures of the studied anionic species of DHBAs

Thermodynamic parameters related to the antioxidant mechanisms of the examined anionic species were calculated in water and benzene. The single electron transfer followed by proton transfer (SET-PT) is not a favorable reaction path in investigated environments. Hydrogen atom transfer (HAT) is the preferred reaction path in benzene, while sequential proton loss electron transfer (SPLET) is the predominant reaction path in polar solvent, water, for all studied species. The approach based on the reaction enthalpies related to the studied antioxidant mechanisms indicates that the thermodynamically favored mechanism depends on the polarity of the reaction media and properties of scavenged free radical reactive species.

[1] Y.Z. Cai, M. Sun, J. Xing, Q. Luo, H. Corke, *Life Sciences*, **78** (2006) 2872–2888.

[2] D. Milenković, J. Đorović, S. Jeremić, J. M. Dimitrić Marković, E. H. Avdović, Z. Marković, *Journal of Chemistry*, **2017** (2017) 9 p.

[3] Y. Zhao, N. E. Schultz, D. G. Truhlar, *The Journal of Chemical Physics*, **123** (2005) 161103-1-161103-4.

ИНТЕРАКЦИЈЕ АРОМАТИЧНИХ ГРУПА У КРИСТАЛИМА

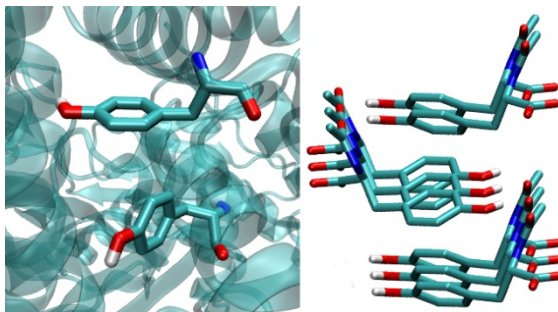
Д. Б. Нинковић ^{a,b}, Ј. М. Андрић ^a, И. М. Станковић ^c, С. Д. Зарић ^{b,d}

^a Иновациони центар Хемијског факултета Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^b Департман за хемију, Тексас А&М Универзитет у Катару, Поштански фах 23874, Доха, Катар; ^c Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду, Његошева 12, 11000 Београд, Србија; ^d Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Ароматично-ароматичне интеракције су значајне у бројним молекулским системима, од биомолекула до кристала, и имају важну улогу у различитим областима од молекулског препознавања и катализе до транспорта [1]. Ароматичне групе имају велике планарне површине и зато могу бити битне у кристалном паковању.

Најчешће ароматично-ароматичне геометрије смо претражили у Кембричкој бази структурних података и Протеинској банци података и урадили смо ДФТ прорачуне енергије интеракције и електростатичког потенцијала. Проучавали смо четири система: ароматичне групе у малим молекулима [2] и протеинима [3], и -ОН супституисане ароматичне групе у малим молекулима и протеинима.

Кристалграфске структуре малих молекула теже да се пакују паралелно, док структуре протеина не теже због тога што интеракције у унутрашњости протеина нису кристалграфске (слика 1).



Слика 1. Ароматичне интеракције у протеинима (лево) и у малим молекулима (десно).

Интересантно је да -ОН супституент не утиче значајно на паковање нити на енергију интеракције. На основу тога може се закључити да су стерни фактори доминантни у односу на енергетске.

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

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

[3] D. B. Ninković, J. M. Andrić, S. N. Malkov, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 11173–11177.

AROMATIC INTERACTIONS IN CRYSTALS

D. B. Ninković ^{a,b}, J. M. Andrić ^a, I. M. Stanković ^c, S. D. Zarić ^{b,d}

^a Innovation Center of the Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Department of Chemistry, Texas A&M University at Qatar, P. O. Box 23874, Doha, Qatar; ^c Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia; ^d Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia

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

Aromatic–aromatic interactions are of great importance in numerous molecular systems, from biomolecules to molecular crystals, and play an important role in different fields ranging from molecular recognition and catalysis to transport [1]. Aromatic moieties have large planar surfaces, thus can be important for crystal packing.

We searched the Cambridge Structural Database and Protein Data Bank for the most frequent aromatic-aromatic geometries and performed DFT calculations of interaction energy and electrostatic potential. We studied four different systems: aromatic groups in small molecules [2] and proteins [3], and an –OH substituted aromatic groups in small molecules and in proteins.

The small molecule crystallographic structures show tendency for parallel stacking, while the protein structures do not, as the protein interior interactions are not crystallographic (**Figure 1**).

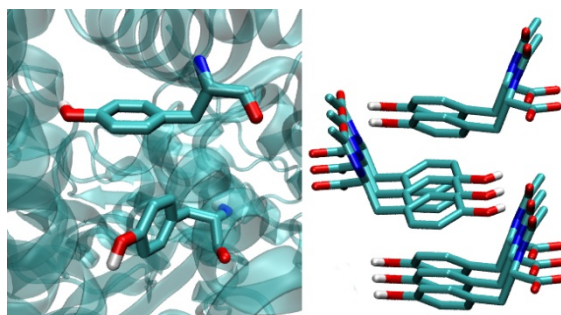


Figure 1. Aromatic interactions in proteins (left), and in small molecule crystals (right).

Interestingly, the –OH substituent does not have large influence on packing or energy. It seems that in the studied systems steric factors play more important role than the energetic ones.

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

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

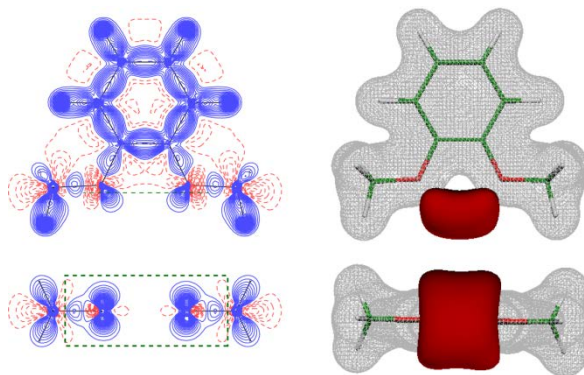
[3] D. B. Ninković, J. M. Andrić, S. N. Malkov, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 11173–11177.

АКЦЕПТОРСКА СВОЈСТВА О...О ФРАГМЕНТА ИЗ НЕКИХ ДЕРИВАТА ВАНИЛИНА

Г. А. Богдановић^a, Б. Д. Остојић^b, С. Б. Новаковић^a

^a Институт за нуклеарне науке Винча, Лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје, Универзитет у Београду, П. Фах 522, Београд, Србија; ^b Институт за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду, Студентски трг 14-16, Београд, Србија
e-mail: snovak@vin.bg.ac.rs

На основу статистичке анализе података добијених претрагом Кембричке базе структурних података, испитивали смо структурна својства деривата ванилина и акцепторска својста О...О система који улази у састав ових једињења. Показано је да у више од 90% случајева, фрагмент има предвидљиве геометријске карактеристике, где два атома кисеоника остварују кратке О...О контакте ($2,57 \text{ \AA}$ у просеку), док О-супституенти заузимају транс-оријентацију и копланарни су са фенилним прстеном. Такав положај атома кисеоника условљава формирње правилне, велике области негативног електростатичког потенцијала која је погодна за остваривање вишеструких водоничних веза.



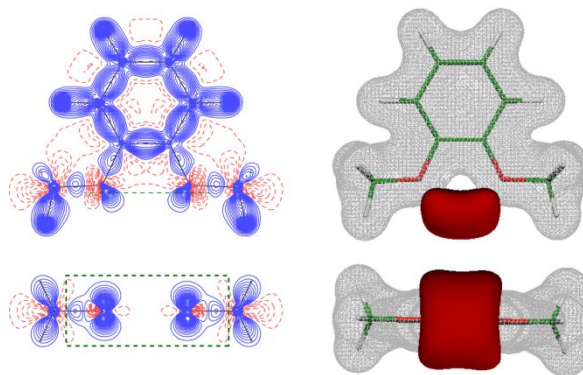
ACCEPTOR PROPERTIES OF O...O FRAGMENT FROM SOME VANILLIN DERIVATIVES

G. A. Bogdanović^a, B. D. Ostojić^b, S. B. Novaković^a

^a Vinča Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, Belgrade, Serbia; ^b Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Studentski trg 14-16, Belgrade, Serbia

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

Statistical analysis of data extracted from the Cambridge Structural Database has been used to investigate the crystal structure properties of vanillin derivatives, and the acceptor abilities of the O...O system belonging to this compounds. It has been shown that in more than 90% of cases the fragment has predictable geometrical characteristics where the two ether oxygens form short interatomic O...O contact (2.57 Å in average), while O-substituents take *trans* positions, both approximately coplanar with the benzene ring. Such arrangement of oxygen acceptors produces a large and uniform area of the negative electrostatic potential suitable for multiple hydrogen bonding.



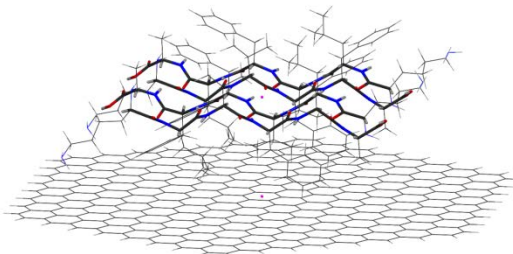
ИНТЕРАКЦИЈЕ ГРАФЕНСКИХ ПЛОЧИЦА СА β -ПЛОЧИЦАМА АМИЛОИДА

Д. М. Божиновски ^a, П. В. Петровић ^a, М. Р. Белић ^a, С. Д. Зарић ^{a,b}

^a Science Program, Texas A&M University at Qatar, Texas A&M Engineering Building, Education City, Doha, Qatar; ^b Хемички факултет Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија

e-mail: snezana.zaric@qatar.tamu.edu; szaric@chem.bg.ac.rs

Недавно је откривено да угљеничне дводимензионалне наночестице као што су графен и његове модификације – графен оксид и графенске квантне тачке, имају висок афинитет ка молекулима протеина, уништавајући тако њихову нативну конформацију, нарушавајући функционалност и дестабилизујући агрегацију [1,2]. Ова особина је јако важна ако се узме у обзир да су разна неуродегенеративна обољења, као што су то Паркинсонова и Алцхајмерова болест, највероватније узрокована стварањем наслага β -амилоидних пептида ($A\beta$) у мозгу. Користећи DFT прорачуне, проучавали смо интеракције моделованих плочица графена са сегментима β -плочица различитих амилоида, заснованих на кристалним структурама које се налазе у Протеинској банци података. У овом раду показали смо да су интеракције прилично јаке, са енергијама у распону од -22,1 kcal/mol до -63,2 kcal/mol. Уз неколико изузетака, наши подаци показују да су код амилоида који у секвенцама поседују ароматичне аминокиселине, интеракције графена са амилоидима снажније него међусобне интеракције одговарајућих β -плочица амилоида [3]. Са друге стране, уз један изузетак, интеракције графена са амилоидима су слабије од међусобне интеракције одговарајућих амилоида када у секвенци амилоида нису присутне ароматичне аминокиселине. Ови резултати су у складу са експерименталним опажањима да агрегација фибрила $A\beta$ амилоида може бити инхибирана интеракцијом графена (и његових модификација) са ароматичним аминокиселинама које се налазе у бочним ланцима амилоида [1,2].



[1] Z. Yang, C. Ge, C. A. Jimenez-Cruz, J. Liu, Z. Chai, Y. Chong, Z. Gu, R. Zhou, *Nanoscale*, **7** (2015) 18725–18737.

[2] Y. Liu, L.-P. Xu, W. Dai, H. Dong, Y. Wena, and X. Zhang, *Nanoscale*, **7** (2015) 19060–19065.

[3] D. N. Ninkovic, D. P. Malenov, P. V. Petrovic, E. N. Brothers, S. Niu, M. B. Hall, M. R. Belic and S. D. Zaric, *Chem. Eur. J.* (2017) submitted.

Овај рад финансиран је средствима са пројекта NPRP7-665-1-125 Qatar National Research Fund (Qatar Foundation).

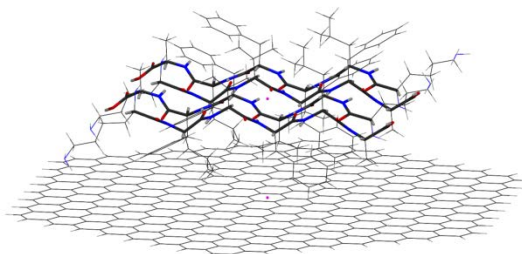
INTERACTIONS OF GRAPHENE FLAKES WITH AMYLOID β -SHEETS

D. M. Božinovski ^a, P. V. Petrović ^a, M. R. Belić ^a, S. D. Zarić ^{a,b}

^a Science Program, Texas A&M University at Qatar, Texas A&M Engineering Building, Education City, Doha, Qatar; ^b Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12–16, 11000 Belgrade, Serbia

e-mail: snezana.zaric@qatar.tamu.edu; szaric@chem.bg.ac.rs

It has been discovered recently that carbon two-dimensional nanoparticles, such as graphene and its modifications - graphene oxide and graphene quantum dots, possess high affinity for protein molecules, destroying their native conformation, inhibiting their function and destabilizing their aggregation [1,2]. This ability is important, since various neurodegenerative diseases, such as Parkinson's and Alzheimer's, are most probably caused by the deposition of β -amyloid peptides ($A\beta$) in the brain. Using DFT calculations, we studied interactions of a graphene flake with amyloid β -sheet segments, obtained from the crystal structures found in the Protein Data Bank. Our work has demonstrated that the interactions are quite strong, with energies ranging from -22.1 kcal/mol to -63.2 kcal/mol. With a few exceptions, data show that for the amyloids with aromatic amino acids in the sequence, the interactions of graphene-amyloid aggregates are stronger than the mutual interactions of respective amyloid β -sheets [3]. On the other hand, with one exception, interactions between graphene and amyloid sheets are weaker than the mutual interaction of respective amyloids when the aromatic amino acids are not present in the sequence. These results are in accordance with experimental observations that the aggregation of $A\beta$ amyloid fibrils can be inhibited by the interaction of graphene (and its modifications) with the aromatic amino acids found in the amyloid side-chains [1,2].



[1] Z. Yang, C. Ge, C. A. Jimenez-Cruz, J. Liu, Z. Chai, Y. Chong, Z. Gu, R. Zhou, *Nanoscale*, **7** (2015) 18725–18737.

[2] Y. Liu, L.-P. Xu, W. Dai, H. Dong, Y. Wena, and X. Zhang, *Nanoscale*, **7** (2015) 19060–19065.

[3] D. N. Ninkovic, D. P. Malenov, P. V. Petrovic, E. N. Brothers, S. Niu, M. B. Hall, M. R. Belic and S. D. Zarić, *Chem. Eur. J.* (2017) submitted.

This publication was made possible by the NPRP project [NPRP7-665-1-125], awarded by the Qatar National Research Fund (member of the Qatar Foundation).

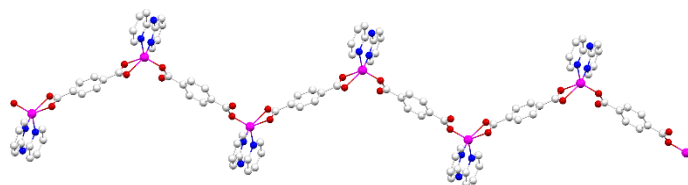
KRISTALNA STRUKTURA FEROMAGNETNOG Co(II)–KOMPLEKSA SA TEREFTALATO-LIGANDIMA

L. Radovanović^a, J. Rogan^b, D. Poleti^b, M. V. Rodić^c, Z. Jagličić^d

^a Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; ^b Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; ^c Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija; ^d Fakultet za građevinu i geodeziju i Institut za matematiku, fiziku i mehaniku, Jamova 2, Univerzitet u Ljubljani, 1000 Ljubljana, Slovenija

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

Dizajn i sinteza koordinacionih polimera sa mostovnim tereftalato-ligandom (tpht) je atraktivna oblast istraživanja zbog razvoja novih kompleksa sa korisnim osobinama [1]. Koordinacioni polimer $\{[Co(dipya)(tpht)] \cdot H_2O\}_n$, **1**, (dipya = 2,2'-dipiridilamin) sintetisan je hidrotermalnom metodom ($T=433$ K, 96 h). Struktura **1** određena je rendgenskom strukturnom analizom, dok su magnetna svojstva ispitana SQUID magnetometrom. Kompleks **1** kristališe u monokličinoj $P2_1/n$ prostornoj grupi sa parametrima ćelije: $a=9,837(2)$, $b=14,348(3)$, $c=12,300(3)$ Å, $\beta=96,35(3)^\circ$ i $V=1725,4(6)$ Å³. Atomi Co nalaze se u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju koje čine tri O-atoma i N-atom u ekvatorijalnoj ravni i N-atom u apikalnom položaju. Svaki Co-atom koordiniran je sa dva kristalografski različita tpht liganda, bis-helatnim i bis-monodentatnim, dajući cik-cak lance (slika 1). Formiranje trodimenzionalne strukture postiže se mrežom vodoničnih veza između lanaca i dodatnim C–H... π interakcijama. Magnetna susceptibilnost kompleksa **1** (slika 2) pokorava se Kirijevom $1/T$ zakonu na temperaturama višim od 60 K, sa konstantnom vrednošću efektivnog magnetnog momenta μ_{eff} od $2,0 \mu_B$ (umetak na slici 2), što ukazuje da je kompleks **1** nisko-spinski [2]. Slabe feromagnetne interakcije između jona Co^{2+} na rastojanjima 10,936(2) i 10,842(3) Å utvrđene su na osnovu malog ispupčenja na krivoj $\chi-T$ na oko 40 K i porasta μ_{eff} na istoj temperaturi [2].



Slika 1. Cik-cak lanac kompleksa **1**

Dodatni kristalografski podaci: $M = 412,26$ g mol⁻¹, $Z = 4$, $\rho_x = 1,587$ g cm⁻³, $F(000) = 844$, $\mu(MoK\alpha) = 1,031$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (252 parametara) dalo je $R_1 = 0,0374$, $wR_2 = 0,0688$, $S = 1,043$ za sve podatke, i $R_1 = 0,0296$ za 2948 refleksija sa $I \geq 2\sigma(I)$.

[1] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M. Milutinović, M.V. Rodić, *Polyhedron*, **112** (2016) 18–26.

[2] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishing, (1993).

CRYSTAL STRUCTURE OF FERROMAGNETIC Co(II) COMPLEX WITH TEREPHTHALATO LIGANDS

L. Radovanović^a, J. Rogan^b, D. Poleti^b, M. V. Rodić^c, Z. Jagličić^d

^a Innovation Centre of Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^c Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia; ^d Faculty of Civil and Geodetic Engineering & Institute of Mathematics, Physics and Mechanics, University of Ljubljana, Jamova 2, 1000 Ljubljana, Slovenia
e-mail: lradovanovic@tmf.bg.ac.rs

The design and synthesis of coordination polymers with bridging terephthalato ligand (tpht) is an attractive area of investigation due to the development of new complexes with desirable properties [1]. A coordination polymer of $\{[\text{Co}(\text{dipya})(\text{tpht})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, **1**, (dipya = 2,2'-dipyridylamine) has been synthesized by hydrothermal method ($T=433$ K, 96 h). The structure **1** was determined by single-crystal XRD analysis, while magnetic properties were examined by SQUID magnetometer. The complex **1** crystallizes in the monoclinic $P2_1/n$ space group with cell parameters: $a=9.837(2)$, $b=14.348(3)$, $c=12.300(3)$ Å, $\beta=96.35(3)^\circ$ and $V=1725.4(6)$ Å³. Co atoms are in a distorted square-pyramidal environment comprised of three O atoms and N atom in the equatorial plane and N atom in the apical position. Each Co atom is coordinated by two crystallographically different tpht ligands, bis-chelate and bis-monodentate, which resulted in the zigzag chains (Figure 1). A three-dimensional framework is achieved by hydrogen bond network between the chains and by additional C–H $\cdots\pi$ interactions. Magnetic susceptibility of complex **1** (Figure 2) follows the Curie $1/T$ law for temperatures above 60 K with constant effective magnetic moment μ_{eff} of $2.0 \mu_{\text{B}}$ (inset in Figure 2) indicating low spin complex **1** [2]. The weak ferromagnetic interactions between Co²⁺ ions at distances of 10.936(2) and 10.842(3) Å were observed from a small bump on the χ – T curve at approximately 40 K and from increase of μ_{eff} at the same temperature [2].

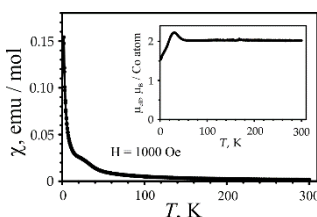


Figure 2. Temperature dependence of χ and μ_{eff} (inset) for **1**.

Additional crystal data: $M = 412.26$ g mol⁻¹, $Z = 4$, $\rho_x = 1.587$ g cm⁻³, $F(000) = 844$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 1.031$ mm⁻¹. The refinement on F^2 (252 parameters) yielded $R_1 = 0.0374$, $wR_2 = 0.0688$, $S = 1.043$ for all data, and $R_1 = 0.0296$ for 2948 reflections with $I \geq 2\sigma(I)$.

[1] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M. Milutinović, M.V. Rodić, *Polyhedron*, **112** (2016) 18–26.

[2] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishing, (1993).

СТАТИСТИЧКА АНАЛИЗА АГОСТИЧНИХ ИНТЕРАКЦИЈА У КОМПЛЕКСИМА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА

Д. Б. Нинковић^a, И. Станковић^b, М. В. Халл^c, Е. Н. Броџерс^a, С. Д. Зарић^{a,d}

^a Science Program, Texas A&M University at Qatar, Texas A&M Engineering Building, Education City, Doha, Qatar; ^b Институт за хемију, Ттехнологију и металургију, Универзитет у Београду, Његошева 12, 11000 Београд, Србија; ^c Department of Chemistry, Texas A&M University College Station, TX 77843-3255, USA; ^d Хемијски факултет Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија
e-mail: dragan.ninkovic@qatar.tamu.edu

Откриће једињења прелазних метала са алкилним лигандима довело је до закључка да присуство прелазног метала даје нова својства алкил групи која су раније била непојмљива у органској хемији. Могућност да се одвоји водоник од угљеника из метал-етил комплекса прелазног метала помоћу β -елиминације је један пример утицаја прелазног метала на алкил групу [1]. β -елиминација је потпомогнута координацијом σ -везе из С-Н групе. Могућност прелазног метала да координује σ -везе је први корак код многих механизма С-Н активације [2]. Ковалентне интрамолекулске интеракције између електрон дефицитарног метала и σ -везе која се налази у непосредној близини атома метала се називају агостичне интеракције [3]. Код агостичних интеракција два електрона С-Н везе улазе у празне d-орбитале прелазног метала резултујући троцентричном двоелектронском везом.

Агостичне интеракције су изучаване користећи статистичку анализу података који су пронађени у Кембричкој бази структурних података. Агостичним интеракцијама се сматрају интеракције које задовољавају услов да се растојање између атома водоника и метала налази у опсегу од 1,8 до 2,3 Å, а да угао М-Н-С има вредност између 90° и 140° [4]. У Кембричкој бази структурних података пронађено је 384 кристалних структура које задовољавају ове критеријуме. За претрагу је коришћен програм ConQuest 1.18, а у обзир су узете само структуре које имају кристалографски фактор R једнак или мањи од 5%. Метали који су најчешће укључени у агостичне интеракције су Cu, Ru, Zr, Ni, Rh, La, Y, Pd и Ti. Посебно су анализирани параметри за различите метале пронађене у овим кристалним структурама.

[1] G. Parkin, E. Bunel, B. J. Burger, M. S. Trimmer, A. van Asselt A, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal.* **41** (1987) 21–39.

[2] D. B. Ninković, S. Moncho, P. V. Petrović, S. D. Zarić, M. B. Hall, E. N. Brothers, *J. Coord. Chem.* **69** (2016), 1759–1768.

[3] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **41** (2001) 643–658.

[4] M. Brookhart, M. L. N. Greenb, G. Parkin, *PNAS*, **17** (2007) 6908–6914.

Овај рад финансиран је средствима са пројекта NPRP7-297-1-051 Qatar National Research Fund (Qatar Foundation).

STATISTICAL ANALYSIS OF AGOSTIC INTERACTION IN TRANSITION METAL COMPLEXES

D. B. Ninković^a, I. Stanković^b, M. B. Hall^c, E. N. Brothers^a, S. D. Zarić^{a,d}

^a Science Program, Texas A&M University at Qatar, Texas A&M Engineering Building, Education City, Doha, Qatar; ^b Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia; ^c Department of Chemistry, Texas A&M University College Station, TX 77843-3255, USA; ^d Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12–16, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: dragan.ninkovic@qatar.tamu.edu

Discovery of transition metal alkyl compounds lead to a conclusion that the presence of the transition metal gives alkyl group some new properties that were unprecedented in the organic chemistry. The ability to extract hydride from a carbon of a transition metal–ethyl compound through β -elimination process is an example of the influence of a transition metal on an alkyl group [1]. β -elimination is facilitated by σ -bond coordination of the C–H group. The ability of transition metals to coordinate σ -bond is also the first step in the many C–H bond activation mechanisms [2]. Covalent intramolecular interactions between an electron deficient metal and a σ -bond in close geometrical proximity of the metal atom is considered as the agostic interaction [3]. In these interactions two electrons involved in the C–H bond enter the empty d-orbital of a transition metal, resulting in a three-center two-electron bond.

Agostic interactions were studied using statistical analysis of the data deposited in the Cambridge Structural Database (CSD). For the agostic interactions we used criteria that H atom should have distance to the metal center between 1.8 and 2.3 Å, and angle M–H–C should be between 90° and 140° [4]. In the CSD we have found 384 crystal structures that satisfy these criteria. For the search we have used ConQuest 1.18 program and only structures with crystallographic R factor that is equal or less than 5 % were taken into the account. Most frequent metals involved in agostic interactions are Cu, Ru, Zr, Ni, Rh, La, Y, Pd and Ti. We have analyzed the extracted parameters for different metals that are occurring in crystal structures.

[1] G. Parkin, E. Bunel, B. J. Burger, M. S. Trimmer, A. van Asselt A, J. E. Bercaw, *J. Mol. Catal.* **41** (1987) 21–39.

[2] D. B. Ninković, S. Moncho, P. V. Petrović, S. D. Zarić, M. B. Hall, E. N. Brothers, *J. Coord. Chem.* **69** (2016), 1759–1768.

[3] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **41** (2001) 643–658.

[4] M. Brookharta, M. L. H. Greenb, G. Parkin, *PNAS*, **17** (2007) 6908–6914.

This publication was made possible by NPRP grant number 7-297-1-051 from the Qatar National Research Fund (a member of the Qatar Foundation).

КРИСТАЛНА СТРУКТУРА МИНЕРАЛА КОЗАЛИТА ИЗ ЛЕЖИШТА ТРЕПЧА

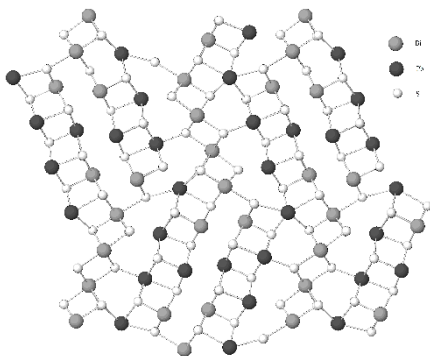
П. Дабих^a, С. Ковач^a, А. Кременовић^a, А. Пачевски^a, М. Родић^b

^a Универзитет у Београду, Рударско–геолошки факултет, Лабораторија за кристалографију, Бушина 7, 11000 Београд, Србија; ^b Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Трг Доситеја Обрадовића 3, 21000 Нови Сад, Србија

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

Хемијски састав минерала козалита обично се наводи као $Pb_2Bi_2S_5$, иако су мале количине различитих катјона који мењају олово и бизмут познате још од анализа првих козалита.

Испитан је узорак козалита из лежишта Трепча. Да би се прецизније утврдило који су катјони присутни у структури, коришћена је СЕМ-ЕДС анализа. Потврђено је присуство јона олова, бизмута и сумпора, као и мале количине јона сребра и антимиона. Дифракциони подаци прикупљени су на монокристалу. Кристална структура је решена помоћу директних метода и утачњена у ромбичној просторној групи $R\bar{3}m$ ($a = 23,7787(6)$, $b = 4,0534(1)$, $c = 19,0873(5)$ Å, $V = 1839,72(8)$ Å³, $Z = 2$). Утачњавањем 109 параметара добијене су следеће вредности R -фактора: $R_1 = 0,0539$ и $wR_2 = 0,1011$ за 2521 рефлексiju и $R_1 = 0,0394$ за 2041 рефлексiju са $I \geq 2\sigma(I)$ и $S = 1,055$. Структурни модел показује добро слагање са моделима који су објавили Тора & Маковички [1].



Слика 1. Структура козалита посматрана дуж правца (100).

Међутим, на дифракционој мапи уочене су додатне рефлексije које су укључене у нови структурни модел. Структура је утачњена у моноклиничној просторној групи $P2_1/n$ са параметрима јединичне ћелије: $a = 8,107(5)$, $b = 19,087(5)$, $c = 23,772(5)$ Å, $\beta = 90^\circ$, $V = 3678,44(5)$ Å³, $Z = 4$. Утачњавањем 225 параметара добијене су следеће вредности R -фактора: $R_1 = 0,1490$ и $wR_2 = 0,1931$ за свих 8495 рефлексija и $R_1 = 0,0627$ за 3381 рефлексiju са $I \geq 2\sigma(I)$ и $S = 1,028$.

Добијени подаци представљају прелиминарне резултате и биће предмет додатних анализа и даљих испитивања.

[1] D. Тора, Е. Маковички, *Can. Mineral.* **48** (2010) 1081–1107.

CRYSTAL STRUCTURE OF MINERAL COSALITE FROM TREPČA OREFIELD

P. Dabić^a, S. Kovač^a, A. Kremenović^a, A. Pačevski^a, M. Rodić^b

^a University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^b University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia

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

The composition of mineral cosalite is usually quoted as $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$, although small amounts of different cations that exchange lead and bismuth have been known in cosalite since the first analyses of this mineral were made.

Sample of mineral cosalite from Trepča orefield was investigated. In order to determine the cation species in more detail, the chemical composition was determined by EDX analysis. It confirmed a presence of Pb, Bi and S with small amounts of Ag and Sb. The crystal structure was determined using single-crystal X-ray diffraction data. The crystal structure was solved by direct methods and refined in orthorhombical space group $Pnma$ ($a = 23.7787(6)$, $b = 4.0534(1)$, $c = 19.0873(5)$ Å, $V = 1839.72(8)$ Å³, $Z = 2$). The refinement on F^2 with 109 parameters and 2521 unique reflections yielded $R_1 = 0.0539$ and $wR_2 = 0.1011$, and $R_1 = 0.0394$ for 2041 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$ and a goodness-of-fit $S = 1.055$. The structural model is in a good agreement with the one published by Topa and Makovicky [1].

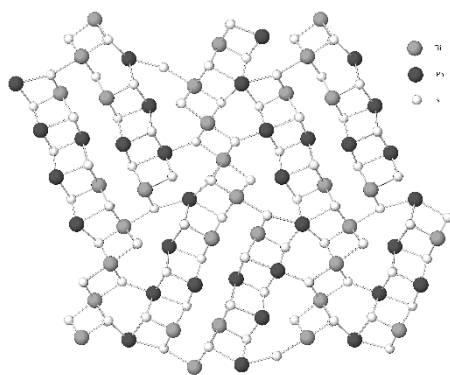


Figure 1. Crystal structure of cosalite in projection on (100).

However, diffraction pattern shows additional reflections that point to new structure model in monoclinic space group $P2_1/n$. New unit cell data were determined to be: $a = 8.107(5)$, $b = 19.087(5)$, $c = 23.772(5)$ Å, $\beta = 90^\circ$, $V = 3678.44(5)$ Å³, $Z = 4$. The refinement on F^2 with 225 parameters and 8495 unique reflections yielded $R_1 = 0.1490$ and $wR_2 = 0.1931$, and $R_1 = 0.0627$ for 3381 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$ and a goodness-of-fit $S = 1.028$.

These are preliminary results and will be subject to further detailed investigations.

[1] D. Topa, E. Makovicky, *Can. Mineral.*, **48** (2010) 1081–1107.

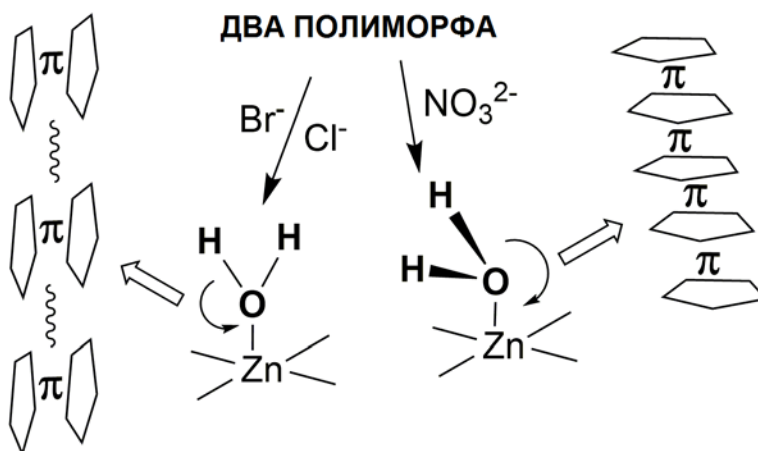
УТИЦАЈ ОРИЈЕНТАЦИЈЕ КООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА ВОДЕ НА РАЗЛИЧИТО СТЕКИНГ УРЕЂЕЊЕ КОД ПОЛИМОРФНИХ КОМПЛЕКСА ЦИНКА

З. Д. Томић^a, Б. Б. Холо^b, К. М. Сечењи^b

^a Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду, Београд, Србија; ^b Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду, Нови Сад, Србија.

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

Реакцијом 1-карбоксиамидино-5-хидрокси-3-метилпиразола (*hctpr*) и цинка добивају се два полиморфна облика комплекса $[Zn(hctpr-H)_2H_2O]$. У присуству хлоридног или бромидног јона комплекс кристалише у просторној групи $P2_1/c$ (полиморф **I**), а у присуству нитратног јона формира се други полиморфни облик (**II**), који је описан у истој просторној групи, али у нестандартној оријентацији оса, $P2_1/n$ [1]. У оба полиморфа цинк је у тригонало-бипирамидалном окружењу које формирају два *hctpr* лиганда везана преко 4 атома азота, а пето место заузима молекул воде координован у аксијалном положају. Геометрија молекула у **I** и **II** је слична, осим различите оријентације координованог молекула воде. Повезивање молекула је код оба полиморфа остварено преко водоничних веза и стекинг интеракција. Код облика **I** формирају се стекинг парови који се повезују у молекулски ланац, док се код полиморфа **II** формира мултистекинг уређење молекула. Анализа невезивних контаката указује на везу између различите оријентације молекула воде и формирања различитих стекинг интеракција код полиморфа **I** и **II**.



[1] B. Hollo, K. M. Szecsenyi, M. Deli, L. Kiss Lorand, A. Kallay-Menyhard, V. Živković-Radovanović, Z. D. Tomić, *Structural Chemistry*, **27** (2016) 1121–1133.

INFLUENCE OF THE COORDINATED WATER ORIENTATION ON THE FORMATION OF TWO TYPES OF STACKING INTERACTIONS IN TWO POLYMORPHS OF ZINC COMPLEX

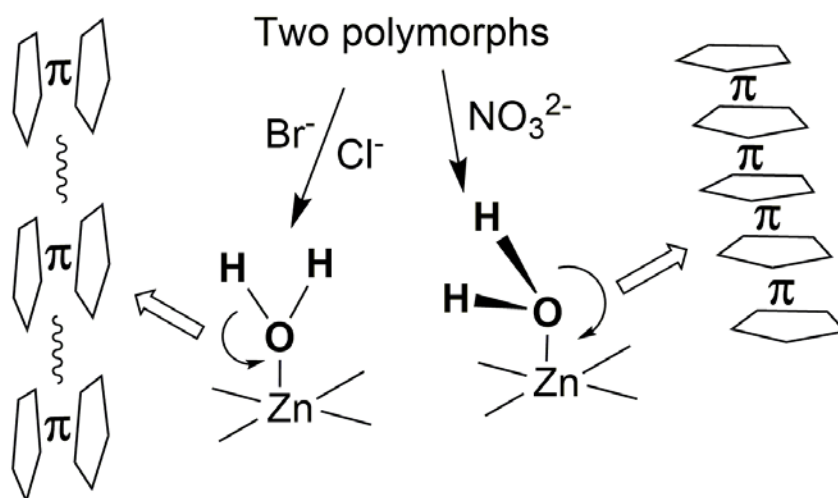
Z. D. Tomić^a, **B. B. Holló**^b, **K. M. Szécsényi**^b

^a "VINČA" Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia;

^b Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Novi Sad, Serbia;

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

Coordination of 1-carboxamidino-5-hydroxy-3-methylpyrazole (*hcmp*) to Zn in the presence of chloride or bromide ions leads to the formation of $[\text{Zn}(\text{hcmp}-\text{H})_2\text{H}_2\text{O}]$ in the polymorphic form **I** [1]. If nitrate ion is used instead, the polymorph **II** is formed. In complexes **I** and **II** the Zn atom is five-coordinated with two *hcmp* ligands bonded through the N atom of the pyrazole ring and amidinium nitrogen. The fifth position is occupied by a water molecule. Analysis of intermolecular contacts in **I** and **II** and visual inspection of the resulting molecular aggregation suggest the key role of the coordinated water on the formation of two polymorphic forms, **I** and **II**. Enhanced hydrogen bonding capacity of coordinated water in **II** relative to **I** is associated with the formation of multistacked chain of molecules in **II**.



[1] B. Hollo, K. M. Szecsenyi, M. Deli, L. Kiss Lorand, A. Kallay-Menyhard, V. Živković-Radovanović, Z. D. Tomić, *Structural Chemistry*, **27** (2016) 1121–1133.

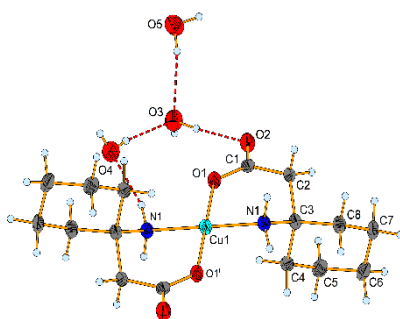
KRISTALNA STRUKTURA *BIS*(2-(1'-AMINOCIKLOHEKSIL)- -ETANOATO)BAKAR(II)-KOMPLEKSA

A. Bukonjić^a, **D. Tomović**^a, **A. Stanković**^a, **M. Nikolić**^a, **M. Mijajlović**^a,
V. Jevtić^b, **Z. Ratković**^b, **I. Potočňák**^c, **S. Trifunović**^b, **G. Radić**^a

^a *Fakultet medicinskih nauka, Univerzitet u Kragujevcu, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republika Srbija;* ^b *Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republika Srbija;* ^c *P. J. Safárik University in Košice, Institute of Chemistry, Moyzesova 11, SK-041 54 Košice, Slovakia*
e-mail: andriana.bukonjic@hotmail.com

Kvadratno-planarni kompleks bakra(II) dobijen je direktnom reakcijom bakar(II)-nitrata trihidrata i bidentatnog liganda β -aminokiseline (2-(1'-aminocikloheksil)-etanska kiselina) u molskom odnosu 1:2 i uz dodatak ekvimolarne količine litijum-hidroksida. Reakciona smeša se zagreva i meša na magnetnoj mešalici tri sata na oko 50 °C. Kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su iz matičnog vodenog rastvora sporim uparavanjem nakon nekoliko dana.

Kristalografski podaci: empirijska formula $C_{16}H_{40}CuN_2O_{10}$, $M_r = 484,04$, monoklinični kristalni sistem, prostorna grupa $P2_1/c$, talasna dužina 0,71073 Å, veličina kristala 0,1791 x 0,1594 x 0,1009 mm, dimenzije jedinične ćelije $a = 12,5128(8)$ Å, $b = 7,5423(3)$ Å, $\beta = 115,544(7)^\circ$, $c = 12,7063(7)$ Å, $V = 1081,95(12)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 1,063$ mm⁻¹. Kristalna struktura je rešena metodom teškog atoma primenom SHELXS, a utaćnjena primenom SHELXL programa: $R_1 = 0,0399$, $wR_2 = 0,0885$.



Slika 1. Stuktura molekula *bis*(2-(1'-aminocikloheksil)-
-etanoato)bakar(II)-kompleksa

THE CRYSTAL STRUCTURE OF *BIS*(2-(1'-AMINOCYCLOHEXYL)-ETHANOATO)COPPER(II)-COMPLEX

A. Bukonjić^a, **D. Tomović**^a, **A. Stanković**^a, **M. Nikolić**^a, **M. Mijajlović**^a,
V. Jevtić^b, **Z. Ratković**^b, **I. Potočňák**^c, **S. Trifunović**^b, **G. Radić**^a

^a Faculty of Medical Sciences, University of Kragujevac, Svetozara Markovića 69, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^b Department of Chemistry, Faculty of Science, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Republic of Serbia; ^c P. J. Šafárik University in Košice, Institute of Chemistry, Moyzesova 11, SK-041 54 Košice, Slovakia
e-mail: andriana.bukonjic@hotmail.com

A square-planar complex of copper(II) is obtained by direct reaction of copper(II)-nitrate trihydrate and a bidentate β -amino acids (2-(1'-aminocyclohexyl)-ethanoic acid) in a molar ratio of 1: 2 and addition of an equimolar amount of lithium-hydroxide. Reaction mixture was heated and mixed on a magnetic stirrer at 50°C for 3 h. Crystals suitable for X-ray measurements were obtained by slow evaporation from a stock aqueous solution after a few days.

Crystallographic data: empirical formula $C_{16}H_{40}CuN_2O_{10}$, $M_r = 484.4$, monoclinic crystal system, space group $P2_1/c$, wavelength 0.71073 Å, crystal size 0.1791 x 0.1594 x 0.1009 mm, unit cell dimensions $a = 12.5128(8)$ Å, $b = 7.5423(3)$ Å, $\beta = 115.544(7)^\circ$, $c = 12.7063(7)$ Å, $V = 1081.95(12)$ Å³, $Z = 2$, $\mu = 1.063$ mm⁻¹. Crystal structure was solved by heavy atom method using SHELXS and refined using SHELXL program: $R_1 = 0.0399$, $wR_2 = 0.0885$.

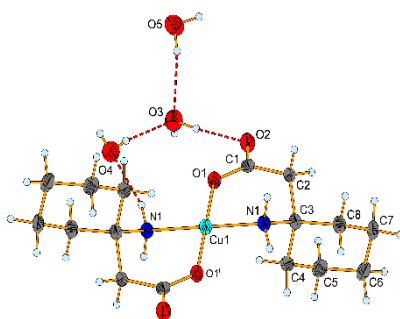


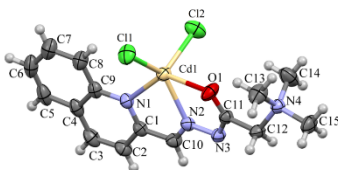
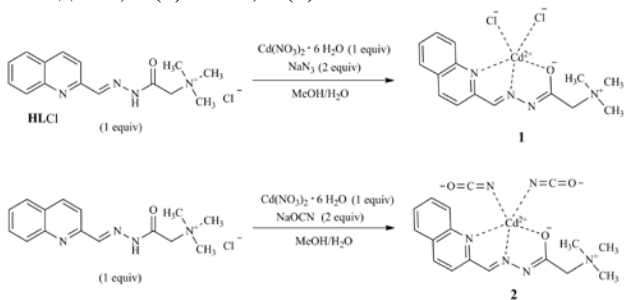
Figure 1. The crystal structure of *bis*(2-(1'-aminocyclohexyl)-ethanoato)copper(II)-complex

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА Cd(II) КОМПЛЕКСА СА КОНДЕНЗАЦИОНИМ ПРОИЗВОДОМ 2-ХИНОЛИНКАРБОКСАЛДЕХИДА И ЖИРАРОВОГ Т РЕАГЕНСА

**Б. Чобељић^a, М. Миленковић^a, А. Певец^b, И. Турел^b, М. Романовић^a,
К. Анђелковић^a**

^a Хемички факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^b Факултет за хемију и хемичку технологију, Универзитет у Љубљани, Вечна пот 113, 1000 Љубљана, Словенија
e-mail: bozidar@chem.bg.ac.rs

Комплекси **1** и **2** су добијени у реакцији $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ са кондензационим производом 2-хинолинкарбоксалдехида, Жираровог Т реагенса (**HLCI**) и одговарајуће соли псевдохалогенида (Шема 1). Комплекси **1** и **2** су окарактерисани IR и NMR спектроскопијом. Структура комплекса **1** у чврстом стању одређена је рендгенском структурном анализом монокристала. Комплекс **1** кристалише у просторној групи $P\bar{1}$ триклиничног кристалног система са параметрима јединичне ћелије $a = 8,348(5)$, $b = 8,698(5)$, $c = 13,748(5)$ Å, $\alpha = 90,069(5)$, $\beta = 98,922(5)$, $\gamma = 98,376(5)^\circ$ и $Z = 2$. Структура је утањена до $R = 0,0311$ и $R_w = 0,0642$ за 3769 уочених рефлексија. Молекулска структура **1** је приказана на слици 1. Централни јон кадмијум(II) (Cd1) је пентакоординанан са тридентатним лигандом **L** и два Cl лиганда (Cl1 и Cl2). Тридентатни лиганд **L** се координује као цвтер јон за Cd1 преко NNO доворских атома, формирајући два кондензована петочлана хелатна прстена. Координациони полиедар, који се образује око Cd1 је деформисана квадратна пирамида са веома савијеним угловима *trans* веза N2-Cd1-Cl1 и N1-Cd1-O1 од $138,03(7)$ и $135,68(7)^\circ$.



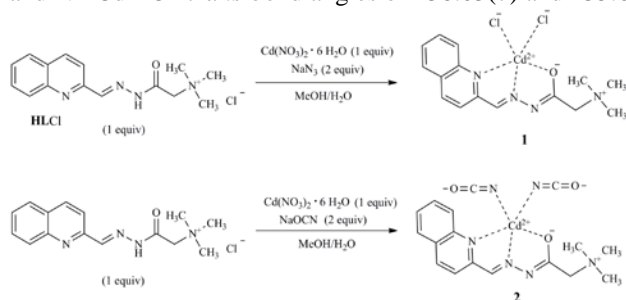
Слика 1. Молекулска структура комплекса **1**.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Cd(II) COMPLEXES WITH THE CONDENSATION PRODUCT OF 2-QUINOLINECARBOXALDEHYDE AND GIRARD'S T REAGENT

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

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

Complexes **1** and **2** were obtained in the reaction of $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde, Girard's T reagent (**HLCI**) and corresponding pseudohalide salt (Scheme 1). Complexes **1** and **2** were characterized by elemental analysis, IR and NMR spectroscopy. The structure of complex **1** in solid state was determined from the single-crystal X-ray diffraction data. The complex **1** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ with unit cell parameters $a = 8.348(5)$, $b = 8.698(5)$, $c = 13.748(5)$ Å, $\alpha = 90.069(5)$, $\beta = 98.922(5)$, $\gamma = 98.376(5)$ ° and $Z = 2$. The structure was refined to the $R = 0.0311$ and $R_w = 0.0642$ for 3769 observed reflections. The molecular structure of **1** is depicted in Figure 1. The cadmium(II) central ion (Cd1) is fivefold-coordinated by tridentate ligand **L** and two Cl^- ligands (Cl1 and Cl2). The tridentate ligand **L** is coordinated as zwitterion to Cd1 through NNO set of donor atoms forming two condensed five-membered chelation rings. The coordination polyhedron formed around Cd1 is distorted square pyramid with very bent N2-Cd1-Cl1 and N1-Cd1-O1 *trans* bond angles of 138.03(7) and 135.68(7)°, respectively.



Scheme 1. Synthesis of complexes **1** and **2**.

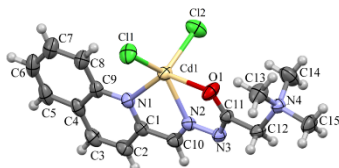


Figure 1. Molecular structure of complex **1**.

НАЈНОВИЈИ ПОДАЦИ О ХИДРОТЕРМАЛНО СИНТЕТИСАНИМ АРСЕНАТИМА СТРОНЦИЈУМА

Т. Ђорђевић^а, Љ. Карановић^б

^а Универзитет у Бечу, Институт за минералогiju и кристалографију, Althansstr. 14, А-1090 Беч, Аустрија; ^б Лабораторија за кристалографију, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Ђушина 7, 11000 Београд, Србија.
e-mail: tamara.djordjevic@univie.ac.at

Иако се арсен сматра једним од најраспрострањенијих природних отрова, структуре многих арсената и арсенита и даље су непознате. Ове непознанице веома много утичу на погрешно тумачење геохемијског циклуса арсена, које опет захтева познавање термодинамичких особина, а посебно услова формирања који зависе од структурних карактеристика арсената и арсенита. Како би боље разумели улогу арсена у природним процесима, важно је детаљно проучавати кристалне структуре како минерала арсена, тако и њихових синтетичких аналога. Имајући то у виду у последњих 15 година синтетисали смо и структурно окарактерисали преко 50 арсената и арсенита структурно сличних минералима у систему $AO-MO-As_2O_3/As_2O_5-H_2O$ ($A = Sr^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}$; $M = Mg^{2+}, Mn^{2+,3+}, Fe^{2+,3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$).

Три најновија арсената стронцијума добијена су нискотемпературном ($T_{max} = 220$ °C) хидротермалном синтезом у систему $SrO-MO-As_2O_5-H_2O$ ($M^{2+} = Mg, Zn, Cu$). То су: $Sr_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**1**), $Sr_2Zn_4(AsO_4)_4 \cdot H_2O$ (**2**) и $Sr_2Cu_7(AsO_4)_6$ (**3**). Они су испитани коришћењем методе рендгенске дифракције на монокристалу и методом Раманске спектроскопије. Њихове кристалне структуре утачјене су до следећих R -фактора: **1**- $R_1 = 0,025$; **2**- $R_1 = 0,030$; **3**- $R_1 = 0,035$. Кристална структура супстанце **1** слична је структури минерала талмесита, $Ca_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [1], а структура **2** је слична структури минерала просперита, $Ca_2Zn_4(AsO_4)_4 \cdot H_2O$ [2]. **1** је такође и прва синтетичка супстанца са ланцима кронкитског типа [3], која као међупросторни катјон има двовалентни катјон. У кристалној структури супстанце **2**, полиедри цинка су међусобно повезани у веома ретке Zn_4O_{16} кластере. Осим $SrCuAs_2O_7$, **3** је друга супстанца у систему $SrO-CuO-As_2O_5$. Изоструктурна је са $Pb_2Cu_7(AsO_4)_6$ и $Ba_2Cu_7(AsO_4)_6$. Како у **3**, тако и у њеним Pb и Ba структурним аналозима, CuO_x ($x = 4, 5, 6$) полиедри показују широк спектар координација.

Познавање кристално-структурних карактеристика арсената стронцијума и других двовалентних метала знатно олакшава њихову стабилизацију у загађеним земљиштима, водама и системима за одводњавање. Синтеза ових фаза води нас корак даље у разумевању како се одређени јони понашају у присуству једни других у различитим лабораторијским условима (нпр. рН, тип сорбента, пропорција чврста фаза/раствор, концентрација реактанта, температура итд.). Ти лабораторијски услови могу се како директно, тако и индиректно пресликавати на услове у животној средини.

[1] P. Keller, H. Riffel, H. Hess, *Z. Kristallogr.*, **158** (1982) 33–42.

[2] M. Catti, G. Ferraris, G. Ivaldi, *B. Soc. Fr. Mineral. Cr.*, **100** (1977) 230–236.

[3] M. Fleck, U. Kolitsch, B. Hartweck, *Z. Kristallogr.*, **217** (2002) 435–443.

AN UPDATE ON HYDROTHERMALLY SYNTHESISED Sr-CONTAINING ARSENATES

T. Đorđević ^a, Lj. Karanović ^b

^a University of Vienna, Institut für Mineralogie und Kristallographie, Althansstr. 14, A-1090 Vienna, Austria; ^b 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 classified as one of the most naturally abundant hazardous substances, numerous crystal structures of arsenic oxosalts remain either undetermined or only poorly determined. This leads to the misinterpreting of the behaviour of oxosalts in soils, sediments, and natural water sources as pollutants. In order to understand the role of arsenic in the environment, one has to investigate structural features and stability of both arsenic minerals and synthetic arsenic compounds. In this context in the past 15 years we have synthesised and structurally characterised over 50 mineral-related synthetic arsenic oxosalts in the system $AO-MO-As_2O_3/As_2O_5-H_2O$ ($A = Sr^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}$; $M = Mg^{2+}, Mn^{2+,3+}, Fe^{2+,3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$).

Our latest low-temperature ($T_{max} = 220$ °C) hydrothermal synthesis in the system $SrO-MO-As_2O_5-H_2O$ ($M^{2+} = Mg, Zn, Cu$) produced three new Sr-containing arsenates: $Sr_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (**1**), $Sr_2Zn_4(AsO_4)_4 \cdot H_2O$ (**2**) and $Sr_2Cu_7(AsO_4)_6$ (**3**). They were characterised using room-temperature single-crystal X-ray diffraction data and Raman spectroscopy. Their structures were refined to the reasonable low R -values: **1**- $R_1 = 0.025$; **2**- $R_1 = 0.030$; **3**- $R_1 = 0.035$. The compounds **1** and **2** are structural analogues of two different arsenate minerals: **1** is a strontium analogue of talmessite $Ca_2Mg(AsO_4)_2 \cdot 2H_2O$ [1] and **2** is a strontium analogue of prosperite $Ca_2Zn_4(AsO_4)_4 \cdot H_2O$ [2]. **1** is the first synthetic compound incorporating kröhnkite-type chains [3], where divalent cation occupies the interstitial cationic position in the structure. The compound **2** exhibits interesting coordination geometries of Zn forming Zn_4O_{16} clusters and complex polyhedral connections. The compound **3** represents the second structurally characterized compound in the ternary $SrO-CuO-As_2O_5$ system besides $SrCuAs_2O_7$. The investigation showed that it is isotypic with $Pb_2Cu_7(AsO_4)_6$ and $Ba_2Cu_7(AsO_4)_6$. The CuO_x ($x = 4, 5, 6$) polyhedra in **3** and in Pb and Ba structural analogues show the wide range of coordination geometries.

Knowing the crystal-structural features of Sr- and other divalent metal-containing arsenates, one can predict their stabilization in contaminated soils, sediments or drainage ponds. The synthesis of these phases brought us one step further to the understanding of how the ions behave in each other's presence under differing laboratory conditions (e.g., pH, type of sorbent, solid/solution ratio, concentration, temperature, ionic strength), knowledge which could be directly or indirectly transferred to the environmental conditions.

[1] P. Keller, H. Riffel, H. Hess, *Z. Kristallogr.*, **158** (1982) 33–42.

[2] M. Catti, G. Ferraris, G. Ivaldi, *B. Soc. Fr. Mineral. Cr.*, **100** (1977) 230–236.

[3] M. Fleck, U. Kolitsch, B. Hartweck, *Z. Kristallogr.*, **217** (2002) 435–443.

KRISTALNA STRUKTURA Mn-ANORTITA SINTETISANOG IZ ZEOLITA JONSKOM IZMENOM SA LTA I FAU TOPOLOGIJOM

A. Radosavljević-Mihajlović^a, A. Kremenović^b, V. Dondur^c, G. Janjić^d

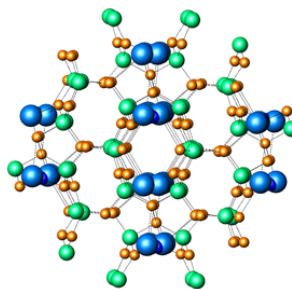
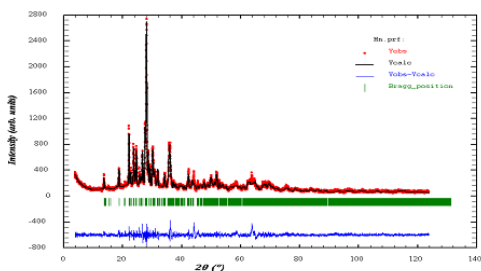
^a Centar za primenjenu mineralogiju, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franš d'Eperea 86, P.O. Boks 390, 11000 Beograd, Srbija.

^b Rudarsko geološki fakultet, Laboratorija za Kristalografiju, Univerzitet u Beogradu, Dušina 7, 11000 Beograd, Srbija; ^c Fakultet za fizičku hemiju, Studentski Trg 3, 11000 Beograd, Srbija; ^d Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija.

e-mail: a.radosavljevic@itnms.ac.rs

Najčešći zeoliti koji se koriste kao prekursori za keramičke materijale su sintetički zeoliti sa LTA, FAU ili GIS topologijom. Eberhard je prvi publikovao strukturne podatke za sintetičke feldspate, sa formulom $MnAl_2Si_2O_8$ [1], dok su Matsui i Kimata prvi predstavili strukturne podatke za trokomponentni sistem, sa bruto formulom $MnAl_2Si_2O_8-CaAl_2Si_2O_8-SrAl_2Si_2O_8$ [2].

Termički indukovane fazne transformacije LTA i FAU zeolita sa izmenjenim Mn, praćene su u opsegu temperatura od sobne do 1300 °C. Kolaps u amorfim intermedijerima kod oba tipa zeolita se javlja nakon zagrevanja između 600 i 650 °C. Produženo zagrevanje intermedijernog proizvoda preko 1100 °C rezultira direktnom formiranjem disordera u Mn-anortit-LTA [$a = 8.1095(4)$ Å, $b = 12.824(4)$ Å, $c = 7.0674(4)$ Å, $\beta = 115.89(3)$] i Mn-anortit-FAU fazi [$a = 8.0498(4)$ Å, $b = 12.758(4)$ Å, $c = 7.0356(4)$ Å, $\beta = 116.13(3)$]. Fazni prelazi u ispitivanom temperaturnom opsegu praćena je primenom termalne (DTA, TGA i DSC) i FTIR analize. Kristalne strukture oba anortita su utačnjene korišćenjem Ritveldove metode (**slika 1**), primenjene na podatke prikupljene rendgenskom difrakcijom sa polikristalnih materijala.



Slika 1. Mapa Mn-anortita dobijena Ritveldovom metodom i njegoova struktura.

[1] E. Eberhard, *Fortschr. Mineral*, 40, (1962) 52.

[2] K. Matsui, T. Kimata., *European Journal of Mineralogy*, 9 (1997) 333–344.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF Mn-ANORTHITE SYNTHESIZED BY ION-EXCHANGE ZEOLITE WITH LTA AND FAU TOPOLOGY

A. Radosavljević-Mihajlović^a, A. Kremenović^b, V. Dondur^c, G. Janjić^d

^a Applied Mineralogy Unit, Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Franchet d'Esperay 86, P.O. Box 390, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Faculty of Mining and Geology, Laboratory for Crystallography, University of Belgrade, Džusina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^c Faculty of Physical Chemistry, Studentski Trg 3, Belgrade, Serbia; ^d Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia
e-mail: a.radosavljevic@itnms.ac.rs

The most common zeolites which are used as precursors for ceramic materials are synthetic zeolites of LTA, FAU or GIS topology. Eberhard presented the first data for synthetic feldspars $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [1], while Matsui and Kimata presented the structural results of investigation in the three component system $\text{MnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [2].

Thermally induced phase transformation of Mn-exchange LTA and FAU zeolites are followed in the range from room temperature to 1300 °C. Both frameworks collapse into amorphous intermediate products after heating between 600 and 650 °C. Prolonged heating of the intermediate product over 1100°C results directly in formation of a disorder Mn anorthite LTA [$a = 8.1095(4)$ Å, $b = 12.824(4)$ Å, $c = 7.0674(4)$ Å, $\beta = 115.89(3)$] and Mn anorthite FAU [$a = 8.0498(4)$ Å, $b = 12.758(4)$ Å, $c = 7.0356(4)$ Å, $\beta = 116.13(3)$] phase. The phase conversions in the temperature range investigated were followed by thermal (DTA, TGA, and DSC) and FTIR analyses. The crystal structures of both anorthite phases are refined by Rietveld method against X- ray powder diffraction data (**Figure 1**).

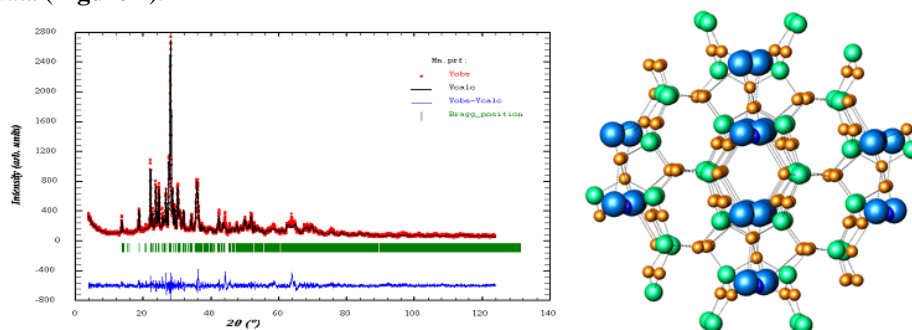


Figure 1. Rietveld refinement plot and structure of Mn-anorthite.

[1] E. Eberhard, *Fortschr. Mineral*, **40** (1962) 52.

[2] K. Matsui, T. Kimata., *European Journal of Mineralogy*, **9** (1997), 333-344.

KRISTALNE STRUKTURE DVA NOVA DERIVATA ŽUČNIH KISELINA

O. R. Klisurić^a, S. Bjedov^b, D. Škorić^b, I. Kuzminac^b, A. Oklješa^b, J. Čanadi^b, M. Sakač^b

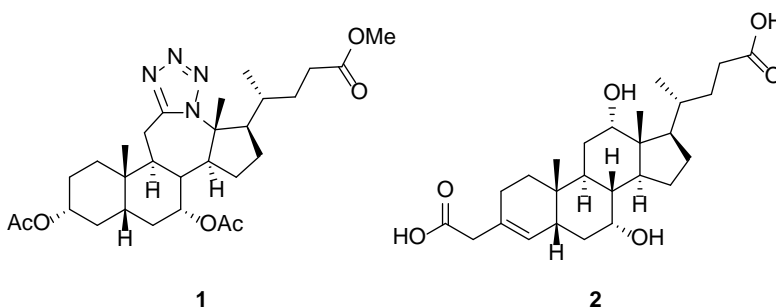
^a Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Srbija; ^b Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Srbija

e-mail: ivana.kuzminac@dh.uns.ac.rs

Žučne kiseline su steroidni molekuli sa važnim fiziološkim ulogama u koje spadaju emulgovnje i solubilizacija dijetalnih lipida i uloga kao signalnih molekula. Raznovrsne fiziološke uloge dovele su do povećanja interesovanja za sintetske modifikacije ovih molekula u cilju dobijanja potencijalnih medikamenata. Određivanje strukture molekula žučnih kiselina često predstavlja problem zbog značajnog preklapanja signala u NMR spektrima, takođe ova jedinjenja teško daju kristale kvaliteta koji bi omogućio uspešnu rendgensku strukturnu analizu. U ovom saopštenju predstavljamo uspešno rešenu strukturu jedinjenja **1** i **2** (slika 1) koja su dobijena višefaznom sintezom polazeći od holne kiseline.

Kristalografski podaci za jedinjenje **1**: C₂₉H₄₄N₄O₆, ortorombični kristalografski sistem, prostorna grupa P2₁2₁2₁, a = 9,0862(6), b = 15,8629(12), c = 20,3912(10) Å, V = 2870,8(2) Å³, Z = 4, μ = 0,09 mm⁻¹. Konačna vrednost R_f faktora je 5,8 % za 5044 nezavisnih refleksija i 358 parametara.

Kristalografski podaci za jedinjenje **2**: C₂₆H₄₀O₆, triklinički kristalografski sistem, prostorna grupa P1, a = 11,4762(8), b = 11,6249(8), c = 11,7828(11) Å, α = 74,566(7), β = 61,954(8), γ = 75,824(6)°, V = 1324,0(2) Å³, Z = 2, μ = 0,08 mm⁻¹. Konačna vrednost R_f faktora je 6,7% za 8711 nezavisnih refleksija i 671 parametara.



Slika 1. Molekulska struktura jedinjenja metil 12a-aza-3α,7α-diacetoksi-12a-homo-tetrazolo[5',1':12,12a]-5β-holan-24-oat (**1**) i 7α,12α-dihidroksi-3-(karboksimetilen)-5β-hol-3en-24-ska kiselina (**2**)

CRYSTAL STRUCTURES OF TWO NEW BILE ACID DERIVATIVES

O. R. Klisurić^a, S. Bjedov^b, D. Škorić^b, I. Kuzminac^b, A. Oklješa^b, J. Čanadi^b, M. Sakač^b

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Serbia; ^b Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Serbia;

e-mail: ivana.kuzminac@dh.uns.ac.rs

Bile acids are steroid molecules with an important physiological role emulgation and solubilization of dietary lipids and roles as signaling molecules. Diverse physiologic functions have led to increased interest in synthetic modifications of these molecules in order to obtain the potential medicaments. Structure determination of bile acids is often a problem due to a significant overlap of signals in NMR spectra, also these compounds hardly give a crystal with suitable quality that would allow successful X-ray structure analysis. In this publication we report successfully determined structure of compounds **1** and **2** (**Figure 1**) obtained by multi-stage synthesis, starting from cholic acid.

Crystallographic data for compound **1**: C₂₉H₄₄N₄O₆, orthorhombic system, space group *P*2₁2₁2₁, with the unit cell parameters, *a* = 9.0862(6), *b* = 15.8629(12), *c* = 20.3912(10) Å, *V* = 2870.8(2) Å³, *Z* = 4, μ = 0.09 mm⁻¹. The final *R*_f factor is 5.8 % for 5044 independent reflections and 358 parameters.

Crystallographic data for compound **2**: C₂₆H₄₀O₆, triclinic system, space group *P*1, with the unit cell parameters, *a* = 11.4762(8), *b* = 11.6249(8), *c* = 11.7828(11) Å, α = 74.566(7), β = 61.954(8), γ = 75.824(6)°, *V* = 1324.0(2) Å³, *Z* = 2, μ = 0.08 mm⁻¹. The final *R* factor is 6.7% for 8711 independent reflections and 671 parameters.

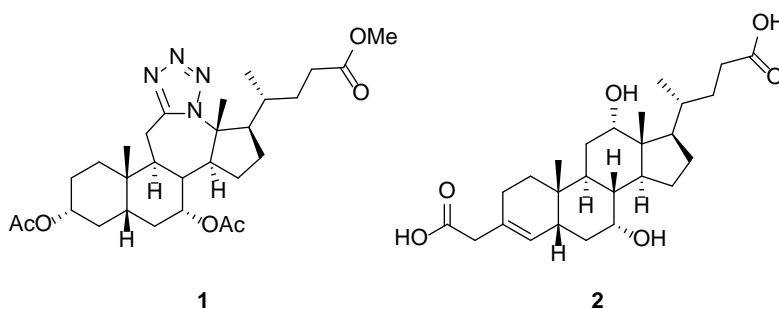


Figure 1. Molecular structure of methyl 12a-aza-3 α ,7 α -diacetoxy-12a-homotetrazolo[5',1':12,12a]-5 β -cholan-24-oate (**1**) and 7 α ,12 α -dihydroxy-3-(carboxymethylen)-5 β -chol-3-en-24-oic acid (**2**)

RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA DVA DERIVATA ANDROSTANA

O. R. Klisurić^a, I. Kuzminac^b, A. Oklješa^b, D. Škorić^b, S. Bjedov^b, M. Sakač^b

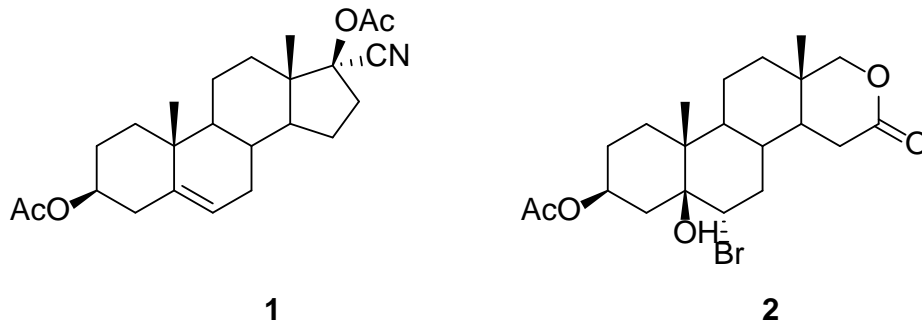
^a Departman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Srbija; ^b Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Srbija

e-mail: ivana.kuzminac@dh.uns.ac.rs

Steroidna jedinjenja sa cijano grupom ili atomima halogena u svojoj strukturi su poznati biološki aktivni agensi. Imajući ovo u vidu, polazeći od dehidroepiandrosterona sintetisano je jedinjenje **1** (slika 1) u dve sintetske faze, kao i jedinjenje **2** (slika 1) u pet sintetskih faza. Stereochemija na C-17 atomu kod jedinjenja **1** i C-5 i C-6 atomu kod jedinjenja **2** utvrđena je rendgenskom strukturnom analizom.

Kristalografski podaci za jedinjenje **1**: C₂₄H₃₃NO₄, ortorombični kristalografski sistem, prostorna grupa P2₁2₁2₁, a = 6,5507(2), b = 10,4253(4), c = 32,4395(10) Å, V = 2215,39(13) Å³, Z = 4, μ = 0,64 mm⁻¹. Konačna vrednost R_I faktora je 4,7% za 4205 nezavisnih refleksija i 266 parametara.

Kristalografski podaci za jedinjenje **2**: C₂₁H₃₁BrO₅, ortorombični kristalografski sistem, prostorna grupa P2₁2₁2₁, a = 8,5809(2), b = 13,8675(6), c = 17,2854(3) Å, V = 2056,89(11) Å³, Z = 4, μ = 2,96 mm⁻¹. Konačna vrednost R_I faktora je 4,2% za 3973 nezavisnih refleksija i 255 parametara.



Slika 1. Molekulska struktura jedinjenja 3β,17β-diacetoksi-17α-cijanoandrost-5-en (**1**) i 3β-acetoksi-6α-brom-5β-hidroksi-17α-homo-17-oksaandrost-16-on (**2**)

X-RAY STRUCTURAL ANALYSIS OF TWO ANDROSTENE DERIVATIVES

O. R. Klisurić^a, I. Kuzminac^b, A. Oklješa^b, D. Škorić^b, S. Bjedov^b, M. Sakač^b

^a Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Serbia; ^b Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Serbia

e-mail: ivana.kuzminac@dh.uns.ac.rs

Steroidal compounds with cyano group or halogen atoms in their structure are known biologically active agents. Taking this into account, starting from dehydroepiandrosterone compound **1** (Figure 1) was synthesised in two synthetic steps, and compound **2** (Figure 1) in five synthetic steps. The stereochemistry at C-17 carbon of compound **1** and C-5 and C-6 atom in compound **2** was determined by X-ray diffraction analysis.

Crystallographic data for compound **1**: C₂₄H₃₃NO₄, orthorhombic system, space group *P*2₁2₁2₁, with the unit cell parameters, *a* = 6.5507(2), *b* = 10.4253(4), *c* = 32.4395(10) Å, *V* = 2215.39(13) Å³, *Z* = 4, μ = 0.64 mm⁻¹. The final *R*_f factor is 4.7% for 4205 independent reflections and 266 parameters.

Crystallographic data for compound **2**: C₂₁H₃₁BrO₅, orthorhombic system, space group *P*2₁2₁2₁, with the unit cell parameters, *a* = 8.5809(2), *b* = 13.8675(6), *c* = 17.2854(3) Å, *V* = 2056.89(11) Å³, *Z* = 4, μ = 2.96 mm⁻¹. The final *R*_f factor is 4.2% for 3973 independent reflections and 255 parameters.

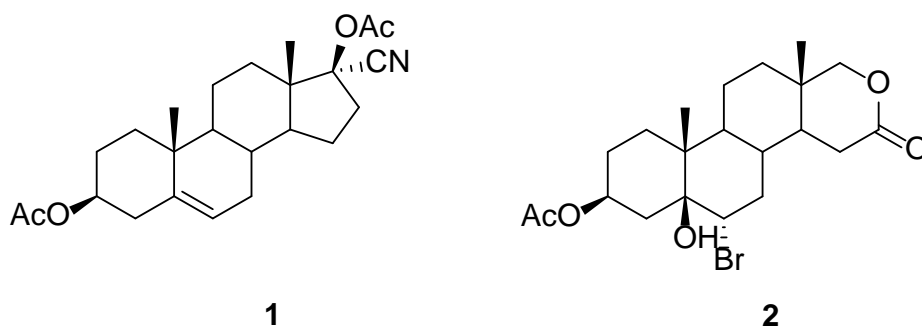


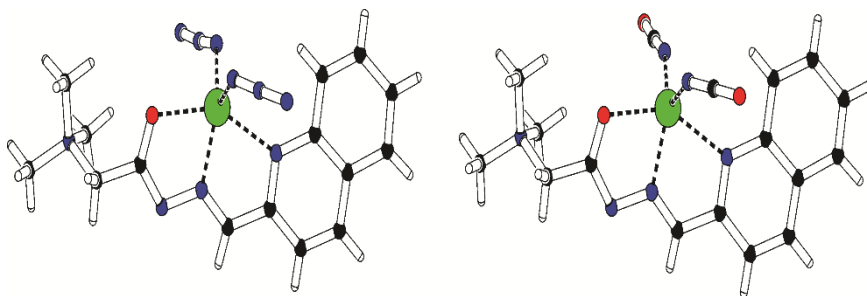
Figure 1. Molecular structure of 3β,17β-diacetoxy-17α-cyanoandrost-5-ene (**1**) and 3β-acetoxy-6α-bromo-5β-hydroxy-17α-homo-17-oxaandrost-16-one (**2**)

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА АЗИДО И ИЗОЦИЈАНАТО КОМПЛЕКСА $Zn(II)$ СА КОНДЕНЗАЦИОНИМ ПРОИЗВОДОМ 2-ХИНОЛИНКАРБОКСАЛДЕХИДА И ЖИРАРОВОГ Т РЕАГЕНСА

М. Миленковић^a, **А. Певец**^b, **Б. Чобелић**^a, **И. Турел**^b, **М. Романовић**^a, **К. Анђелковић**^a

^a Хемички факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^b Факултет за хемију и хемичку технологију, Универзитет у Љубљани, Вечна пот 113, 1000 Љубљана, Словенија
e-mail: mrm@chem.bg.ac.rs

У реакцији 2-хинолинкарбоксалдехида и Жираровог Т реагенса у етанолу добијен је лиганд **HLCI**. Реакцијом лиганда **HLCI** у метанолу са $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и NaN_3 у молском односу 1 : 1 : 2 добијен је комплекс **1**, док реакција са $Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$ и $NaOCN$ у молском односу 1 : 1 : 4 доводи до формирања комплекса **2**. У оба комплекса хидразонски лиганд се координује у депротонованом, формално неутралном, цвитер-јонском облику. У комплексима **1** и **2** координационо окружење око $Zn(II)$ чине тридентатно NNO координован хидразонски лиганд и два N-координована псеудохалогенида. Кристалографски подаци за **1**: $C_{15}H_{18}N_{10}OZn$, $M_r = 419,76$, величина кристала $0,20 \times 0,10 \times 0,05$ mm, моноклинични кристални систем, просторна група $P2_1/c$, $a = 7,9427(2)$, $b = 22,0751(9)$, $c = 10,7922(4)$ Å; $\beta = 98,681(2)^\circ$, $V = 1870,58(11)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1,491$ g cm⁻³, $R_{int} = 0,0194$, $R[I > 2\sigma(I)] = 0,0549$ и $wR_2 = 0,1753$ (сви подаци), $S = 1,030$. Кристалографски подаци за **2**: $C_{17}H_{18}N_6O_3Zn$, $M_r = 419,79$, величина кристала $0,10 \times 0,10 \times 0,05$ mm, моноклинични кристални систем, просторна група $P2_1/c$, $a = 8,2977(2)$, $b = 21,6627(4)$, $c = 10,8121(3)$ Å; $\beta = 99,1360(10)^\circ$, $V = 1918,83(8)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1,453$ g cm⁻³, $R_{int} = 0,0332$, $R[I > 2\sigma(I)] = 0,0434$ и $wR_2 = 0,1090$ (сви подаци), $S = 1,017$.



Слика 1. Структура комплекса **1** и **2**

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZIDO AND ISOCYANATO Zn(II) COMPLEXES WITH THE CONDENSATION PRODUCT OF 2-QUINOLINECARBOXALDEHYDE AND GIRARD'S T REAGENT

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

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

The ligand **HLCl** was synthesized in the reaction of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent in ethanol and used for the synthesis of complexes **1** and **2**. Complex **1** was obtained in the reaction of **HLCl** with $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaN_3 in molar ratio 1 : 1 : 2 in methanol. Reaction of **HLCl** with $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NaOCN in molar ratio 1 : 1 : 4 in methanol results in formation of complex **2**. In both of the complexes hydrazone ligand is coordinated in deprotonated formally neutral zwitter-ionic form. In complexes **1** and **2** Zn(II) is pentacoordinated with quinoline nitrogen, azomethine nitrogen and carbonyl oxygen atoms from hydrazone ligands and two N-coordinated monodentate pseudohalide ligands. Crystal data of **1**: $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_{10}\text{OZn}$, $M_r = 419.76$, crystal size $0.20 \times 0.10 \times 0.05$ mm, monoclinic crystal system, space group $P2_1/c$, $a = 7.9427(2)$, $b = 22.0751(9)$, $c = 10.7922(4)$ Å; $\beta = 98.681(2)^\circ$, $V = 1870.58(11)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.491$ g cm⁻³, $R_{\text{int}} = 0.0194$, $R[I > 2\sigma(I)] = 0.0549$ and $wR_2 = 0.1753$ (all data), $S = 1.030$. Crystal data of **2**: $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_3\text{Zn}$, $M_r = 419.79$, crystal size $0.10 \times 0.10 \times 0.05$ mm, monoclinic crystal system, space group $P2_1/c$, $a = 8.2977(2)$, $b = 21.6627(4)$, $c = 10.8121(3)$ Å; $\beta = 99.1360(10)^\circ$, $V = 1918.83(8)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.453$ g cm⁻³, $R_{\text{int}} = 0.0332$, $R[I > 2\sigma(I)] = 0.0434$ and $wR_2 = 0.1090$ (all data), $S = 1.017$.

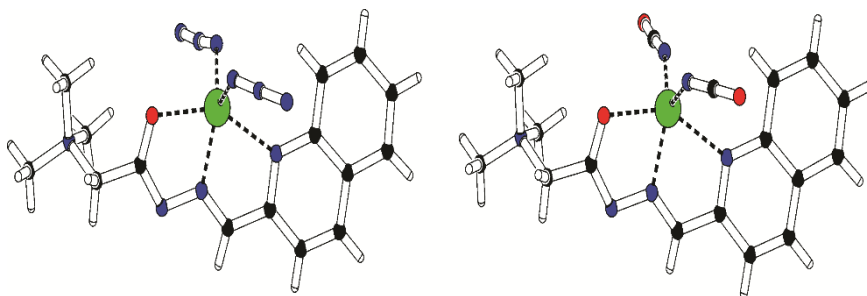


Figure 1. Structures of complexes **1** and **2**

КРИСТАЛОГРАФСКО ПРОУЧАВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ ФОСФИНА И БОРАНА

М. Р. Миловановић^{a,b}, **Ј. М. Андрић**^c, **С. Д. Зарић**^{a,d}

^a Хемички факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^b LCSOM, Institut de Chimie de Strasbourg (UMR 7177), Université de Strasbourg, Strasbourg, France; ^c Иновациони центар, Хемички факултет, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^d Department of Chemistry, Texas A & M University at Qatar, Doha, Qatar

e-mail: milan.milovanovic@etu.unistra.fr

Познато је да већина фосфино-боранских Луисових кисело-базних парова међусобно гради класичну ковалентну везу [1-4]. Међутим, откриће „фрустрираних“ Луисових кисело-базних парова, међу којима су највише изучавани системи трис(пентафлуорофенил)борана са различитим фосфинима, указало је на велики утицај нековалентних интеракција у овим системима и отворило је ново поље истраживања у хемији [5-6].

У овом истраживању проучаване су интеракције између фосфина и борана на основу анализе кристалних структура архивираних у Кембричкој бази структурних података (CSD).

Анализом геометријских параметара добијених из кристалних структура, утврђено је да је код већине кристалних структура (68%) атом бора окружен са три атома водоника. Код ових система растојања између атома фосфора и бора су краћа у односу на системе где је атом бора окружен супституентима који нису атоми водоника. Услед тога, у овим кристалним структурама се граде ковалентне везе између атома фосфора и бора.

Када супституенти на атому бора нису атоми водоника, уочено је постојање знатно већих офсет вредности и већи опсег вредности нормалног растојања атома фосфора од центроида молекула борана. Велики број нађених структура садржи прелазне метале.

Резултати овог истраживања могу допринети бољем разумевању природе интеракција између фосфора и бора у Луисовим кисело-базним паровима.

[1] E. Gamble, P. Gilmont, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 717–721.

[2] R. Rudolph, R. Parry, C. Farran, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 723–726.

[3] A. Cowley, M. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6815–6821.

[4] R. Foester, K. Cohn, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2590–2593.

[5] G. Welch, L. Cabrera, P. Chase, E. Hollink, J. Masuda, P. Wei, D. Stephan, *Dalton Trans.* **31** (2007) 3407–3414.

[6] P. Spies, R. Frçhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **14** (2008) 333–343.

CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATION OF INTERACTIONS BETWEEN PHOSPHINES AND BORANES

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

^a Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; ^b LCSOM, Institut de Chimie de Strasbourg (UMR 7177), Université de Strasbourg, Strasbourg, France; ^c Innovation center, Department of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; ^d Department of Chemistry, Texas A & M University at Qatar, Doha, Qatar

e-mail: milan.milovanovic@etu.unistra.fr

It has been known that most of phosphino-borane Lewis acid-base pairs among themselves make a classical covalent bond [1-4], however, the discovery of “frustrated” Lewis acid - base pairs, among which tris(pentafluorophenyl)borane with a variety of phosphines are the most studied, showed a great influence on the non-covalent interactions in these systems, and opened a new field of research in chemistry [5,6].

Here we studied the interactions between phosphines and boranes based on the analysis of crystal structures archived in the Cambridge Structural Database (CSD).

By analyzing the geometrical parameters, obtained from the crystal structures, it was found that most of the crystal structures (68%) contain a boron atom surrounded by three hydrogen atoms. In these systems, P-B distance is shorter compared to systems where the boron atom is surrounded by substituents that are not hydrogen atoms. As a consequence of the shorter P-B distances in these crystal structures, a covalent bond is formed between phosphorus and boron atoms.

When the substituents on the boron atom are not hydrogen atoms, the existence of significantly larger offset values and a wider range of the normal distance between the phosphorus atom and a centroid of the borane molecule was observed. A large number of the structures that contain some of the transition metals were found.

The results of this research can contribute to better understanding of the nature of the interaction between phosphorus and boron atoms in Lewis acid-base pairs.

[1] E. Gamble, P. Gilmore, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 717–721.

[2] R. Rudolph, R. Parry, C. Farran, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 723–726.

[3] A. Cowley, M. Damasco, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 6815–6821.

[4] R. Foester, K. Cohn, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 2590–2593.

[5] G. Welch, L. Cabrera, P. Chase, E. Hollink, J. Masuda, P. Wei, D. Stephan, *Dalton Trans.* **31** (2007) 3407–3414.

[6] P. Spies, R. Fręchlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **14** (2008) 333–343.

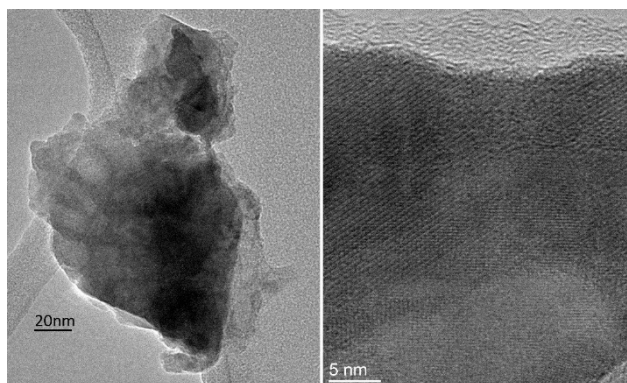
КРИСТАЛИЗАЦИЈА Fe_2O_3 И $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ У $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ КОМПОЗИТНОМ СИСТЕМУ

М. М. Милић^а, В.Н. Николић^а, Н. Ђ. Лазаров^а, С. Јовановић^б

^а Лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду, Србија; ^б Лабораторија за физику, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду, Србија
e-mail: lazarov@vinca.rs

Проучавање уградње различитих оксида метала у SiO_2 матрицу предмет је интензивних научних истраживања због потенцијалне технолошке и медицинске примене тако добијених композитних материјала. У овом раду $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ композитни систем припремљен је применом сол-гел методе хемијске синтезе, полазећи од нитратних соли као прекурсора гадолинијума и гвожђа, док је као прекурсор силицијума коришћен тетраетилортосиликат (ТЕОС). Добијени узорак подељен је на више делова који су потом жарени на различитим температурама (400, 700, 800 и 1030°C) и карактерисани различитим експерименталним методама које укључују XRPD (рендгенску дифракциону анализу праха) FTIR (инфрацрвена спектроскопија Фуријеовом трансформацијом), VSM (магнетометрија на вибрирајућем узорку), ТЕМ (трансмисиона електронска микроскопија).

XRPD дифракциони спектри добијених узорака указују на формирање кристалне фазе гвожђе оксида - хематита на температури жарења од 400°C, док се у узорку жареном на 1030°C може уочити и појава кристалне триклиничне структуре гадолинијум дисиликата $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ Б типа, са групом симетрије $P1$. Ни у једном од жарених узорака није уочена појава кристалних форми других полиморфа гадолинијум дисиликата и гвожђе оксида. ТЕМ слике узорка жареног на 1030°C указују на формирање великих агломерисаних честица различитих величина у опсегу од неколико нанометара до неколико десетина нанометара, док HRTEM слике показују добру кристаличност узорка. Магнетна мерења на истом узорку показују слабо феромагнетно понашање на собној температури.



ТЕМ и HRTEM (ТЕМ високе резолуције) слике $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ узорка жареног на 1030°C. На HRTEM слици уочавају се добро дефинисане кристалне равни

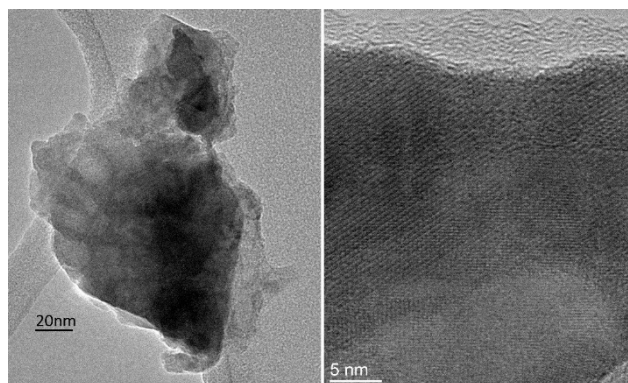
CRYSTALLIZATION OF Fe_2O_3 AND $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ IN $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ COMPOSITE SYSTEM

M. M. Milić^a, V. N. Nikolić^a, N. Đ. Lazarov^a, S. Jovanović^b

^a Laboratory for theoretical physics and condensed matter physics, Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Serbia; ^b Laboratory of physics, Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Serbia
e-mail: lazarov@vinca.rs

Study on incorporation of different metal oxides in SiO_2 matrix has been a subject of intense scientific research due to many potential technological and medical applications of so obtained composite systems. In the present work $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ composite material has been prepared by wet chemical sol-gel method starting from nitrate salts as gadolinium and iron precursors while tetraethylorthosilicate (TEOS) was used as Si precursor. Precursor sample was divided into portions and calcined at different temperatures (400, 700, 800 and 1030°C), and so obtained samples were characterized by various experimental techniques including XRPD (X-ray powder diffraction), FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy), VSM (vibrating sample magnetometry) and TEM (transmission electron microscope).

XRPD diffraction spectra showed formation of crystalline hematite iron oxide phase at 400°C, while at 1030°C crystallization of gadolinium disilicate $\text{Gd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in triclinic B-type structure with P1 symmetry group was observed. No other polymorphs of gadolinium disilicate or iron oxide were detected. TEM images of sample calcined at 1030°C showed large agglomerated particles of different sizes ranging from several nanometers up to several tens of nanometers, while the HRTEM images showed well developed crystallinity. Magnetization measurements of the same sample, performed at room temperature, demonstrated weak ferromagnetic behavior.



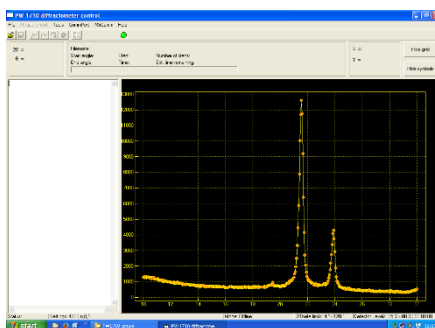
TEM and HRTEM (high resolution TEM) image of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ sample calcined at 1030°C. HRTEM image shows well developed lattice fringes

СОФТВЕР ЗА ПРИКУПЉАЊЕ ПОДАТАКА И УПРАВЉАЊЕ ГОНИОМЕТАРСКОМ ЈЕДИНИЦОМ PHILIPS PW1710

С. Ракић, В. Јокић, Ж. Цвејић

ПМФ, Департман за физику Нови Сад, Трг Доситеја Обрадовића 4
e-mail: srdjan.rakic@df.uns.ac.rs

Гониометарски систем за прах са гониометром PW1820 и контролером PW1710 је поуздан, робустан и издржљив уређај, а произвођач, фирма Philips је предвидела могућност управљања како директно преко тастатуре на контролеру, тако и даљински, помоћу рачунара. Рачунарска комуникација се остварује преко серијског порта задавањем одговарајућих команди које контролер гониометра препознаје. Проблем је што су у време производње овог уређаја (крај 80-тих и почетак 90-тих) на располагању били оперативни системи (ОС) нпр. UNIX, VAX-VMS, DOS, итд., а како су ти системи током времена потиснути, углавном Windows-ом и Linux-ом, наметнула се потреба да се напише софтвер који ће радити под тим новијим ОС. Кориснички интерфејс (слика 1) треба да буде јасан, прегледан, да кориснику омогући потпуну контролу уређаја и прикупљања мерених података као и приказ тих података у реалном времену. По узору на кориснички интерфејс програма које испоручују произвођачи уређаја, написан је софтвер у програмском језику Visual Basic 6.0. Софтвер је базиран на претходно написаном за гониометарски систем Seifert MZ-IV, а комуникациони модул се заснива на програму Vbterm који је доступан на нету и слободан за коришћење. Програм подржава степ и континуални начин мерења, „возање“ гониометра, графички приказ резултата и још неке додатне функције. Одабир операција је реализован преко падајућих менија, а задавање одговарајућих параметара мерења преко прозора. Програм је тестиран на уређају у Новом Саду, а у току је тестирање програма и на РГФ у Београду у циљу уклањања евентуалних грешака. Такође, у новијим верзијама програма се предвиђа управљање модулом за промену узорака PW1775 Sample Changer, и модулом за ротацију узорка PW1774/00 Sample Spinner.



Слика 1. Изглед корисничког интерфејса

- [1] Seifert MZ-IV Control and Data acquisition
- [2] VBTerm - program for the MScmm communications ActiveX control. Copyright 1994, Crescent Software, Inc. by Don Malin and Carl Franklin.
- [3] Diffraction Control Unit PW1710/00 Operation Manual, 4th Edition

SOFTWARE FOR DATA ACQUISITION AND CONTROL OF GONIOMETER UNIT PW1710

S. Rakić, V. Jokić, Ž. Cvejić

Faculty of sciences, Department of physics Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4
e-mail: srdjan.rakic@df.uns.ac.rs

Goniometer system for powder samples with goniometer PW1820 and PW1710 controller is a reliable, robust and durable device, and company Philips, the manufacturer, has provided the ability to manage directly via the keyboard on the controller, or using a computer as a remote device. Computer communication is made via the serial port by using a set of commands which the controller of the goniometer recognizes. The problem occurs because different operating systems were available at the time of production of the device (the end of the 80s and beginning of the '90s), for example UNIX, VAX-VMS, DOS, etc., and since the use of these systems was suppressed over time, mainly by Windows and Linux, it became necessary to write software that would work under these operating systems. The user interface (**Figure 1**) needs to be clear, intuitive to the user, provide complete control of devices, acquisition and recording of the measured data, and display them in real time. Following the example of user interface programs written by device manufacturers, new software was written using the programming language Visual Basic 6.0. The software is based on the previously written software for goniometer system Seifert MZ-IV, a communication module is based on the program Vbterm which is available on the net and free to use. The program supports step and continuous measurement mode, goniometer driving, a graphical representation of results and some additional features. Selection of operations is carried out through the pull-down menu, and assigning the appropriate measurement parameters using the windows. The program was tested on the device in Novi Sad, and another testing is currently in progress on RGF in Belgrade in order to eliminate possible errors. Also, newer versions of the program will include features for additional modules to change the patterns PW1775 Sample Changer, and for sample rotation PW1774/00 Sample Spinner.

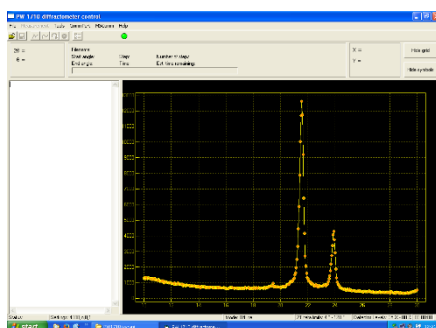


Figure 1. User interface view

- [1] Seifert MZ-IV Control and Data acquisition
- [2] VBTerm - program for the MSComm communications ActiveX control. Copyright 1994, Crescent Software, Inc. by Don Malin and Carl Franklin.
- [3] Diffraction Control Unit PW1710/00 Operation Manual, 4th Edition

KRISTALNA STRUKTURA $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{H}_2\text{L}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L = 2-ACETILPIRIDIN AMINOGLVANIDIN)

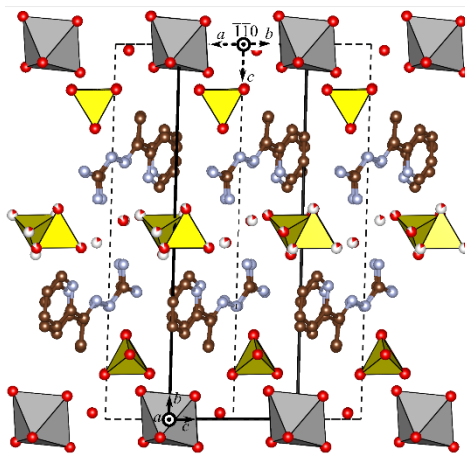
M. V. Rodić, M. M. Radanović, Lj. S. Vojinović-Ješić, V. M. Leovac

*Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3,
21000 Novi Sad, Srbija
e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs*

U nastavku izučavanja koordinacione hemije 2-acetilpiridin-aminogvanidina (L) [1] ispitivana je mogućnost sinteze kompleksa Zn(II) sa ovom šifovom bazom kao potencijalnim N3 tridentatnim ligandom. U reakciji vodenih rastvora ZnSO_4 i hloridne soli liganda u molskom odnosu 1:1 dobijeni su štapičasti monokristali jedinjenja sastava $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{L})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Struktura jedinjenja je rešena u prostornoj grupi $P\bar{1}$ sa parametrima jedinične ćelije $a = 7,2609(4)$, $b = 12,1521(4)$, $c = 20,7448(11)$ Å, $\alpha = 104,346(4)$, $\beta = 94,450(4)$, $\gamma = 102,566(3)^\circ$ (ćelija I, slika 1 – isprekidana linija). Asimetrična jedinica sadrži kompleksni katjon $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, dva nezavisna organska katjona $[\text{H}_2\text{L}]^{2+}$, dva nezavisna sulfat-jona, kao i dva molekula kristalne vode. Pored toga, u asimetričnoj jedinici se nalaze dodatni sulfat-jon i molekul kristalne vode, koji su u paru neuređeni oko nekristalografskog centra simetrije. Utačnjavanje neuređenosti sulfat-jona zahtevalo je primenu veoma strogih ograničenja za međuatomska rastojanja i anizotropne parametre pomeranja. Geometrijska analiza pomoću programa PLATON ukazuje da se struktura može opisati u dvostruko manjoj jediničnoj ćeliji (ćelija II, slika 1 – puna linija), takođe u prostornoj grupi $P\bar{1}$ (transformaciona matrica $[-\frac{1}{2} \ -\frac{1}{2} \ 0 \ / \ -1 \ 0 \ 0 \ / \ -\frac{1}{2} \ -\frac{1}{2} \ -1]$). Međutim, model II ne objašnjava pojavu svih refleksija opaženih u difrakcionoj slici, jer se javljaju i relativno slabe refleksije koje se mogu opisati Milerovim indeksima $\frac{h}{2}k\frac{l}{2}$, h i $k = 2n+1$. Za njih je karakteristična i pojava difuznog rasejanja u pravcu ose c^* (slika 2). Zbog toga model I bolje opisuje strukturu, iako su parametri utičnjavanja bolji kada se koristi model II.

Parametri utičnjavanja: Model I: $R1 = 0,041$ za 5642 refleksija sa $F_o > 4\sigma(F_o)$, $wR2 = 0,173$ i $S = 0,714$ za svih 7660 refleksija; 537 parametara, 94 ograničenja. Model II: $R1 = 0,028$ za 3473 refleksija sa $F_o > 4\sigma(F_o)$; $wR2 = 0,071$, $S = 1,097$ za svih 3818 refleksija; 353 parametra, 105 ograničenja.



Slika 1. Kristalna struktura $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{H}_2\text{L}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

[1] Lj. S. Vojinović-Ješić, M. M. Radanović, M. V. Rodić, V. Živković-Radovanović, Lj. S. Jovanović, V. M. Leovac, *Polyhedron* **117** (2016) 526–534.

CRYSTAL STRUCTURE OF $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{H}_2\text{L}]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (L = 2-ACETILPYRIDINE AMINOGUANIDINE)

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

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

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

As a continuation of our studies in the field of coordination chemistry of 2-acetylpyridine-aminoguanidine (L) [1], the aim of recent research was to synthesize and examine Zn(II) complexes with this Schiff base as an $N3$ tridentate. The reaction of water solutions of ZnSO_4 and dichloride ligand salt in molar ratio 1:1, resulted in formation of rod-like single crystals, *i.e.* $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{H}_2\text{L})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

The structure was solved in $P\bar{1}$ with unit cell parameters: $a = 7.2609(4)$, $b = 12.1521(4)$, $c = 20.7448(11)$ Å, $\alpha = 104.346(4)$, $\beta = 94.450(4)$, $\gamma = 102.566(3)^\circ$ (cell I, Fig. 1 – dashed line). The asymmetric unit consists of complex cation $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, two independent molecular cations $[\text{H}_2\text{L}]^{2+}$, two independent sulfate ions, as well as two lattice water molecules. Furthermore, it contains an additional sulfate ion and water molecule, which are as a pair disordered over a non-crystallographic inversion center. The refinement of disorder requires application of tight restraints on bond lengths and ADP parameters for one of the sulfate ions. Geometrical analysis of the structure using PLATON reveals an alternate unit cell also in $P\bar{1}$ (cell II, Fig 1 – solid line), half in size compared to cell I (transformation matrix is $[-\frac{1}{2} \ -\frac{1}{2} \ 0 \ / \ -1 \ 0 \ 0 \ / \ -\frac{1}{2} \ -\frac{1}{2} \ -1]$), in which the structure can be described. However, unit cell II does not explain the presence of all measured reflections, as diffraction data contain additional weaker reflections described with Miller indices $\frac{h}{2}k\frac{l}{2}$, h and $k = 2n+1$. These reflections have prominent diffuse scattering contribution, which form streaks along c^* (Fig 2.). Thus, model I is preferred to model II, despite better refinement statistics of the latter.

Refinement details: Model I: $R1 = 0.041$ for 5642 reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$; $wR2 = 0.173$, $S = 0.714$, for all 7660 reflections; 537 parameters, 94 restraints. Model II: $R1 = 0.028$ for 3473 reflections with $F_o > 4\sigma(F_o)$; $wR2 = 0.071$, $S = 1.097$, for all 3818 reflections, 353 parameters, 105 restraints.

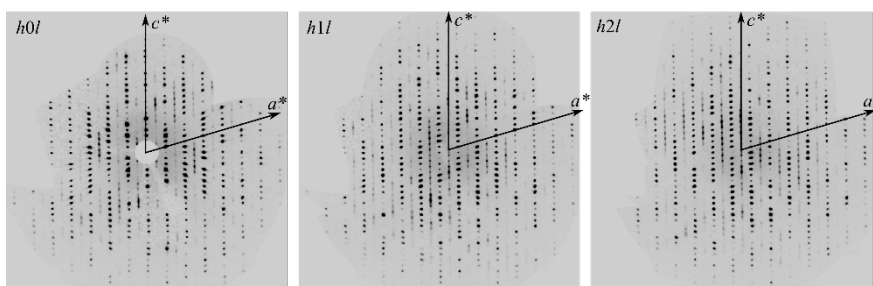


Figure 2. Reciprocal space cross-sections. Reciprocal axes correspond to the cell II.

[1] Lj. S. Vojinović-Ješić, M. M. Radanović, M. V. Rodić, V. Živković-Radovanović, Lj. S. Jovanović, V. M. Leovac, *Polyhedron* **117** (2016) 526–534.

PROBLEMI SA GENERATORIMA RENDGENSKOG ZRAČENJA

S. Đurić

Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija
e-mail: s.djuric@EUnet.rs

Osnovni alat svakog kristalografa je izvor rendgenskog zračenja, koji se prvenstveno sastoji od generatora rendgenskog snopa. Ovi generatori mogu da budu po konstrukciji veoma jednostavni i da budu sastavljeni od malog broja delova, ali ima i generatora koji su veoma komplikovani i skupi, pošto imaju visoku stabilizaciju rendgenskog snopa, snabdeveni su raznim osiguranjima i automatikom. Svi oni sadrže rendgensku cev koja se napaja visokim naponom iz sopstvenog generatora.

Većina laboratorija raspolaže generatorima starijeg tipa koji ponekad znaju da otkazu poslušnost. U ovom radu su prikazane najčešće greške koje mogu da se jave na generatorima [1]:

- 1) Generator je nemoguće uključiti.
- 2) Nema anodne struje (mA).
- 3) Miliampermetar pokazuje maksimum.
- 4) Nema visokog napona (kV).
- 5) Dolazi do povremenog samoisključivanja
- 6) Slab fluks rendgenskog zračenja ili ga nema.
- 7) Na difraktogramu se pojavljuju nepostojeće refleksije.
- 8) Parazitno zračenje.

[1] S. Đurić, Metode istraživanja u kristalografiji, SANU Beograd, Tehnički fakultet Čačak, (2002)

X-RAY GENERATOR PROBLEMS

S. Đurić

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

e-mail: s.djuric@EUnet.rs

The basic tool of instrumental crystallographer is an X-ray source. It contains primarily an X-ray beam generator. These generators can be very simple and cheap, but some of them may be very sophisticated and expensive because they have to achieve high stability of X-rays and are equipped with numerous automatic security switches. Moreover all of those generators have an X-ray tube supplied with high voltage from its own source. Most of the laboratories use relatively old devices, occasionally facing problems in X-ray source operation. This work will describe the most frequent problems with X-ray sources operation [1]:

- 1) It is not possible to energize the generator.
- 2) No anode current (mA).
- 3) mA meter shows maximum value.
- 4) No high voltage (kV).
- 5) Generator turns off occasionally.
- 6) Weak or not existant flux of the X-rays.
- 7) Appearance of nonexisting reflections.
- 8) "Parasitic" Rays.

[1] S. Đurić, Metode istraživanja u kristalografiji, SANU Beograd, Tehnički fakultet Čačak, (2002)

HIDROTERMALNA SINTEZA CINKOM I MAGNEZIJUMOM SUPSTITUISANIH NANOČESTICA MAGNETITA U MIKROTALASNOM POLJU

M. Ognjanović^a, I. Spasojević^a, B. Dojčinović^b, B. Antić^a

^a Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu, p. fah 522, M. Petrovića Alasa 12-14, 11001 Beograd, Srbija; ^b Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija.

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

Superparamagnetne nanočestice gvožđe oksida (SPION) su predmet intenzivnog naučnog istraživanja zbog njihove potencijalne primene u medicini (MRI, ciljana isporuka medikamenata i magnetna hipertermija), zaštiti životne sredine, katalizi, itd.

U ovom radu predstavljamo novu metodu sinteze supstituisanog magnetita (Fe_3O_4) i njenu optimizaciju u cilju dobijanja magnetnih nanočestica superiornih osobina za primene u magnetnoj hipertermiji. Parametri sinteze čiji se uticaj ispituje su: temperatura i vreme grejanja u mikrotalasnom polju, uticaj surfaktanata i hemijskog sastava na morfologiju, distribuciju čestica po veličini, vrednost saturacione magnetizacije i specifične apsorpcije. Serije Zn- i Mg-supstituisanih Fe_3O_4 nanočestica označenih kao $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ i $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ i $1,0$) su pripremljene dvostepenom procedurom, koprecipitacijom koja je praćena hidrotermalnim tretmanom u mikrotalasnom polju na $100\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju od 10 minuta. Reakcione smeše su bile podešene tačnim odmeravanjem odgovarajućih soli Zn, Mg i Fe, ekvivalentno molskom odnosu metala u ciljnom $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ i $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Mikrostrukturni parametri su dobijeni iz podataka difrakcije X-zraka na prahu (XRPD). Morfologija i veličina čestica je ispitana korišćenjem transmisione elektronske mikroskopije (TEM) i ImageJ softvera. Elektrosterana stabilizacija čestica je postignuta njihovim oblaganjem limunskom kiselinom (CA), oleinskom kiselinom (OA) i polietilen glikolom (PEG). Ispitane su mogućnosti primene sintetisanih nanočestica u magnetnoj hipertermiji merenjem specifične apsorpcije (SAR) i unutrašnjeg gubitka snage (ILP) analizom krivih grejanja.

Hemijski sastav uzoraka određen metodom induktivno spregnute plazme sa atomskom emisionom spektroskopijom (ICP-AES) je pokazao dobru ugradnju cinka i magnezijuma u Fe_3O_4 . Difrakcioni podaci ukazuju da svi uzorci kristališu u spinelnom tipu strukture. Analizom TEM podataka dobijeno je da su čestice sfernog oblika i veličine između 10 nm i 20 nm sa log-normalnom raspodelom. Merenjem specifične apsorpcije utvrđeno je da uzorci do $x = 0,2$ pokazuju najveću sposobnost grejanja. Dobijena je vrednost specifične apsorpcije u opsegu od $101,6\text{ W/g}$ do $635,3\text{ W/g}$ za uzorak $\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$ i od $125,6\text{ W/g}$ do $594,9\text{ W/g}$ za uzorak $\text{Mg}_{0,2}\text{Fe}_{2,8}\text{O}_4$ pri različitim frekvencijama i na jačini magnetnog polja od 200 G .

Rezultati strukturnih i magnetnih istraživanja, kao i kalorimetrijska merenja pokazuju da se korišćenjem dvostepene metode sinteze mogu uspešno pripremiti supstituisane nanočestice magnetita dobro definisanog oblika i relativno uske distribucije i da se ispitani ferrofluidi mogu potencijalno koristiti za primene u magnetnoj hipertermiji.

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF ZINC AND MAGNESIUM SUBSTITUTED MAGNETITE NANOPARTICLES IN A MICROWAVE FIELD

M. Ognjanović^a, I. Spasojević^a, B. Dojčinović^b, B. Antić^a

^a "Vinča" Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Belgrade, Serbia; ^b Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Studentski Trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia.
e-mail: miloso@vin.bg.ac.rs

Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) are in focus of scientific interest because of their potential application in medicine (MRI contrasting, targeted drug delivery and magnetic hyperthermia), environmental protection, catalysis, etc. In this paper, we present a novel method for synthesis of substituted magnetite (Fe_3O_4) and its optimization in order to obtain magnetic nanoparticles of superior properties for application primarily in magnetic hyperthermia. Synthesis parameters whose influence are examined are temperature and time of heating in a microwave field, the effect of surfactants and chemical composition on the morphology, particle size distribution, saturation magnetization and specific absorption. Zn- and Mg-substituted Fe_3O_4 nanoparticles represented as $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ and $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0) were prepared by a two-stage procedure, coprecipitation method followed by hydrothermal treatment in a microwave field at $100\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 minutes. The x values were conventionally determined, based on the assumption that the amount of Zn- and Mg- doped into Fe_3O_4 is directly related to the molar ratios of Zn, Mg and Fe atoms in appropriate pure powders used for the experiment. Microstructural parameters of the samples were analyzed by use of X-ray powder diffraction (XRPD). Particle size and their morphology were examined using transmission electron microscopy (TEM) and ImageJ software. Electrosteric stabilization was done by coating nanoparticles with citric acid (CA), oleic acid (OA) and polyethylene glycol (PEG). Finally, heating abilities were compared by calculating Specific Absorption Rate (SAR) and Intrinsic Loss Power (ILP) from analysis of heating curves.

The samples' chemical composition studied by means of inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) showed good embedding of doped ions into parent compound. Diffraction data showed spinel crystal structure with lack of amorphous phase. From TEM analysis it is clear that particles have well defined spherical shape with size between 10 and 20 nm and undergo log-normal size distribution. From SAR measurements, it was found that the samples up to $x = 0.2$ of substituted atoms have highest heating ability. The resulting value for specific absorption was in the range from 101.6 to 635.3 W/g for the sample $\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ and from 125.6 to 594.9 W/g for sample $\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ at various frequencies and strength of the magnetic field of 200 G.

Results of structural and magnetic studies, as well as of calorimetric measurements show that this two-step method of synthesis can be successfully used to prepare substituted nanoparticles of magnetite of well-defined shape, relatively narrow size distribution and that examined ferrofluids can be potentially used in hyperthermia therapy.

ЈАКЕ О-Н/М ВОДОНИЧНЕ ВЕЗЕ ИЗМЕЂУ ВОДЕ И КВАДРАТНО-ПЛАНАРНИХ КОМПЛЕКСА Ir И Rh

Д. Ж. Вељковић^a, Г. В. Јањић^b, М. Д. Милосављевић^a, С. Д. Зарић^{a,c}

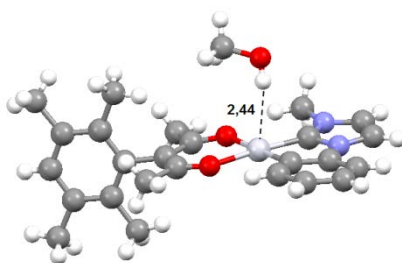
^a Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^b ИХТМ, Универзитет у Београду, Његошева 12, Београд, Србија; ^c Department of Chemistry, Texas A & M University at Qatar P.O. Box 23874 Doha, Qatar

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

Водонично везивање је интензивно проучавано у хемијским, биохемијским и биолошким системима [1,2]. Иако је познато да комплекси прелазних метала могу да формирају различите типове нековалентних интеракција, метали као акцептори нису укључени у дефиницију водоничне везе [3,4]. Међутим, постало је јасно да метали могу да играју значајне улоге у водоничном везивању.

У овом раду су помоћу *ab initio* прорачуна проучаване нековалентне О-Н/М интеракције између молекула воде и квадратно-планарних ацетилацетонатних комплекса са различитим лигандима (en, H₂O, CO, CN⁻ и OH⁻) и различитим атомима метала (Ir(I), Rh(I), Pt(II) и Pd(II)) [5].

Од проучаваних неутралних комплекса, [Pd(acac)(CN)(CO)] гради најслабије интеракције, -0,62 kcal/mol, док [Ir(acac)(en)] комплекс гради најјаче интеракције, -9,83 kcal/mol. Ова интеракција је јача од конвенционалне водоничне везе између два молекула воде (-4,84 kcal/mol). О-Н/М интеракције између молекула воде и квадратно-планарних ацетилацетонатних комплекса су идентификоване и у кристалним структурама.



Кристална структура NOXJER са О-Н/Pt интеракцијом

- [1] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 52–59.
 [2] D. Z. Vojislavljević, G. V. Janjić, D. B. Ninković, A. Kapor, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **15** (2013) 2099–2105.
 [3] Y. S. Tan, S. N. A. Halim, K. C. Molloy, A. L. Sudlow, A. Otero-de-la-Roza, E. R. T. Tiekink, *CrystEngComm*, **18** (2016) 1105–1117.
 [4] D. P. Malenov, D. B. Ninković, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **16** (2015) 761–768.
 [5] G. V. Janjić, M. D. Milosavljević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 8657–8660.

STRONG O-H/M HYDROGEN BONDS BETWEEN WATER AND SQUARE-PLANAR Ir AND Rh COMPLEXES

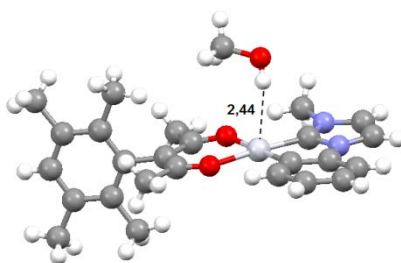
D. Ž. Veljković^a, G. V. Janjić^b, M. D. Milosavljević^b, S. D. Zarić^{a,c}

^a Department of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, P.O. Box 473, 11000 Belgrade, Serbia; ^c Department of Chemistry, Texas A & M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: vdusan@chem.bg.ac.rs

Hydrogen bonding in chemical, biochemical and biological systems has been investigated intensively [1,2]. Although it is known that metal complexes can form different types of non-covalent interactions, metals as acceptors were not included in the discussions on hydrogen bonding definition [3,4]. However, it has become increasingly evident that metals can play considerable roles in hydrogen bonding.

In this work, non-covalent O-H/M interactions between a water molecule and square-planar acetylacetonato complexes with different ligands (en, H₂O, CO, CN⁻ and OH⁻) and different metal atoms (Ir(I), Rh(I), Pt(II), and Pd(II)) were studied by high level *ab initio* calculations [5].

Among the studied neutral complexes, the [Pd(acac)(CN)(CO)] complex forms the weakest interaction, -0.62 kcal/mol, while the [Ir(acac)(en)] complex forms the strongest interaction, -9.83 kcal/mol. This interaction is stronger than the conventional hydrogen bond between two water molecules (-4.84 kcal/mol). O-H/M interactions between a water molecule and square-planar acetylacetonato complexes were also identified in crystal structures.



Crystal structure NOXJER with O-H/Pt interaction

- [1] G. R. Desiraju, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50** (2011) 52–59.
[2] D. Z. Vojislavljević, G. V. Janjić, D. B. Ninković, A. Kapor, S. D. Zarić, *CrystEngComm*, **15** (2013) 2099–2105.
[3] Y. S. Tan, S. N. A. Halim, K. C. Molloy, A. L. Sudlow, A. Otero-de-la-Roza, E. R. T. Tiekink, *CrystEngComm*, **18** (2016) 1105–1117.
[4] D. P. Malenov, D. B. Ninković, S. D. Zarić, *ChemPhysChem*, **16** (2015) 761–768.
[5] G. V. Janjić, M. D. Milosavljević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** (2017) 8657–8660.

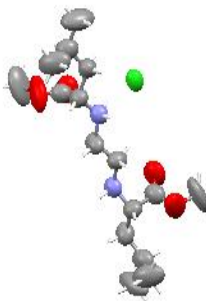
KRISTALNA STRUKTURA *O,O'*-DIMETIL ESTRA (*S,S*)-ETILENDIAMIN-*N,N'*-DI-2-(4-METIL)-PENTANSKE KISELINE HIDROHLORIDA

J. M. Mašković^a, **S. Garcia-Granda**^b, **L. Menéndez-Taboada**^b, **S. R. Trifunović**^c

^a Agronomski fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Cara Dušana 34, 32 000 Čačak, Republika Srbija; ^b Univerzitet u Oviedu, Hemijski fakultet, Španija; ^c Institut za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, Radoja Domanovića 12, 34 000 Kragujevac, Republika Srbija
e-mail: jelenav@kg.ac.rs

Sintetisan je bidentatni *N,N'* ligand prekursor [1], *O,O'*-dipentil estar (*S,S*)-etilendiamin-*N,N'*-di-2-(4-metil)-pentanske kiseline dihidrohlorida. Estar je prekrystalisan u toplom metanolu i nakon hlađenja i stajanjem nekoliko dana na sobnoj temperaturi dobijeni su kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu. Usled transesterifikacije nastao je novi *O,O'*-dimetil estar (*S,S*)-etilendiamin-*N,N'*-di-2-(4-metil)-pentanske kiseline hidrohlorida, čija je kristalna struktura predstavljena.

Kristalografski podaci: $C_{16}H_{33}ClO_4N_2$, $M_r = 352,90$, monoklinični kristalni sistem, prostorna grupa $C2$, $a = 31,6610(2)$, $b = 5,2270(3)$, $c = 10,0840(2)$ Å, $Z = 2$, $\beta = 92,662(2)$, $V = 1667,02(3)$ Å³, $\rho = 1,192$ g cm⁻³, $R_1 = 0,1370$ za 1194 refleksije sa $I > 4\sigma(I)$, $wR_2 = 0,2135$. Difrakcioni podaci sa monokristala prikupljeni su na sobnoj temperaturi na Oxford Diffraction Xcalibur Gemini S difraktometru opremljenim $CuK\alpha$ zračenjem ($\lambda = 1,54184$ Å).



[1] J. M. Vujić, M. Cvijović, G. N. Kaluđerović, M. Milovanović, B. B. Zmejkovski, V. Volarević, N. Arsenijević, T. J. Sabo, S. R. Trifunović, *Eur. J. Med. Chem.* **45** (2010) 3601–3606.

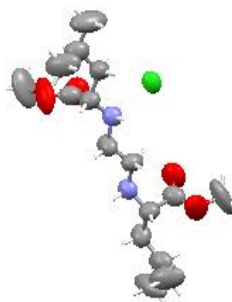
CRYSTAL STRUCTURE OF *O,O'*-DIMETHYL ESTER OF (*S,S*)-ETHYLENEDIAMINE-*N,N'*-DI-2-(4-METHYL)-PENTANOIC ACID HYDROCHLORIDE

J. M. Mašković^a, S. Garcia-Granda^b, L. Menéndez-Taboada^b, S. R. Trifunović^c

^a Faculty of Agronomy, University of Kragujevac, Cara Dušana 34, 32 000 Čačak, Serbia; ^b University of Oviedo, Faculty of Chemistry, Spain; ^c Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34 000 Kragujevac, Serbia
e-mail: jelenav@kg.ac.rs

Bidentate *N,N'*-ligand precursor, *O,O'*-dipentyl ester of (*S,S*)-ethylenediamine-*N,N'*-di-2-(4-methyl)-pentanoic acid dihydrochloride was prepared [1]. The ester was recrystallized from the warm methanol and after cooling and standing for several days at room temperature, single crystals suitable for X-ray measurements were obtained. Crystal structure after transesterification of new *O,O'*-dimethyl ester of (*S,S*)-ethylenediamine-*N,N'*-di-2-(4-methyl)-pentanoic acid hydrochloride is given herein.

Crystallographic data: C₁₆H₃₃ClO₄N₂, *M_r* = 352.90, monoclinic crystal system, space group *C*2, *a* = 31.6610(2), *b* = 5.2270(3), *c* = 10.0840(2) Å, *Z* = 2, *β* = 92.662(2) °, *V* = 1667.02(3) Å³, *ρ* = 1.192 g cm⁻³, *R*₁ = 0.1370 for 1194 observed reflections with *I* > 4σ(*I*), w*R*₂ = 0.2135. The diffraction data from a selected single crystal were collected at room temperature on Oxford Diffraction Xcalibur Gemini S diffractometer equipped with CuKα radiation (λ = 1.54184 Å).



[1] J. M. Vujić, M. Cvijović, G. N. Kaluđerović, M. Milovanović, B. B. Zmejkovski, V. Volarević, N. Arsenijević, T. J. Sabo, S. R. Trifunović, *Eur. J. Med. Chem.* **45** (2010) 3601–3606.

Покровитељи — Sponsored by



Покрајински секретаријат за
високо образовање и
научноистраживачку делатност
АР Vojvodine

The Provincial Secretariat for
Higher Education and
Scientific Research of
AP Vojvodina



Министарство просвете, науке и
технолошког развоја
Републике Србије

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



ROFA – RIGAKU златни спонзори

ROFA – RIGAKU Golden sponsors