

**СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

**XXV КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

Изводи радова

**25th CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

Abstracts

Бајина Башта – Вајина Вашта
2018.

XXV KONFERENCIJA SRPSKOG KRISTALOGRAFSKOG DRUŠTVA
Изводи радова

25th CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts

Издавач - Publisher:

– Српско кристалографско друштво
Ђушина 7, 11000 Београд, Србија, тел./факс 2635-217
– Serbian Crystallographic Society
Ђушина 7, 11 000 Belgrade, Serbia, phone/fax: +381 11 2635 217

За издавача – For the publisher:

Слађана Новаковић – Slađana Novaković

Уредник – Editor:

Зоран Томић – Zoran Tomić

Технички уредник – Technical editor:

Зоран Томић – Zoran Tomić
Слађана Новаковић – Slađana Novaković

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

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

© Српско кристалографско друштво – Serbian Crystallographic Society
ISBN 978-86-912959-4-3
ISSN 0354-5741

Штампа – Printing:

COPY CENTAR, Beograd

Тираж – Copies: 100
Београд – Belgrade
2018.

**XXV КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

**25th CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

НАУЧНИ ОДБОР / SCIENTIFIC COMMITTEE:

др Љиљана Карановић, РГФ Београд / dr Ljiljana Karanović, RGF Beograd
др Оливера Клисурић, ПМФ Нови Сад / dr Olivera Klisurić, PMF Novi Sad
др Срећко Трифуновић, ПМФ Крагујевац / dr Srećko Trifunović, PMF Kragujevac
др Јелена Роган, ТМФ Београд / dr Jelena Rogan, TMF Beograd
др Горан Богдановић, ИНН „ВИНЧА” / dr Goran Bogdanović, INN "Vinča"
др Александар Кременовић, РГФ Београд / dr Aleksandar Kremenović, RGF Beograd
др Наташа Јовић-Орсини, ИНН „ВИНЧА” / dr Nataša Jović-Orsini, INN "Vinča"
др Снежана Зарић, ХФ Београд / dr Snežana Zarić, HF Beograd
др Катарина Анђелковић, ХФ Београд / dr Katarina Anđelković, HF Beograd
др Срђан Ракић, ПМФ Нови Сад / dr Srđan Rakić, PMF Novi Sad
др Марин Тадић, ИНН „ВИНЧА” / dr Marin Tadić, INN "Vinča"
др Александра Дапчевић, ТМФ Београд / dr Aleksandra Dapčević, TMF Beograd
др Предраг Вулић, РГФ Београд / dr Predrag Vulić, RGF Beograd
др Тамара Тодоровић, ХФ Београд / dr Tamara Todorović, HF Beograd

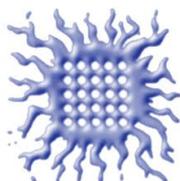
ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР / ORGANIZATION COMMITTEE:

др Слађана Новаковић, ИНН "Винча" / dr Slađana Novaković, INN "Vinča"
др Зоран Томић, ИНН "Винча" / dr Zoran Tomić, INN "Vinča"
др Горан Богдановић, ИНН "Винча" / dr Goran Bogdanović, INN "Vinča"
др Мирјана Милић, ИНН "Винча" / dr Mirjana Milić, INN "Vinča"
др Наташа Јовић-Орсини, ИНН "Винча" / dr Nataša Jović-Orsini, INN "Vinča"
др Марко Родић, ПМФ Нови Сад / dr Marko Rodić, PMF Novi Sad
др Виолета Николић, ИНН "Винча" / dr Violeta Nikolić, INN "Vinča"

ОРГАНИЗАТОРИ / ORGANIZERS



СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY



ИНСТИТУТ ЗА НУКЛЕАРНЕ НАУКЕ "ВИНЧА"
УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
VINČA INSTITUTE OF NUCLEAR SCIENCES
UNIVERSITY OF BELGRADE

ПОКРОВИТЕЉИ / SPONSORS



МИНИСТАРСТВО ПРОСВЕТЕ НАУКЕ,
И ТЕХНОЛОШКОГ РАЗВОЈА
РЕПУБЛИКЕ СРБИЈЕ
MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE
AND TECHNOLOGICAL
DEVELOPMENT OF THE REPUBLIC
OF SERBIA



МЕЂУНАРОДНА УНИЈА ЗА
КРИСТАЛОГРАФИЈУ
INTERNATIONAL UNION OF
CRYSTALLOGRAPHY

 **ROFA**
GOLDEN SPONSOR

Садржај – Contents

Пленарна предавања – Plenary Lectures

Vaclav Petříček

MODULATIONS AND TWINNING – NIGHTMARE OF
CRYSTALLOGRAPHERS (?) 2

Ivana Radosavljević Evans

STRUCTURAL STUDIES OF ENERGY MATERIALS:
DEVELOPMENT OF ELECTROLYTES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS 4

Piero Macchi

CHARGE AND SPIN DENSITY IN POSITION AND MOMENTUM SPACE,
DENSITY MATRICES, WAVE FUNCTIONS AND ENERGIES OF PERIODIC
SYSTEMS, FROM THEORY OR EXPERIMENTS. IN ONE WORD:
QUANTUM CRYSTALLOGRAPHY 5

J. Zdravković, D. Poleti, J. Rogan, D. M. Minić

MEHANIZAM I KINETIKA NEIZOTERMSKE RAZGRADNJE KOMPLEKSA
METALA d-BLOKA SA BENZENPOLIKARBOKSILATO-JONIMA 6

J. Zdravković, D. Poleti, J. Rogan, D. M. Minić

MECHANISM AND KINETICS OF NON-ISOTHERMAL DEGRADATION OF
d-METAL COMPLEXES WITH BENZENPOLYCARBOXYLATO IONS 7

C. Janiak

SPECIAL PROBLEMS IN METAL-ORGANIC FRAMEWORK
CRYSTALLOGRAPHY 8

Z. Zhang, J-F Audibert, R. Pansu, A. Spasojevic - de Biré

NON-PHOTOCHEMICAL LASER-INDUCED NUCLEATION IN
MICROFLUIDICS DEVICE 10

C. Theppitak, F. Kielar, K. Chainok

CRYSTAL ENGINEERING OF LANTHANIDE COORDINATION POLYMERS
WITH HYDRAZIDE LIGANDS 11

Усмена саопштења – Oral Presentations

M. V. Rodić, S. B. Novaković, V. M. Leovac, G. A. Bogdanović PRELIMINARNI REZULTATI EKSPERIMENTALNOG ODREĐIVANJA GUSTINE NAELEKTRISANJA [Ni(L)py] (H ₂ L = S-metilizotiosemikarbazon benzoilacetona)	14
M. V. Rodić, S. B. Novaković, V. M. Leovac, G. A. Bogdanović PRELIMINARY RESULTS OF EXPERIMENTAL CHARGE DENSITY DETERMINATION OF [Ni(L)py] (H ₂ L = benzoylacetone S-methylisothiosemicarbazone)	15
М. Миленковић, А. Певец, Б. Чобелић, М. Стојичков, И. Турел, К. Анђелковић СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ИЗОТИОЦИЈАНАТО КОМПЛЕКСА Zn(II) СА КОНДЕНЗАЦИОНИМ ПРОИЗВОДОМ 2-АЦЕТИЛПИРИДИНА И ЖИРАРОВОГ Т-РЕАГЕНСА	16
M. Milenković, A. Pevac, B. Čobeljić, M. Stojičkov, I. Turel, K. Andelković SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ISOTHIOCYANATO Zn(II) COMPLEX WITH THE CONDENSATION PRODUCT OF 2- ACETYLPIRIDINE AND GIRARD'S T-REAGENT	17
M. Fabián, V. Šepelák, P. Bottke, M. Wilkening, V. Girman MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF THE FAR-FROM-EQUILIBRIUM ZINC ALUMINATE AND ITS RESPONSE TO THERMAL TREATMENT	19
Д. Станковић, М. Огњановић, Б. Дојчиновић, Ж. Пријовић, Б. Антић РЕДУКОВАНИ ГРАФЕН ОКСИД ДЕКОРИСАН МАГНЕТИТОМ ЦВЕТНЕ МОРФОЛОГИЈЕ: СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ЗА ПОБОЉШАНО УКЛАЊАЊЕ БОЈЕ REACTIVE BLUE 52	20
D. Stanković, M. Ognjanović, B. Dojčinović, Ž. Prijović, B. Antić SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND APPLICATION OF Fe ₃ O ₄ NANOFLOWERS/REDUCED GRAPHENE OXIDE COMPOSITE FOR ENHANCED REMOVAL OF REACTIVE BLUE 52	21
М. М. Радановић, В. Г. Бујић, Љ. С. Војиновић-Јешић, М. В. Родић, В. М. Леовац, Ж. К. Јаћимовић СТРУКТУРЕ КОМПЛЕКСА Cd(II) СА 2-АЦЕТИЛПИРИДИН- АМИНОГВАНИДИНОМ И ПСЕУДОХАЛОГЕНИДИМА КАО МОСТОВНИМ ЛИГАНДИМА	22
M. M. Radanović, V. G. Vujić, Lj. S. Vojinović-Ješić, M. V. Rodić, V. M. Leovac, Ž. K. Jaćimović STRUCTURES OF Cd(II) COMPLEXES WITH 2-ACETYLPIRIDINE- AMINO GUANIDINE AND PSEUDOHALOGENIDE BRIDGING LIGANDS ...	23

Д. Ж. Вельковић, А. Ђуновић, Д. Кретић, С. Д. Зарић ДОКАЗ О ЈАКИМ МЕТАЛ-ВОДОНИК ИНТЕРАКЦИЈАМА У КРИСТАЛНИМ СТРУКТУРАМА КОМПЛЕКСА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА ...	24
D. Ž. Veljković, A. Đurđević, D. Kretić, S. D. Zarić EVIDENCE OF STRONG METAL-HYDROGEN INTERACTIONS IN CRYSTAL STRUCTURES OF TRANSITION METAL COMPLEXES	25
М. Р. Миловановић, Ј. М. Андрић, В. Б. Медаковић, Ј.-Р. Дјукис, С. Д. Зарић ДА ЛИ СУ ФОСФИНО-БОРАНСКИ ПАРОВИ КЛАСИЧНИ ИЛИ ФРУСТРИРАНИ? АНАЛИЗА КЕМБРИЧКЕ КРИСТАЛОГРАФСКЕ БАЗЕ ПОДАТАКА.	26
М. R. Milovanović, J. M. Andrić, V. B. Medaković, J.-P. Djukic, S. D. Zarić ARE PHOSPINE-BORANE PAIRS CLASSICAL OR FRUSTRATED? ANALYSIS OF CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE.	27
Н. Јовић Орсини, М. М. Милић, Т. Е. Торес, Г. Ф. Гоја МИКРОСТРУКТУРНА АНАЛИЗА ЧИСТИХ И СУПСТИТУИСАНИХ НАНОЧЕСТИЦА МАГНЕТИТА СА ПОБОЉШАНОМ ЕФИКАСНОШЋУ ЗА МАГНЕТНУ ХИПЕРТЕРМИЈУ	28
N. Jović Orsini, M. M. Milić, T. E. Torres, G. F. Goya MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF PURE AND SUBSTITUTED MAGNETITE NANOPARTICLES WITH IMPROVED MAGNETIC HYPERTHERMIA EFFICIENCY	29
И. М. Брадарић, В. М. Матић, И. Савић СИНТЕЗА, КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И МАГНЕТНЕ ОСОБИНЕ $\text{CaRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,03$)	30
I. M. Bradarić, V. M. Matić, Ilija Savić SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{CaRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0.03$).....	31
В. Н. Николић, М. М. Милић ЕВОЛУЦИЈА СТРУКТУРНИХ СВОЈСТАВА CuFe_2O_4 И $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ИНИЦИРАНА ТЕРМИЧКИМ ТРЕТМАНОМ	32
V. N. Nikolić, M. M. Milić EVOLUTION OF CuFe_2O_4 AND $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ STRUCTURAL PROPERTIES INITIATED BY THERMAL TREATMENT	33
М. Миловић, Д. Југовић, М. Митрић, Д. Ускоковић $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ КАО КАТОДНИ МАТЕРИЈАЛ ЗА ЛИТИЈУМ-ЈОНСКЕ БАТЕРИЈЕ: СИНТЕЗА, СТРУКТУРНЕ И ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ	34

M. Milović , D. Jugović , M. Mitrić , D. Uskoković Li ₂ FeSiO ₄ AS CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES: SYNTHESIS, STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS.....	35
---	----

N. Nikolić, S. Kovač, P. Dabić POJAVA OPALSKE MATERIJE U HIDROTHERMALNO IZMENJENIM DIJABAZIMA, DEBELO BRDO, PLANINA POVLEN	36
---	----

N. Nikolić , S. Kovač , P. Dabić THE OCCURENCE OF OPALINE MATTER IN HYDROTHERMALLY ALTERED DIABASE, DEBELO BRDO, POVLEN MOUNTAIN AREA	37
--	----

Постерске презентације – Poster presentations

A. Cvetkovski, G. Petruševski, Lj. Pejov, M. Stojanovska, S. Ugarkovic, P. Makreski SOLID-STATE CHARACTERIZATION OF THE NEW MOLECULAR SALTS OF PYRIDOINE	41
---	----

Б. Чобелић, М. Миленковић, А. Певец, Д. Дармановић, И. Турел, К. Анђелковић СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ИЗОТИОЦИЈАНАТО/ТИОЦИЈАНАТО КОМПЛЕКСА Cd(II) СА КОНДЕНЗАЦИОНИМ ПРОИЗВОДОМ 2-АЦЕТИЛПИРИДИНА И ЖИРАРОВОГ Т-РЕАГЕНСА	42
--	----

В. Џобелјић, М. Миленковић, А. Певец, Д. Дармановић, И. Турел, К. Анђелковић SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ISOTHIOCYANATO/THIO- CYANATO Cd(II) COMPLEX WITH THE CONDENSATION PRODUCT OF 2-ACETYLPIRIDINE AND GIRARD'S T-REAGENT	43
---	----

Д. Радановић, А. Певец, И. Турел, Б. Чобелић, М. Миленковић, Т. Кешкић, К. Анђелковић СИНТЕЗА И КРИСТАЛИНЕ СТРУКТУРЕ Co(III) КОМПЛЕКСА СА ХИДРАЗОНСКИМ И ТИОСЕМИКАРБАЗОНСКИМ ЛИГАНДИМА	44
---	----

D. Radanović, A. Pevac, I. Turel, B. Čobeljić, M. Milenković, T. Keškić, K. Anđelković SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF Co(III) COMPLEXES WITH THE HYDRAZONE AND THIOSEMICARBAZONE LIGANDS	45
--	----

E. H. Avdović, V. V. Jevtić, M. P. Kasalović, D. Lj. Stojković, S. Jovičić N. Vuković, Z. Marković, I. Potočňák, S. R. Trifunović SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA 3-(1- <i>m</i> -TOLUIDIN-ETILIDEN)- HROMAN-2,4-DIONA	46
---	----

E. H. Avdović, V. V. Jevtić, M. P. Kasalović, D. Lj. Stojković, S. Jovičić, N. Vuković, Z. Marković, I. Potočňák , S. R. Trifunović SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF 3-(1- <i>m</i> -TOLUIDINO- ETHYLIDENE)-CHROMANE-2,4-DIONE	47
---	----

М. Ђукић, О. Клисурић, З. Матовић СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И КРИСТАЛИНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА [Ru(η^6 - <i>p</i> -cimen)Cl ₂ (5-PhAPyCN-ITZ)]	48
М. Ђукић, О. Klisurić, Z. Matović SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CRYSTAL STRUCTURE OF COMPLEX [Ru(η^6 - <i>p</i> -cymene)Cl ₂ (5-PhAPyCN-ITZ)]	49
М. Вукић, Н. Вуковић, В. Тешевић, Г. Крстић, П. Вулић СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ИНКЛУЗИОНОГ КОМПЛЕКСА АЦЕТИЛ ШИКОНИНА И β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА	50
М. Vukić, N. Vuković, V. Tešević, G. Krstić, P. Vulić SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF INCLUSION COMPLEX OF ACETYL SHIKONIN AND β -CYCLODEXTRIN	51
О. R. Klisurić, S. Armačović, S. J. Armačović, S. Lj. Vrbaški, I. Kuzminac, D. S. Jakimov, S. S. Jovanović Šanta RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA I KOMPJUTERSKA STUDIJA BIOLOŠKI AKTIVNIH DERIVATA ANDROST-5-ENA	52
О. R. Klisurić, S. Armačović, S. J. Armačović, S. Lj. Vrbaški, I. Kuzminac, D. S. Jakimov, S. S. Jovanović Šanta X-RAY CRYSTALLOGRAPHIC AND COMPUTATIONAL STUDY OF BIOLOGICALY ACTIVE ANDROST-5-ENE DERIVATIVES	53
Z. D. Tomić, M. Mirković КООРДИНАЦИОНИ ПОЛИМЕР КОЈИ САДРЖИ ТЕТРАНУКЛЕАРНЕ КОМПЛЕКСЕ БАКРА СА ОКСИМАТНИМ МОСТОВИМА	54
Z. D. Tomić, M. Mirković COORDINATION POLYMER CONTAINING TETRANUCLEAR COPPER COMPLEXES WITH OXIMATO BRIDGES	55
T. R. Todorović, G. Janjić, P. Ristić, M. V. Rodić, N. R. Filipović МОЛЕКУЛСКА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА Pd(II) I Pt(II) SA ТИОМОРФОЛИН-4-КАРБОНИТРИЛОМ	56
T. R. Todorović, G. Janjić, P. Ristić, M. V. Rodić, N. R. Filipović MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF Pd(II) AND Pt(II) COMPLEXES WITH THIOMORPHOLINE-4-CARBONITRILE	57
M. V. Rodić, S. Belošević, M. M. Radanović, V. M. Leovac СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА [{Cu(μ -H ₂ L)(NCS)} ₂](NCS) ₂ ·2MeOH (H ₂ L = <i>S</i> -METILIZOTIOSEMIKARBAZON PIRIDOKSALA)	58
M. V. Rodić, S. Belošević, M. M. Radanović, V. M. Leovac SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF [{Cu(μ -H ₂ L)(NCS)} ₂](NCS) ₂ ·2MeOH (H ₂ L = PYRIDOXAL <i>S</i> -METHYLISOTHIOSMICARBAZONE)	59

I. R. Marjanović, O. R. Klisurić, S. Armaković, S. J. Armaković, N. R. Filipović, T. R. Todorović JEDNODIMENZIONALNI TERNARNI SREBRO(I)-5-SULFOSALICILAT KOORDINACIONI POLIMER	60
I. R. Marjanović, O. R. Klisurić, S. Armaković, S. J. Armaković, N. R. Filipović, T. R. Todorović ONE-DIMENSIONAL SILVER(I)-5-SULFOSALICYLATE TERNARY COORDINATION POLYMER	61
N. R. Filipović, O. R. Klisurić, G. V. Janjić, T. R. Todorović KRISTALNE STRUKTURE KOORDINACIONIH POLIMERA Ag(I) SA 2-TIOCIJANATOPIRIDINOM	62
N. R. Filipović, O. R. Klisurić, G. V. Janjić, T. R. Todorović CRYSTAL STRUCTURES OF Ag(I) COORDINATION POLYMERS WITH 2-THIOCYANATOPYRIDINE	63
A. Rakić, Љ. Суручић, З. Сандић, Б. Екмешчић, А. Настасовић, Г. Јањић КРИСТАЛОГРАФСКА И КВАНТНО-ХЕМИЈСКА СТУДИЈА АПСОРПЦИЈЕ МЕТАЛА НА КОПОЛИМЕРУ МОДИФИКОВАНОМ ТРИЕТИЛЕНТЕТРААМИНОМ (<i>TETA</i>)	64
A. Rakić, Lj. Suručić, Z. Sandić, B. Ekmešćić, A. Nastasović, G. Janjić CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF METAL SORPTION ON COPOLYMER FUNCTIONALIZED WITH TRIETHYLENETETRAAMINE (<i>TETA</i>)	65
И. Антонијевић, Д. Ж. Велковић, Г. Сарић, К. Катанчевић, С. Д. Зарић КРИСТАЛОГРАФСКО И КВАНТНОХЕМИЈСКО ПРОУЧАВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈА СУМПОРА И ДИСУЛФИДНЕ ВЕЗЕ	66
I. S. Antonijević, D. Ž. Veljković, G. Sarić, K. Katančević, S. D. Zarić CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN SULFUR AND DISULFIDE BOND	67
И. М. Станковић, Ј. П. Благојевић Филиповић, С. Д. Зарић ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ УГЉЕНИХ ХИДРАТА И АРОМАТИЧНИХ АМИНОКИСЕЛИНА: КРИСТАЛОГРАФСКА ПРЕТРАГА	68
I. M. Stanković, J. P. Blagojević Filipović, S. D. Zarić INTERACTIONS BETWEEN CARBOHYDRATES AND AROMATIC AMINO ACIDS: A CRYSTALLOGRAPHIC SURVEY	69
M. Sarvan, M. Petković Benazzouz, A. Rakić, G. Janjić АКCEPTORSKE OSOBINE KOORDINOVANOG O АТОМА. KRISTALOGRAFSKO I KVANTNO-HEMIJSKO STUDIJA	70
M. Sarvan, M. Petković Benazzouz, A. Rakić, G. Janjić ACCEPTOR ABILITY OF COORDINATED OXYGEN ATOM. CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY	71

Ј. П. Благојевић Филиповић, С. Д. Зарић СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ ПОТПОМОГНУТИМ РЕЗОНАНЦИЈОМ	72
J. P. Blagojević Filipović, S. D. Zarić STACKING INTERACTIONS OF RESONANCE-ASSISTED HYDROGEN- -BRIDGED RINGS	73
М. Петковић Беназзоз, И. Ђорђевић, Г. Јанјић СТАТИСТИЧКА АНАЛИЗА НЕКОВАЛЕНТНИХ ИНТЕРАКЦИЈА СЕЛЕНА У КРИСТАЛНИМ СТРУКТУРАМА МАЛИХ МОЛЕКУЛА	74
M. Petković Benazzouz, I. Đorđević, G. Janjić STATISTICAL ANALYSIS OF NON-COVALENT INTERACTIONS OF SELENIUM IN CRYSTAL STRUCTURES OF SMALL MOLECULES	75
И. С. Антонијевић, Д. П. Маленов, С. Д. Зарић ЈАКЕ СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ ТЕТРАТИЈАФУЛВАЛЕНСКИХ ФРАГМЕНАТА: КРИСТАЛОГРАФСКА И КВАНТНОХЕМИЈСКА СТУДИЈА	76
I. S. Antonijević, D. P. Malenov, S. D. Zarić STRONG STACKING INTERACTIONS BETWEEN TETRATHIAFULVALENE FRAGMENTS: CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM CHEMICAL STUDY	77
Ј. Ј. Плавша, Р. Режаћова, Ј. Брунда, А. Ђелић, Е. Т. Петри, Ј. Шкерлова УТИЦАЈ МОДИФИКОВАНЕ <i>IN SITU</i> ПРОТЕОЛИЗЕ НА КВАЛИТЕТ ДИФРАКЦИЈЕ КРИСТАЛА ПРОТЕИНА АКР1С3	78
J. J. Plavša, P. Režáčova, J. Brynda, A. Ćelić, E. T. Petri, J. Škerlova EFFECT OF MODIFIED <i>IN SITU</i> PROTEOLYSIS ON DIFFRACTION QUALITY OF PROTEIN AKR1C3 CRYSTALS	79
Н. Вошњакović-Павловић, С. Новакović, В. Клаир, А. Икни, В. Ли, Р. Gemeiner, А. Spasojevic - de Biré НЕФОТОНЕМИЈСКИ ЛАСЕРОМ ИНДУКОВАНА НУКЛЕАЦИЈА ГЛИЦИНА.....	80
N. Bošnjaković-Pavlović, S. Novaković, B. Clair, A. Ikni, W. Li, P. Gemeiner, A. Spasojevic - de Biré NON-PHOTOCHEMICAL LASER-INDUCED NUCLEATION OF GLYCINE	81
А. Јосé F. М. L. Мариано, В. Антић DEVELOPMENT OF A ZERO-FIELD NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROMETER FOR THE STUDY OF FERROMAGNETIC MATERIALS ...	83
М. М. Милић, В. Н. Николић, Н. Ђ. Лазаров ТЕРМИЧКИ ИЗАЗВАНЕ СТРУКТУРНЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ Fe ₂ O ₃ НАНОЧЕСТИЦА У SiO ₂ МАТРИЦИ	84

M. M. Milić, V. N. Nikolić, N. Dj. Lazarov THERMALLY INDUCED STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF Fe ₂ O ₃ NANOPARTICLES EMBEDDED IN A SILICA MATRIX	85
L. Radovanović, P. Vulić, Z. Jagličić, Ž. Radovanović, I. Zeković, J. Rogan SINTEZA, STRUKTURA I SVOJSTVA DVOFAZNOG Mn(II)/Zn(II) MATERIJALA	86
L. Radovanović, P. Vulić, Z. Jagličić, Ž. Radovanović, I. Zeković, J. Rogan SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF Mn(II)/Zn(II) BIPHASIC MATERIAL	87
M. Ognjanović, D. Stanković, M. Mirković, M. Radović, T. Stanojković, B. Antić MAGNETIT CVETNE MORFOLOGIJE SINTETISAN POLIOL METODOM ZA POTENCIJALNE PRIMENE U MEDICINI	88
M. Ognjanović, D. Stanković, M. Mirković, M. Radović, T. Stanojković, B. Antić MAGNETITE NANOFLOWERS SYNTHESIZED BY A POLYOL-MEDIATED PROCESS FOR APPLICATION IN MEDICINE	89
J. Bijelić, C. Li, B. Smarsly, H. Over, I. Djerdj KONTROLISANA SINTEZA RAZLIČITIH OBLIKA CeO ₂ NANOČESTICA: EFEKT RAZLIČITIH PREKURSORA NA NASTAJANJE UPRAŽNJENIH MESTA ZA KISEONIK	90
J. Bijelić, C. Li, B. Smarsly, H. Over, I. Djerdj SHAPE-CONTROLLED SYNTHESIS OF CeO ₂ NANOPARTICLES: EFFECTS OF DIFFERENT PRECURSORS ON THE FORMATION OF OXYGEN VACANCIES	91
B. Simović, A. Dapčević, J. Zdravković, G. Branković FAZNI PRELAZ NANOSTRUKTURNOG TITAN-DIOKSIDA U SLOJEVITI TITANAT	92
B. Simović, A. Dapčević, J. Zdravković, G. Branković PHASE TRANSITION FROM NANOSTRUCTURED TITANIA TO LAYERED TITANATE	93
G. Janjić, D. Milojkov, D. Mutavdžić, V. Živković-Radovanović, K. Radotić, A. Radosavljević-Mihajlović, V. Stanić Ag-DOPIRANI FLUORAPATITNI NANOMATERIJALI DOBIJENI POSTUPKOM NEUTRALIZACIJE	94
G. Janjić, D. Milojkov, D. Mutavdžić, V. Živković-Radovanović, K. Radotić, A. Radosavljević-Mihajlović, V. Stanić Ag-DOPED FLUORAPATITE NANOMATERIALS OBTAINED BY NEUTRALIZATION METHOD	95

В. Н. Николић, М. М. Милић CuFe ₂ O ₄ НАНОЧЕСТИЦЕ: ВИСОКО-ТЕМПЕРАТУРСКА ТЕТРАГОНАЛНА И КУБНА ФАЗА	96
V. N. Nikolić, M. M. Milić CuFe ₂ O ₄ NANOPARTICLES: HIGH-TEMPERATURE TETRAGONAL AND CUBIC PHASE	97
П. Дабић, С. Ковач, М. Г. Николић, А. Кременовић ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИЈА, СТРУКТУРА И ПОЛИМОРФИЗАМ K ₃ ErSi ₂ O ₇	98
P. Dabić, S. Kovač, M. G. Nikolić, A. Kremenović PHOTOLUMINESCENCE, STRUCTURE AND POLYMORPHISM OF K ₃ ErSi ₂ O ₇	99
П. Дабић, V. Kahlenberg, С. Ковач, Ј. Блануша, Љ. Карановић, А. Кременовић КРИСТАЛНА СТРУКТУРА β-K ₃ YbSi ₂ O ₇ НА 298 И 100 К	100
P. Dabić, V. Kahlenberg, S. Kovač, J. Blanuša, Lj. Karanović, A. Kremenović CRYSTAL STRUCTURE OF β-K ₃ YbSi ₂ O ₇ AT 298 AND 100 K	101
М. Цветинов, М. Стојановић ФАЗНА АНАЛИЗА ОТПАДНИХ МУЉНИХ ПОГАЧА ИЗ ПРОЦЕСА БРУШЕЊА И ПОЛИРАЊА СТАКЛА	102
M. Cvetinov, M. Stojanović PHASE ANALYSIS OF WASTE SLURRIES OBTAINED AFTER GLASS GRINDING AND POLISHING PROCESS	103
Н. Даниловић, Љ. Кузмановић, М. Милошевић, А. Јанићијевић, М. Браловић КРИСТАЛИЗАЦИОНИ МОСТ	104
N. Danilović, Lj. Kuzmanović, M. Milošević, A. Janićijević, M. Bralović CRYSTALLIZATION BRIDGE	105

Предавања по позиву

Invited lectures

MODULATIONS AND TWINNING – NIGHTMARE OF CRYSTALLOGRAPHERS (?)

V. Petříček^a, M. Dušek^a, J. Plášil^a

^a *Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Czech Republic*
e-mail: petricek@fzu.cz

Structure analysis of regular single crystals based on the diffraction technique is nowadays a standard procedure, which can provide a complete structure solution within hours. This method is used not only for structural study of newly prepared substances but also for study of phases transitions, which can completely change physical properties of the studied crystal. Phase transition may change symmetry of the crystal, and this process is often accompanied with development of independently diffracting domains oriented according to the lost rotation operations. Then the structure analysis becomes more difficult as diffraction spots from different domains are overlapping. However, for cases when the original phase is known, there is a good chance to solve the lower symmetrical phase as some perturbation of the original structure. On the other hand, twinning can also be found in standard samples and natural minerals as a result of crystal growth. Then the solution can really be a difficult task.

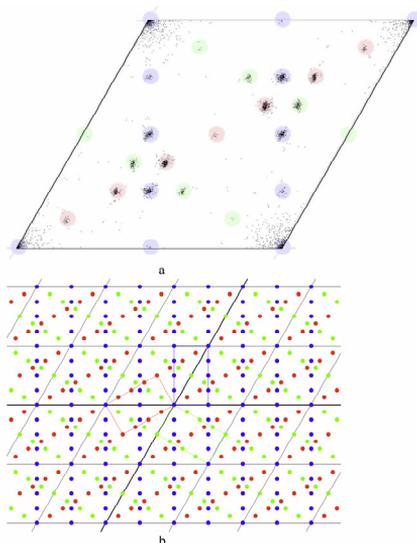
The most difficult cases are twins by sygonic and metric merohedry (i.e. class I, IIA and IIB from [1]). The difficulty of structure analysis of twins with complete overlaps of diffractions spots consists in the fact the problem cannot be simply recognized from the diffraction pattern and only serious troubles during the solution and refinement process can indirectly indicate that the crystal is a twin. The Laue symmetry of the diffraction pattern need can be higher or lower than the real symmetry of the crystal depending on the group-subgroup relationship between lattice and structure symmetry. Moreover, extinction conditions used for determination of the space group can also be hidden because of the overlaps. Then, standard symmetry tests fail and more detailed symmetry test, taking into account twin operations, is needed. Such a procedure is implemented in the structure solution package Jana2006 [2], [3] and its application to different examples will be presented in the lecture.

Another problem is presence of modulations in the crystal. In such systems the original three-dimensional symmetry is violated, and additional diffraction spots (satellite reflections) regularly distributed in the diffraction pattern appear as the result of this violation. Diffraction pattern of a modulated crystal can be completely indexed when more than three diffraction indices are used. Contrary to twins with complete overlaps, modulated structures can be easily recognized directly from the diffraction pattern. However, as the translation symmetry is lost we cannot use for symmetry description standard space groups. For this purpose, P. de Wolff, T. Janssen and A. Janner [4] have developed a powerful and elegant theory of superspace, where the diffraction pattern can be spanned into (3+d) (d=1,2,3) dimensional space and diffraction spots, including satellites, are making (3+d) dimensional lattice. This also means that Fourier transform, which is related with generalized electron density, is a periodic function in the superspace. This approach allows generalization of all method used in the standard structure analysis such as Fourier maps, distance calculations, structure refinement etc. Modulated structures are described by the same set of parameters (atomic occupancies,

coordinates and displacement parameters) but each of these parameters can be a periodic function of the actual position of the corresponding atom in the crystal. For calculation of structure factor, a numerical integration formula is used taking into account all representative values of the modulated atomic or molecular parameters. This also means that all calculation are considerably slower than for standard structure analysis.

Nowadays, most of commonly used data collection programs allow data processing of modulated crystals, while generalized symmetry test and structure refinement are available in the Jana software. Until recently, a weak point was finding good starting parameters of modulation waves. This weak point has been recently overcome with the program Superflip by L. Palatinus [4] based on charge flipping. This program is the best solution tool especially for strongly modulated structures.

Modulated structures can also be affected by twinning. Often, modulation vector is not compatible with the average symmetry as follows from the main diffraction spots, and we can even recognize several modulation vectors of the same size. This indicates presence of more modulated domains related by the lost rotation symmetry. As an example, we present the recently solved structure of Phase-X $K_{1.5}Mg_2Si_2O_7H_{0.5}$ [6], where diffraction pattern simulates a (3+2)d commensurate hexagonal modulated structure. Even the mixed satellites usually considered prove of a five dimensional structure are present. However, the real structure is an orthorhombic commensurately modulated (3+1)d structure composed from three independently diffracting domains (blue, green and red).



In the lecture, we shall present several examples of already solved problems and methods used for solving of such problematic structures.

- [1] M. Nespolo, G. Ferraris, *Z.Kristallogr.* **215**, (2000), 77-81.
- [2] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, *Z.Kristallogr.* **229**, (2014), 345-352.
- [3] V. Petříček, M. Dušek, J. Plášil, **231**, (2016), 583-599.
- [4] P. M. de Wolff, T. Janssen, A. Janner, *Acta Cryst.* **A37**, (1981), 625-636.
- [5] L. Palatinus, G. Chapuis, *J.Appl.Cryst.* **40**, (2007), 786-790.
- [6] M. D. Welch, L. Bindi, V. Petříček, J. Plášil, *Acta Cryst.* **B72**, (2016), 822-827.

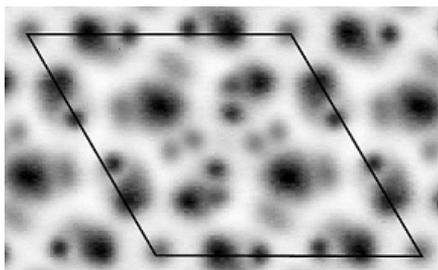
STRUCTURAL STUDIES OF ENERGY MATERIALS: DEVELOPMENT OF ELECTROLYTES FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

I. Radosavljevic Evans^a

^a *Department of Chemistry, Durham University, Science Site, Durham DH1 3LE, UK*
e-mail: ivana.radosavljevic@durham.ac.uk

An in-depth understanding of the structure – property relationships is essential for the successful discovery and preparation of new functional materials capable of overcoming the limitations of the currently used ones. As materials' complexity increases, structural characterisation using a range of scattering-based and complementary techniques and state-of-the-art data analysis approaches, aided by computational simulations, is essential in providing this insight.

This presentation will give an overview of our recent work on oxide ion conductors: the elucidation of key design principles, defects and mechanisms giving rise to ionic mobility; the development and use of advanced structural data analysis methodologies capable of tackling exceptionally complex crystallographic problems arising from phase transitions; the complementary use of long-range and local structural probes in understanding the structure, properties, disorder and dynamics.



- [1] X. Kuang, J. L. Payne, M. R. Johnson and I. Radosavljevic Evans, *Angewandte Chemie International Edition*, 51(2012) 690.
- [2] I. Radosavljevic Evans, J. S. O. Evans, H. G. Davies, A. R. Haworth and M. L. Tate, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 18, 5187.
- [3] M. L. Tate, D. A. Blom, M. Avdeev, H. E. A. Brand, G. J. McIntyre, T. Vogt and I. Radosavljevic Evans, *Advanced Functional Materials*, 27 (2017) 8, 1605625.
- [4] J. R. Peet, A. Piovano, M. R. Johnson and I. Radosavljevic Evans, *Dalton Transactions*, 46 (2017) 12494.
- [5] J. R. Peet, M. S. Chambers, A. Piovano, M. R. Johnson and I. Radosavljevic Evans, *Journal of Materials Chemistry A*, 6 (2018) 5129.

CHARGE AND SPIN DENSITY IN POSITION AND MOMENTUM SPACE, DENSITY MATRICES, WAVE FUNCTIONS AND ENERGIES OF PERIODIC SYSTEMS, FROM THEORY OR EXPERIMENTS. IN ONE WORD: QUANTUM CRYSTALLOGRAPHY

P. Macchi^a

^a *Department of Chemistry and Biochemistry, University of Bern, Freiestrasse 3, 3012 Bern, Switzerland*

e-mail: piero.macchi@dcb.unibe.ch

Quantum mechanics and crystallography progressed in symbiosis since the early days of X-ray diffraction experiments on crystals. The first measurements revealed the structures of solids and molecules, which led to the modern theories on chemical bonding. This close relationship involved also the electronic structures of solids, because the X-rays interact with the electrons and they map their distribution around atoms and the correlation among them. Other radiations (like neutrons) may be used to visualize the distribution of spin density.

These experiments represent the core of the growing field called Quantum Crystallography. Although initially defined by Massa et al. [1] only in relation with calculations of wave function or density matrices from crystal X-ray diffraction experiments, a broader definition enables nowadays to include a large variety of well-established experimental models, theoretical calculations and mixed experimental/theoretical modelling (see also Grabowsky et al. [2]; Tsirelson [3] and Genoni et al. [4]).

In Quantum Crystallography, the objects of study are crystalline materials, with two distinct purposes: a) Investigating properties of condensed matter, in periodically homogeneous systems; b) Using the magnifying effect of a periodic arrangement to visualize fine molecular features

The quantum mechanical part emerges from the probabilistic description of electron distribution and movement, by means of a wave function, its one- or two-electron densities, its density matrices etc. Because electrons possess an intrinsic angular momentum, spin polarized wave functions and densities are necessary. Moreover, all the functions can be represent in momentum or position space.

Quantum Crystallography may find applications in modern materials science, because it seamlessly combines the atomic and electronic structures of a solid with its behavior (spontaneous or stimulated).

[1] L. Massa, L. Huang, J. Karle, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.* **29** (1995), 372-384.

[2] S. Grabowsky, A. Genoni, H.-B. Bürgi, *Chem. Sci.* **8**(2017), 4159-4176.

[3] V. Tsirelson, *J. Comput. Chem.* **39** (2017), 1029-1037.

[4] A. Genoni, L. Bučinský, N. Claiser, J. Contreras-García, B. Dittrich, P. M. Dominiak, E. Espinosa, C. Gatti, P. Giannozzi, J.-M. Gillet, D. Jayatilaka, P. Macchi, A. Ø. Madsen, L. J. Massa, C. F. Matta, K. M. Merz, P. N. H. Nakashima, H. Ott, U. Ryde, K. Schwarz, M. Sierka, S. Grabowsky, *Chemistry Eur. J.*, **24** (2018), *in the press*.

MEHANIZAM I KINETIKA NEIZOTERMSKE RAZGRADNJE KOMPLEKSA METALA d-BLOKA SA BENZENPOLIKARBOKSILATO-JONIMA

J. Zdravković^a, D. Poleti^b, J. Rogan^b, D. M. Minić^c

^aInovacioni Centar–Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; ^bTehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; ^cFakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Srbija
e-mail: jtanasijevic@tmf.bg.ac.rs

Tokom poslednje decenije, dizajn i sinteza kompleksa prelaznih metala rezultirala je brojnim kristalnim strukturama koje se protežu od diskretnih (0D) jedinki do koordinacionih polimera koji mogu biti jedno- (1D), dvo- (2D) ili trodimenzionalni (3D) sa veoma raznovrsnim strukturnim karakteristikama. Imajući u vidu da su funkcionalna svojstva ovih materijala povezana sa njihovom kristalnom strukturom, proučavanje njihove termičke stabilnosti i mehanizma razgradnje je od velikog značaja.

Uradu je ispitana termička stabilnost pet kompleksa prelaznih metala (Cu, Ni i Zn) sa anjonima aromatičnih polikarboksilnih kiselina: ftalne, izoftalne i piromelitne kiseline i različitim aminskim ligandima, kao što su etilendiamin, bpiridin i 2,2'-dipiridilamin. Posebna pažnja posvećena je načinu koordinacije odgovarajućeg polikarboksilato-jona i konformaciji karboksilat-grupa koji uslovljavaju različitu dimenzionalnost (0 – 2D) ispitivanih materijala. U cilju detaljnog ispitivanja mehanizma i kinetike termičke degradacije na sistematski način je u širokom temperaturskom opsegu 20 – 1000 °C termičko ponašanje povezano sa strukturnim karakteristikama kompleksa uz primenu eksperimentalnih (TG/DTA/DSC, XRPD, TG-MS, FT-IR, FESEM i BET) i računskih metoda (DFT, MD), kao i dekonvolucionih tehnika (primena Frejzer-Suzuki funkcije i funkcije vektorskog proizvoda Gausove i Lorencove funkcije). Za sve komplekse određen je detaljan mehanizam, termodinamika i kinetika termički aktivirane razgradnje. Individualni stupnjevi izdvojeni dekonvolucijom složenih DTG pikova u predloženom mehanizmu okarakterisani su kinetičkim tripletom, odnosno Arenijusovim parametrima (E_a i A) i konverzionom funkcijom ($f(\alpha)$). Kao kriterijum za određivanje reakcionog modela korišćene su Malekova i Šestak-Bergrenova metoda. Pokazano je da se svi pojedinačni stupnjevi, sa malim izuzecima, mogu opisati dvoparametarskim Šestak-Bergrenovim modelom ($f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$) sa različitim vrednostima kinetičkih parametara m i n .

Zahvalnica

J. Zdravković zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju na finansijskoj pomoći za mlade naučnike.

- [1] J. Zdravković, D. Poleti, J. Rogan, D. M. Minić, *Polyhedron*, **80** (2014) 256–264.
- [2] J. Zdravković, D. Poleti, J. Rogan, N. N. Begović, V. A. Blagojević, M. Vasić, D. M. Minić, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **123** (2016) 1715–1726.
- [3] J. D. Zdravković, D. D. Poleti, J. R. Rogan, V. A. Blagojević, K. M. Szécsényi, D. M. Minić, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **126** (2017) 323–331.
- [4] J. Zdravković, L. Radovanović, D. Poleti, J. Rogan, P.J. Vulić, Ž. Radovanović, D.M. Minić, *Solid State Sciences*, **80** (2018) 123–131.

MECHANISM AND KINETICS OF NON-ISOTHERMAL DEGRADATION OF d-METAL COMPLEXES WITH BENZENPOLYCARBOXYLATO IONS

J. Zdravković^a, D. Poleti^b, J. Rogan^b, D. M. Minić^c

^aInnovation Centre – Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^bFaculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^cFaculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: jtanasijevic@tmf.bg.ac.rs

For the last decade, design and preparation of transition metal complexes resulted in an extremely wide range of discrete zero dimensional (0D) compounds, and coordination polymers with infinite one- (1D), two- (2D) or three-dimensional (3D) frameworks and very diverse structural features. Having in mind that the functional properties of these materials are related to their crystal structure, the investigation of their thermal stability and the mechanism of degradation is of great importance. For that reason thermal stability of five transition metal (Cu, Ni and Zn) complexes containing the anions of aromatic polycarboxylic acids: phthalic, isophthalic and pyromellitic acid, and different amine ligands such as ethylenediamine, bipyridine and 2,2'-dipyridylamine was investigated. Special attention has been devoted to the coordination mode of the corresponding polycarboxylato ion and the conformation of the carboxylate groups which cause the different dimensionality (0 – 2D) of the investigated materials.

In order to systematically examine the mechanism and kinetics of thermal degradation within wide temperature range 20 – 1000 °C, the correlation of thermal behavior with the structural features of the complexes was established using the experimental (TG/DTA/DSC, XRPD, TG-MS, FT-IR, FESEM, BET) and calculation methods (DFT, MD), as well as deconvolution techniques (application of the Fraser-Suzuki function and function of the vector product of Gaussian and Lorenz functions). A detailed mechanism, thermodynamics and kinetics of thermally activated degradation for all complexes are established. Individual steps isolated by deconvolution of complex DTG peaks in the proposed mechanism are characterized by a kinetic triplet, namely Arrhenius parameters (E_a and A) and a conversion function ($f(\alpha)$). Malek's and Šesták-Berggren's methods were used as the criteria for determining the reaction model of individual steps. It has been shown that all individual steps, with few exceptions, can be described by the two-parameter Šesták-Berggren's model ($f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$) with different values of the kinetic parameters m and n .

Acknowledgement

J. Zdravković is grateful to the International Union of Crystallography for young scientist award.

- [1] J. Zdravković, D. Poleti, J. Rogan, D. M. Minić, *Polyhedron*, **80** (2014) 256–264.
- [2] J. Zdravković, D. Poleti, J. Rogan, N. N. Begović, V. A. Blagojević, M. Vasić, D. M. Minić, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **123** (2016) 1715–1726.
- [3] J. D. Zdravković, D. D. Poleti, J. R. Rogan, V. A. Blagojević, K. M. Szécsényi, D. M. Minić, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **126** (2017) 323–331.
- [4] J. Zdravković, L. Radovanović, D. Poleti, J. Rogan, P. J. Vulić, Ž. Radovanović, D. M. Minić, *Solid State Sciences*, **80** (2018) 123–131.

SPECIAL PROBLEMS IN METAL-ORGANIC FRAMEWORK CRYSTALLOGRAPHY

C. Janiak

*Institute of Inorganic and Structural Chemistry, Heinrich-Heine University Düsseldorf,
40204 Düsseldorf, Germany
e-mail: janiak@uni-duesseldorf.de*

Metal–organic frameworks (MOFs) are considered here as proven *porous* network solids consisting of discrete inorganic secondary building units (SBUs) and multidentate organic ligands (linkers).

Single crystal and also powder X-ray diffraction with Rietveld refinement is the most utilized and powerful tool for structure determination of porous, crystalline metal–organic frameworks (MOFs) [1]. At the same time structure elucidation of new MOFs is usually imperative for publications. The porosity or potential porosity of MOF leads, however, to special crystallographic problems, such as scattering effects from the not well ordered guest (solvent) molecules in the pores, degradations of the MOF crystals due to loss of solvent molecules, small crystal size, low diffraction power, disorder of ligands, defects in SBUs or linkers or both, subsequently high *R* values etc. From our experience we will present and discuss recent MOF structures from our group, as for example shown in Fig. 1 and Fig. 2:

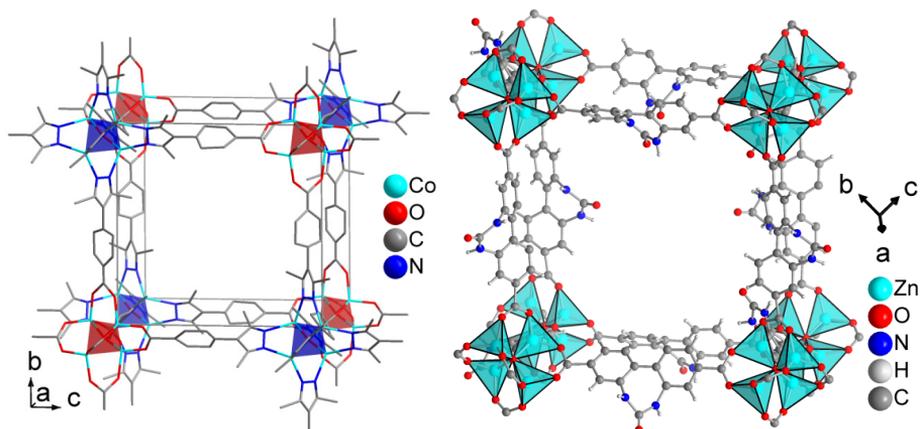


Figure 1: Left: Framework in $[\text{Co}_4(\mu_4\text{-O})(\text{Me}_2\text{pzC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3]$ as IRMOF analogs with the pyrazolate-benzoate ligand. The ligands are crystallographically disordered by a C_2 symmetry operation [2]. Right: Cubic arrangement of metal clusters and internal urea-functionalized dicarboxylate linkers (L) in $[\text{Zn}_4(\mu_4\text{-O})(\text{L})_3]$ with IRMOF topology (the orientation disorder of one of the linkers has been removed for clarity) [3].

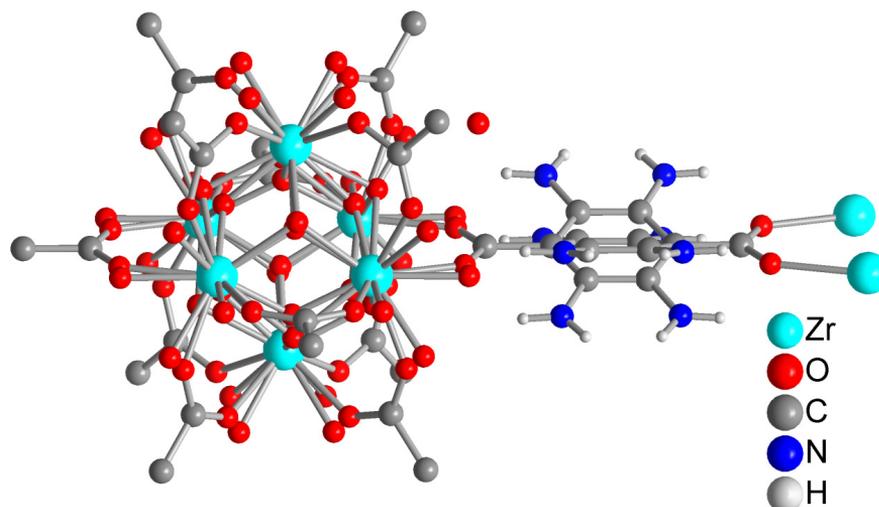


Figure 2: Defect characterization in UiO-66 with ideal "[Zr₆(μ₃-OH)₄(μ₃-O)₄(O₂C)₁₂]" secondary building unit with one bridging linker shown in full and all disordered atoms. The shown C, O and N atoms are not fully occupied [4].

[1] S. Øien-Ødegaard, G. C. Shearer, D. S. Wragg, K. P. Lillerud, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 4867–4876.

[2] C. Heering, I. Boldog, V. Vasylyeva, J. Sanchiz, C. Janiak, *CrystEngComm*, **15** (2013) 9757–9768.

[3] S. Glomb, D. Woschko, G. Makhloufi, C. Janiak, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9** (2017) 37419–37434.

[4] C. A. Trickett, K. J. Gagnon, S. Lee, F. Gándara, H.-B. Bürgi, O. M. Yaghi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (2015) 11162–11167.

NON-PHOTOCHEMICAL LASER-INDUCED NUCLEATION IN MICROFLUIDICS DEVICE

Z. Zhang^{a,b}, J-F Audibert^a, R. Pansu^a, A. Spasojevic - de Biré^b

^aLaboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM), CNRS UMR 8531, Institut d'Alembert (FR 3242), École Normale Supérieure Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, 61, avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France.

^bLaboratoire "Structures Propriétés et Modélisation des Solides" (SPMS), CNRS UMR 8580, CentraleSupélec, Campus de Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, 8-10 rue Joliot-Curie, 91190 Gif-sur-Yvette, France.

e-mail: anne.spasojevic@centralesupelec.fr

Temporal and spatial control of crystallization has long been a dream. Thanks to recent development of laser and emergence of unconventional crystallization methods, we have never been so close to realizing that dream and observing the first microseconds of a crystal. In this talk, we report an *in situ* observation of laser inducing crystals in microfluidic device (fig. 1). Crystals, (amorphous) nanoparticles, liquid-liquid phase separation followed by droplet formation and then crystallization of the droplets is observed under different precipitation conditions controlled by microfluidics. By focusing a pulsed infrared laser at the flow center in the metastable zone, nucleation is triggered and crystals are formed, (amorphous) nanoparticle precipitation helped or impeded depending on laser power, droplet formation accelerated. Precipitation crystallinity is checked *in situ* by birefringence and *ex situ* by diffraction pattern. The organization change of molecules during the laser-induced nucleation time is analyzed by fluorescence lifetime. Laser triggering nucleation in microflows opens new routes for structural study of nuclei, discovery of new metastable polymorphs and high throughput fabrication of nano/micro-crystals with monodisperse size distribution for industries.

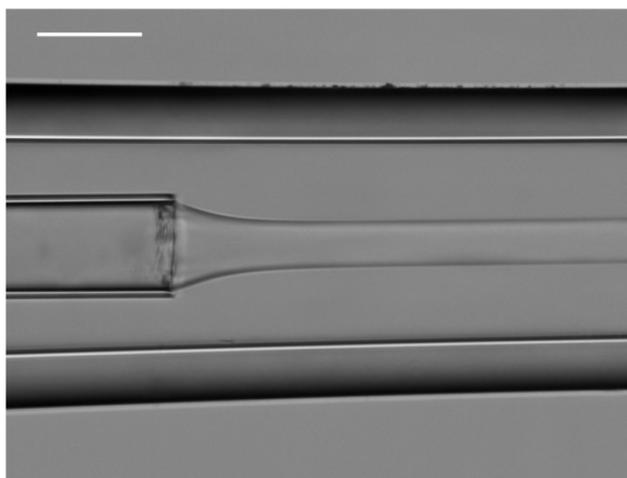


Figure 1. The coaxial inlets of the microfluidic system (scale bar, 50 μ m)

CRYSTAL ENGINEERING OF LANTHANIDE COORDINATION POLYMERS WITH HYDRAZIDE LIGANDS

C. Theppitak^a, F. Kielar^b, K. Chainok^c

^a *Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathum Thani 12121, Thailand;* ^b *Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Muang, Phitsanulok 65000, Thailand;* ^c *Materials and Textile Technology, Faculty of Science and Technology, Thammasat University, Pathum Thani 12121, Thailand*

e-mail: kc@tu.ac.th

Crystalline lanthanide coordination polymers (LnCPs) have been intensively studied of the structure-property relationship in scientific and technological research due their potential applications as functional materials in optics, molecular magnetism, catalysis, and protonconduction. Herein, we describe the development on the crystal engineering of novel LnCPs based on hydrazide ligands with an emphasis on our contribution to the field. Paid to effectiveness in coordination driven self-assembly of the components leading to organized structures and properties is particular attention. The factors which prove to be of much importance in directing the synthetic pathway in these systems and the relationship between solid state crystal structures and luminescence properties are discussed.

Усмена саопштења

Oral presentations

**PRELIMINARNI REZULTATI EKSPERIMENTALNOG
ODREĐIVANJA GUSTINE NAELEKTRISANJA [Ni(L)py]
(H₂L = S-metilizotiosemikarbazon benzoilacetaona)**

M. V. Rodić^a, S. B. Novaković^b, V. M. Leovac^a, G. A. Bogdanović^b

^a Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija; ^b Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu, p.f. 522, 11001 Beograd, Srbija.

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

S-alkilovani tiosemikarbazoni (izotiosemikarbazoni) čine interesantnu klasu liganada, čija se kompleksirajuća svojstva značajno razlikuju od kompleksirajućih svojstava nealkilovanih analoga. U cilju detaljne karakterizacije kompleksa metala sa izotiosemikarbazonskim ligandima, eksperimentalno je određena raspodela elektronske gustine u molekulu [Ni(L)py], H₂L = S-metilizotiosemikarbazon benzoilacetaona. Dobijeni rezultati se mogu iskoristiti za nastavak studija elektrostatičkih svojstava jedinjenja koja sadrže tioureido fragment [1,2], kako bi se dobio uvid u uticaj alkilovanja atoma sumpora na njegovu sposobnost učešća u intermolekulskim interakcijama.

Difrakcioni podaci visoke rezolucije, prikupljeni na 100(1) K, sadržali su ukupno 259469 refleksija koje su, nakon odbacivanja odstupajućih vrednosti, usrednjene dajući 20887 nezavisnih refleksija sa ukupnom prosečnom multipletnošću merenja 11,6 i ukupnom kompletnošću od 96,5% do $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 1,157 \text{ \AA}^{-1}$ (99,3% do $(\sin \theta)/\lambda = 0,9 \text{ \AA}^{-1}$). Ovi podaci su iskorišćeni za određivanje elektronske strukture [Ni(L)py] utačnjavanjem multipola zasnovanim na Hansen–Kopensovom formalizmu [3]. Za utačnjavanje i topološku analizu dobijene totalne elektronske gustine korišćen je programski paket *XD2015* [4].

Kristalografski podaci: monoklinični kristalni sistem, $P2_1/a$, $a = 1,7490(4) \text{ \AA}$, $b = 7,7653(3) \text{ \AA}$, $c = 18,3717(6) \text{ \AA}$, $\beta = 95,317(2)^\circ$, $V = 1668,92(10) \text{ \AA}^3$.

Utačnjavanje sfernog modela (*SHELXL*) zasnovano na F^2 : 17448 nezavisnih refleksija, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$, 289 parametara, $R(F > 4\sigma(F)) = 0,0274$, $wR(F^2) = 0,0655$, $Goof = 0,895$. Utačnjavanje multipol modela (*XD2015*) zasnovano na F : 13147 nezavisnih refleksija, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$, $I/\sigma(I) > 3$, 670 parametara, $R(F) = 0,0158$, $wR(F^2) = 0,0331$, $Goof = 0,699$.

- [1] B.M. Francuski, S.B. Novaković, G.A. Bogdanović, *CrystEngComm*, **13** (2011) 3580–3591.
- [2] B.M. Francuski, S.B. Novaković, D.D. Francuski, G.A. Bogdanović, *Cryst. Growth Des.*, **17** (2017) 2993–3004.
- [3] N.K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **34** (1978) 909–921.
- [4] A. Volkov, P. Macchi, L.J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *XD2015 – A computer program package for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular energies from experimental and theoretical structure factors*, 2015.

Zahvalnica. M. Rodić se zahvaljuje Internacionalnoj uniji za kristalografiju (IUCr) na dodeljenim finansijskim sredstvima za učešće na Konferenciji.

**PRELIMINARY RESULTS OF EXPERIMENTAL CHARGE
DENSITY DETERMINATION OF [Ni(L)py]
(H₂L = benzoylacetone-S-methylisothiosemicarbazone)**

M. V. Rodić^a, S. B. Novaković^b, V. M. Leovac^a, G. A. Bogdanović^b

^a Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia; ^b Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia

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

S-alkylated thiosemicarbazones (the isothiosemicarbazones) comprise the interesting class of ligands, metal-binding properties of which are significantly different from those of their non-alkylated analogs. With the aim of detailed structural characterization of selected isothiosemicarbazone complexes, the electron density distribution in [Ni(L)py], H₂L = benzoylacetone S-methylisothiosemicarbazone, was experimentally determined. The obtained results can be further used for continuation of studies of the thioureido sulfur atom role in intermolecular interactions [1, 2], particularly emphasizing the influence of alkylation on its hydrogen bonding propensity.

High-resolution X-ray diffraction data collected at 100(1) K contained a total of 259469 reflections which are, after rejecting discordant measurements, merged to 20887 unique data with 11.6 overall average measurement multiplicity and 96.5% overall completeness up to $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 1.157 \text{ \AA}^{-1}$ (99.3% up to $(\sin \theta)/\lambda = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$). This dataset was used for determination of the electronic structure of [Ni(L)py] by means of multipole refinement based on Hansen–Coppens formalism [3]. Refinement procedures and topological investigation of the obtained total electron density were performed with the *XD2015* program package [4].

Crystallographic data: monoclinic crystal system, $P2_1/a$, $a = 1.7490(4) \text{ \AA}$, $b = 7.7653(3) \text{ \AA}$, $c = 18.3717(6) \text{ \AA}$, $\beta = 95.317(2)^\circ$, $V = 1668.92(10) \text{ \AA}^3$.

IAM refinement (*SHELXL*) based on F^2 : 17448 independent reflections, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$, 289 parameters, $R(F > 4\sigma(F)) = 0.0274$, $wR(F^2) = 0.0655$, $Goof = 0.895$. Multipole model refinement (*XD2015*) based on F : 13147 independent reflections, $[(\sin \theta)/\lambda]_{\max} = 1.1 \text{ \AA}^{-1}$, $I/\sigma(I) > 3$, 670 parameters, $R(F) = 0.0158$, $wR(F^2) = 0.0331$, $Goof = 0.699$.

- [1] B. M. Francuski, S.B. Novaković, G.A. Bogdanović, *CrystEngComm*, **13** (2011) 3580–3591.
- [2] B. M. Francuski, S.B. Novaković, D.D. Francuski, G.A. Bogdanović, *Cryst. Growth Des.*, **17** (2017) 2993–3004.
- [3] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. A*, **34** (1978) 909–921.
- [4] A. Volkov, P. Macchi, L. J. Farrugia, C. Gatti, P. Mallinson, T. Richter, T. Koritsanszky, *XD2015 – A computer program package for multipole refinement, topological analysis of charge densities and evaluation of intermolecular energies from experimental and theoretical structure factors*, 2015.

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

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ИЗОТИОЦИЈАНАТО КОМПЛЕКСА Zn(II) СА КОНДЕНЗАЦИОНИМ ПРОИЗВОДОМ 2-АЦЕТИЛПИРИДИНА И ЖИРАРОВОГ Т-РЕАГЕНСА

**М. Миленковић^а, А. Певец^б, Б. Чобелић^а, М. Стојичков^а, И. Турел^б,
К. Анђелковић^а**

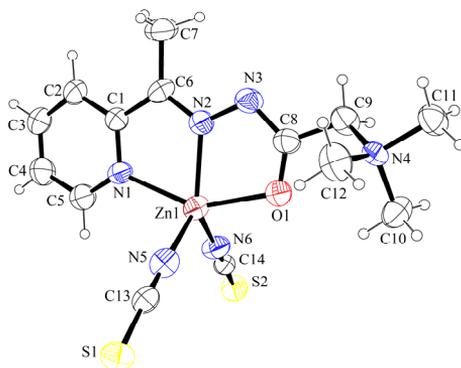
^аХемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија

^бФакултет за хемију и хемијску технологију, Универзитет у Љубљани, Вечна пот 113, 1000 Љубљана, Словенија

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

Мононуклеарни изотиоцијанато комплекс Zn(II) (**1**) чији је састав $[ZnL(NCS)_2] \cdot 0,5CH_3OH$ добијен је у реакцији $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, NH_4SCN и кондензационог производа 2-ацетилпиридина и Жираровог-Т реагенса (**HLCl**) у молском односу 1 : 1 : 4 у смеши растварача метанол/вода. У комплексу **1** Zn(II) је пентакоординан са пиридинским азотом, азометинским азотом и карбонилним кисеоником депротонованог хидразонског лиганда, и два N-координована тиоцијанато лиганда.

Кристалографски подаци за **1**: $C_{14,5}H_{20}N_6O_{1,5}S_2Zn$, $M_r = 431,85$, величина кристала $0,40 \times 0,20 \times 0,10$ mm, орторомбични кристални систем, просторна група $Aba2$, $a = 28,8353(16)$, $b = 15,7892(9)$, $c = 8,8470(6)$ Å; $V = 4027,9(4)$ Å³, $Z = 8$, $D_c = 1,424$ g cm⁻³, $R_{int} = 0,0558$, $R[I > 2\sigma(I)] = 0,0500$ и $wR_2 = 0,1257$ (сви подаци), $S = 1,050$.



Слика 1. Структура комплекса **1**.

Захваљујемо се Министарству науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије (ИО 172055) и Кристалографској међународној унији (IUCr) који су омогућили израду овог рада и учешће на конференцији.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ISOTHIOCYANATO Zn(II) COMPLEX WITH THE CONDENSATION PRODUCT OF 2-ACETILPYRIDINE AND GIRARD'S T-REAGENT

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

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

^b Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenia

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

In the reaction of **HLCI** with $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NH_4SCN in molar ratio 1 : 1 : 4 in methanol/water mixture of solvents, an mononuclear isothiocyanato Zn(II) complex (**1**) was obtained, with composition $[\text{ZnL}(\text{NCS})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{OH}$. In complex **1** Zn(II) is pentacoordinated with pyridine nitrogen, azomethine nitrogen and carbonyl oxygen atoms from deprotonated hydrazone ligand and two thiocyanate ligands coordinated through nitrogen atoms.

Crystal data of **1**: $\text{C}_{14.5}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_{1.5}\text{S}_2\text{Zn}$, $M_r = 431.85$, crystal size $0.40 \times 0.20 \times 0.10$ mm, orthorhombic crystal system, space group $Aba2$, $a = 28.8353(16)$, $b = 15.7892(9)$, $c = 8.8470(6)\text{Å}$; $V = 4027.9(4)\text{Å}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.424\text{g cm}^{-3}$, $R_{\text{int}} = 0.0558$, $R[\text{I} > 2\sigma(\text{I})] = 0.0500$ and $wR_2 = 0.1257$ (all data), $S = 1.050$.

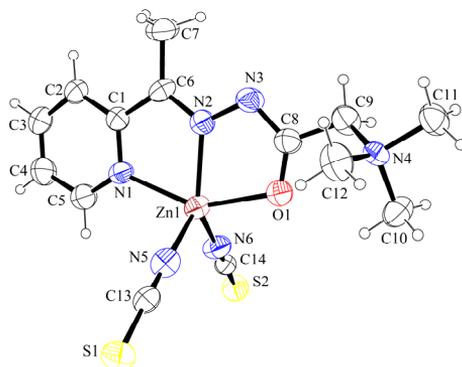


Figure 1. Structures of complexes **1**.

Acknowledgements This work was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia 172055 and International Union of Crystallography (IUCr).

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF THE FAR-FROM-EQUILIBRIUM ZINC ALUMINATE AND ITS RESPONSE TO THERMAL TREATMENT

M. Fabián^{a,b}, V. Šepelák^b, P. Bottke^c, M. Wilkening^c, V. Girman^d

^a The “Vinča” Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, POB 522, 11001 Belgrade, Serbia

^b Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 040 01 Košice, Slovakia

^c Institute for Chemistry and Technology of Materials, Graz University of Technology (NAWI Graz), Stremayrgasse 9, 8010 Graz, Austria

^d Institute of Physics, Pavol Jozef Šafárik University, Park Angelinum 9, 04154 Košice, Slovakia

e-mail: fabianm@saske.sk

Zinc aluminate (ZnAl_2O_4) nanoparticles with an average size of about 10 nm are synthesized via one-step mechanochemical processing of the $\text{ZnO}:\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stoichiometric mixture at ambient temperature. The mechanochemically induced formation of the phase is followed by XRD and ^{27}Al MAS NMR. High resolution TEM studies reveal a non-uniform nanostructure of mechanosynthesized aluminate consisting of ordered grains surrounded or separated by disordered surface and interfacial regions. Due to the capability of ^{27}Al MAS NMR to probe the local environment of the Al cations, valuable insights into the short-range structure of ZnAl_2O_4 on the Angström length scale are provided. It is demonstrated that the as-prepared aluminate possesses a partly inverse spinel structure with a far-from equilibrium arrangement of cations and distorted polyhedra, which are spatially confined to the surface and interfacial regions with a volume fraction of ca. 50% and a thickness of ca. 1 nm. The response of the nanostructured ZnAl_2O_4 to subsequent thermal treatment is further investigated. It turned out that the thermally induced grain growth is accompanied by a release of microstrain, by a shrinkage of the lattice parameter, as well as by a variation in the oxygen parameter and metal–oxygen bond lengths. Evidence is given of the thermally induced redistribution of cations approaching their equilibrium positions. Upon heating above 1100 K, mechanosynthesized ZnAl_2O_4 relaxes towards a structural state that is similar to the bulk one.

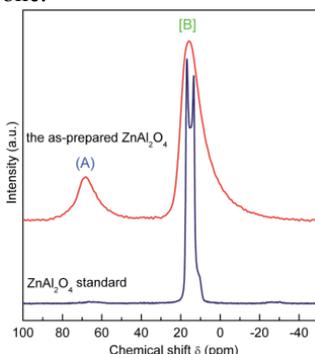


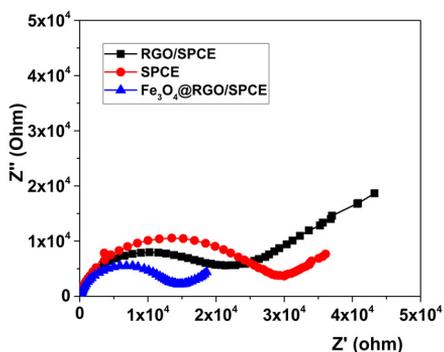
Fig. 1
Comparison of ^{27}Al MAS NMR spectra of the mechanosynthesized and the reference ZnAl_2O_4 recorded at 14.1 T and spinning speed of 30 kHz. The spectral peaks corresponding to (A)- and [B]-site Al ions are indicated in the figure.

РЕДУКОВАНИ ГРАФЕН ОКСИД ДЕКОРИСАН МАГНЕТИТОМ ЦВЕТНЕ МОРФОЛОГИЈЕ: СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА ЗА ПОБОЉШАНО УКЛАЊАЊЕ БОЈЕ REACTIVE BLUE 52

Д. Станковић^а, М. Огњановић^а, Б. Дојчиновић^б, Ж. Пријовић^а, Б. Антић^а

^а Институт за нуклеарне науке „Винча“, М. Петровића Аласа 12-14, 11000 Београд, Србија; ^б ИХТМ, Његошева 12, 11000, Београд, Србија
e-mail: daliborstankovic@vin.bg.ac.rs

У овом раду је предложен нов приступ за уклањање синтетичких органских боја базиран на штампаној електроди модификованој са наноконпозитом добијеним декорисањем редукованог графен оксида (РГО) са наночестицама магнетита (Fe_3O_4) цветне морфологије. Наночесице магнетита су синтетисане користећи полиол методу. Fe_3O_4 @РГО наноконпозит је синтетисан користећи микроталасно-хидротермалну методу. Добијени материјал је карактерисан трансмисионом електронском микроскопијом, рендгенском дифракцијом, Z-потенцијалом и електрохемијским методама. Импедансни тестови су показали да синергијски ефекат ових материјала смањује отпор система и побољшава каталитичке особине композита, што је потврђено и цикличном волтаметријом, где је показано повећање електрохемијски активних центара на површини електроде (Слика 1).



Слика 1. Резултати електрохемијске импедансне спектроскопије

Добијени резултати показују да је са предложеним приступом потребно време за уклањање одабраног загађивача 30 минута, на потенцијалу од 3 V користећи калујим-хлорид као помоћни електролит. Ефикасност уклањања боја је 99 %, док је смањење хемијске потрошње кисеоника 40 %, а укупног органског угљеника 20 %, после само једног сата третмана. Сем тога, примењена је одлична стабилност система (животни век електроде), где параметри уклањања остају исти и након 50 циклуса употребе електроде. У закључку се може рећи да, примењена електрохемијска процедура за уклањање загађивача може да отвори нову област за коришћење штампаних електрода.

SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND APPLICATION OF Fe_3O_4 NANOFLOWERS/REDUCED GRAPHENE OXIDE COMPOSITE FOR ENHANCED REMOVAL OF REACTIVE BLUE 52

D. Stanković^a, M. Ognjanović^a, B. Dojčinović^b, Ž. Prijović^a, B. Antić^a

^a Institute of Nuclear Sciences Vinca, Mike Petrovica Alasa 12-14, Belgrade, Serbia;

^b ICTM, Njegoseva 12, 11000 Belgrade, Serbia

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

In this study we proposed a novel platform for the removal of synthetic organic dyes based on screen printed electrode (SPCE) supported with nanocomposite obtained by decoration of reduced graphene oxide (RGO) with a magnetite (Fe_3O_4) nanoflowers ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{RGO}/\text{SPCE}$). Magnetite nanoflowers were synthesized by polyol mediated reduction of iron(III) chloride and characterized. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{RGO}$ nanocomposite was synthesized using microwave hydrothermal assisted procedure. Materials were characterized using transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Z-sizer and electrochemical methods. Impedance tests (EIS) indicate that the synergetic effect of these materials reduces resistivity of the system and improves catalytic activity of the composite (Figure 1), which was confirmed by cyclic voltammetry (CV tests) indicating high increase of the electrochemically active surface area sites.

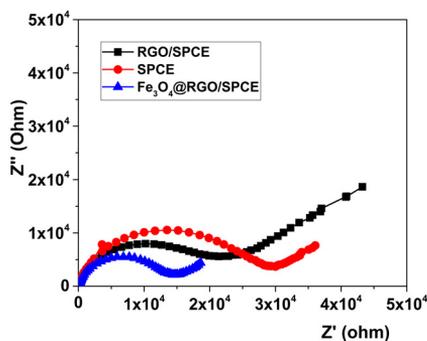


Figure 1. EIS spectra of the synthesized materials

Obtained results clearly indicate that with this approach the optimum removal time of selected pollutant was only 30 minutes at 3 V and with potassium chloride as supporting electrolyte. After only one hour of the treatment, the color removal efficiency of 99 % was noticed as well as the decrease of chemical oxygen demand (COD) of 40 % and total organic carbon of about 20 %. Nonetheless, the high stability (service life) of the prepared system using $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{RGO}/\text{SPCE}$ electrode was noticed and almost the same removal efficiency was achieved after 50 cycles of usage. Overall, the electrochemical removal procedure proposed in this study can be found as reliable novel system, opening a new approach to use screen printed based electrodes.

СТРУКТУРЕ КОМПЛЕКСА Cd(II) СА 2-АЦЕТИЛПИРИДИН-АМИНОГВАНИДИНОМ И ПСЕУДОХАЛОГЕНИДИМА КАО МОСТОВНИМ ЛИГАНДИМА

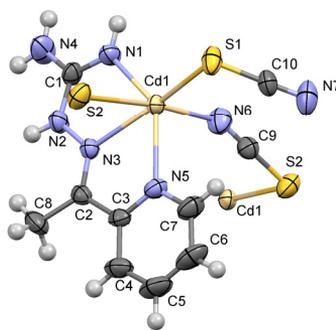
М. М. Радановић^а, В. Г. Бујић^а, Љ. С. Војиновић-Јешин^а, М. В. Родић^а, В. М. Леовац^а, Ж. К. Јаћимовић^б

^аУниверзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Трг Доситеја Обрадовића 3, Нови Сад, Србија; ^бУниверзитет Црне Горе, Металуршко-технолошки факултет, Подгорица, Црна Гора
e-mail: mirjana.lalovic@dh.uns.ac.rs

Реакцијом топлих водених раствора кадмијум(II)-ацетата и тиоцијанатне соли 2-ацетилпиридин-аминогванидин (L-2HNCS) у молском односу 1:1 добијени су монокристали полимерног комплекса $[\{Cd(L)(SCN)(\mu_{1,3}-NCS)\}_n]$ (**1**), док је у реакцији хлоридних соли кадмијума(II) и лиганда у присуству цијаната добијен димерни комплекс формуле $[\{Cd(L)Cl(\mu_{1,1}-NCO)\}_2]$ (**2**). Комплекси су окарактерисани елементалном анализом, IR спектроскопијом, кондуктометријским мерењима и рендгенском структурном анализом.

Хелатни лиганд је у овим комплексима координован у неутралној форми на уобичајени N_3 тридентатни начин - преко пиридинског, азометинског и имино атома азота аминогванидинског фрагмента. Cd(II) је смештен у деформисаном октаедарском окружењу, које је поред тридентатне координације Шифове базе, у комплексу **1** (слика 1) реализовано монодентатном координацијом SCN^- јона преко атома сумпора, као и $\mu_{1,3}$ координацијом два NCS^- јона који повезују два суседна централна јона. У комплексу **2** (Fig. 2), поред хелатног лиганда у координационој сфери присутан је и хлоридни јон, као и два цијанатна јона, који преко атома азота мостовно повезује две подјединице димера.

Све дужине веза Cd–лигатор хелатног лиганда веза у комплексу **1** су у опсегу 2,253(2)–2,360(1) Å, с тим да је веза са пиридинским атомом азота најдужа, док је веза са атомом азота имино-групе аминогванидинског фрагмента најкраћа. Од свих метал-лигатор веза најдужа је веза са атомом сумпора из тиоцијанатног јона који има мостовну улогу. Сличан тренд уочен је и за дужине веза у комплексу **2**. Лигандни систем у комплексу **2** поседује висок степен планарности, док је у комплексу **1** дошло до значајнијег увијања око C1–N2 везе.



Слика 1. Молекулска структура комплекса **1**

М. М. Радановић се захваљује IUCr (Интернационалној унији за кристалографију) на додељеној стипендији за учешће на Конференцији.

STRUCTURES OF Cd(II) COMPLEXES WITH 2-ACETILPYRIDINE-AMINO GUANIDINE AND PSEUDOHALOGENIDE BRIDGING LIGANDS

M. M. Radanović^a, V. G. Bujić^a, Lj. S. Vojinović-Ješić^a, M. V. Rodić^a, V. M. Leovac^a, Ž. K. Jaćimović^b

^aUniversity of Novi Sad, Faculty of Sciences, Novi Sad, Serbia; ^bUniversity of Montenegro, Faculty of Metallurgy and Technology, Podgorica, Montenegro
e-mail: mirjana.lalovic@dh.uns.ac.rs

Reaction of warm aqueous solutions of cadmium(II)-acetate and 2-acetylpyridine-aminoguanidine dihydrogendithiocyanate (L·2HNCS) in molar ratio 1:1 resulted in formation of single crystals of the polymeric complex $[\{Cd(L)(SCN)(\mu_{1,3}-NCS)\}_n]$ (**1**). In the reaction of chloride salts of cadmium(II) and the ligand in the presence of cyanate ions dimeric complex of the formula $[\{Cd(L)Cl(\mu_{1,1}-NCO)\}_2]$ (**2**) was obtained. Complexes are characterized by elemental analysis, IR spectra, conductometric measurements and X-ray analysis.

In both complexes Schiff base is coordinated in its neutral form, in a usual N_3 tridentate mode, *via* pyridine, azomethine and nitrogen atom of aminoguanidine residue. In **1** Cd(II) is situated in octahedral N_4S_2 environment of three N-donors of chelating ligand and one S atom of monodentate coordinated SCN^- ion, as well as N and S-atoms of two bridging NCS^- ions. In **2** (Fig. 2), beside the molecule of Schiff base coordination sphere contains one chloride-ligand and two cyanate ions, which are connecting subunits of the dimer through N-atoms as bridges.

Among all Cd-ligand of the chelating ligand bonds, in both complexes Cd–N1 bond is the shortest, while the one with pyridine nitrogen is the longest. In **1** the torsion along C1–N2 bond is pronounced, while in **2** Schiff base shows high degree of planarity. It could be concluded that coordination of the rigid Schiff base molecule leads to slight conformational changes, that are best described by the shortening of N1–N5 distance for ca. 0.2 Å in **1** and for ca. 0.15 Å in **2** compared with the structure of free ligand salts [1, 2].

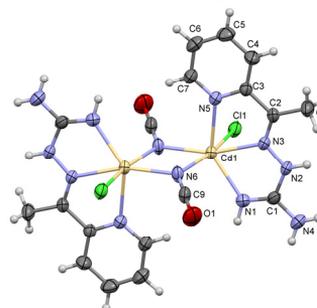


Fig. 2. Molecular structure of **2**

[1] M. M. Radanović, S. B. Novaković, Lj. S. Vojinović-Ješić, M. V. Rodić, V. M. Leovac, *J. Serb. Chem. Soc.* 83 (2018) 157-166.

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

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

ДОКАЗ О ЈАКИМ МЕТАЛ-ВОДОНИК ИНТЕРАКЦИЈАМА У КРИСТАЛНИМ СТРУКТУРАМА КОМПЛЕКСА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА

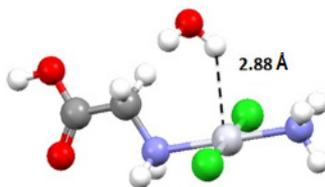
Д. Ж. Вељковић^a, А. Ђуновић^a, Д. Кретић^a, С. Д. Зарић^a

^aУниверзитет у Београду - Хемијски факултет, Студентски трг 12-16, Београд
e-mail: vdusan@chem.bg.ac.rs

Прва истраживања о метал-водоник интеракцијама појавила су се пре четири деценије и углавном су се фокусирали на платина (II) једињења [1]. Иако се метали обично не сматрају акцепторима у водоничним везама, доказано је да они могу играти важну улогу у овом типу нековалентних интеракција. Овде су приказани квантохемијски и кристалографски докази о постојању веома јаким водоничних веза између молекула воде и различитих Ir, Rh, Pt и Pd комплекса [2].

Геометрије и енергије О-Н/М интеракција су израчунате за модел системе који садрже молекула воде и квадратно-планарне ацетилацетонато комплексе Ir, Rh, Pt и Pd. Проучавани су како неутрални тако и негативно наелектрисани ацетилацетонато комплекси који садрже en, H₂O, CO, CN⁻ и OH⁻ лиганде. Резултати квантохемијских прорачуна су показали да [Ir(acac)(en)] комплекс гради најјаче О-Н/М интеракције са водом (-9,83 kcal/mol).

На основу резултата квантохемијских прорачуна претражена је Кембричка база кристалографских података да би се издвојиле све кристалне структуре које садрже О-Н/М интеракције између комплекса Ir, Rh, Pd и Pt и О-Н фрагмента.



Кристална структура SSAPGC11 у којој се јавља О-Н/Pt интеракција.

Резултати квантохемијских прорачуна и анализа кристалних структура указују да О-Н/М интеракције између неутралних комплекса и молекула воде које су проучаване у овом раду спадају међу најјаче водоничне везе између неутралних врста. Израчунате О-Н/М интеракције између [Ir(acac)(en)] комплекса и молекула воде (-9,83 kcal/mol) су знатно јаче од конвенционалне водоничне везе између два молекула воде (-4,84 kcal/mol).

Захвалница:

Овај рад је подржан од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије [пројекат бр. 172065]. Д. Ж. Вељковић се захваљује ИУСг за финансијску подршку.

[1] E. R. T. Tiekink, *Coordination Chemistry Reviews*, **345** (2017) 209–228.

[2] G. V. Janjić, M. D. Milosavljević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19** (2017) 8657–8660.

EVIDENCE OF STRONG METAL-HYDROGEN INTERACTIONS IN CRYSTAL STRUCTURES OF TRANSITION METAL COMPLEXES

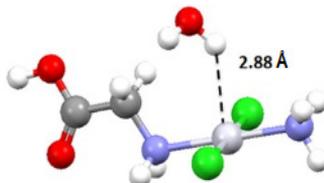
D. Ž. Veljković^a, A. Đurđević^a, D. Kretić^a, S. D. Zarić^a

^a *University of Belgrade - Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade*
e-mail: vdusan@chem.bg.ac.rs

First studies of metal-hydrogen interactions were reported four decades ago and were mainly focused on platinum (II) compounds [1]. Although metals are not usually recognized as acceptors in hydrogen bonding, evidence showed that they can play important role in this type of noncovalent interactions. Here we present quantum chemical and crystallographic evidence of very strong hydrogen bonds between water molecule and different Ir, Rh, Pt and Pd complexes [2].

Geometries and energies of O-H/M interactions were calculated on model systems containing water molecule and square-planar acetylacetonato complexes of Ir, Rh, Pt and Pd atoms. Both neutral and negatively charged acetylacetonato complexes containing en, H₂O, CO, CN⁻ and OH⁻ ligands were studied. Results of quantum chemical calculations revealed that [Ir(acac)(en)] complex forms the strongest O-H/M interactions with water (− 9.83 kcal/mol).

Based on the results of quantum chemical calculations, Cambridge Structural Database was searched to find all crystal structures containing O-H/M interactions between complexes of Ir, Rh, Pd and Pt and O-H fragments.



Crystal structure CCAPGC11 containing O-H/Pt interaction.

Results of quantum chemical calculations and analysis of crystal structures suggest that O-H/M interactions between neutral complexes and water molecule studied in this work are among the strongest hydrogen bonds between neutral species. Calculated O-H/M interaction between [Ir(acac)(en)] complex and water molecule (− 9.83 kcal/mol) is considerably stronger than conventional hydrogen bond between two water molecules (− 4.84 kcal/mol).

Acknowledgements:

This work was supported by the Serbian Ministry of Education, Science and Technological Development [grant number 172065]. D. Ž. Veljković would like to thank IUCr for financial support.

[1] E. R.T. Tiekink, *Coordination Chemistry Reviews*, **345** (2017) 209–228.

[2] G. V. Janjić, M. D. Milosavljević, D. Ž. Veljković, S. D. Zarić, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19** (2017) 8657-8660.

ДА ЛИ СУ ФОСФИНО-БОРАНСКИ ПАРОВИ КЛАСИЧНИ ИЛИ ФРУСТРИРАНИ? АНАЛИЗА КЕМБРИЧКЕ КРИСТАЛОГРАФСКЕ БАЗЕ ПОДАТАКА.

М. Р. Миловановић^{а,б}, Ј. М. Андрић^в, В. Б. Медаковић^а, Ј.-Р. Дјукић^б, С. Д. Зарић^{а,г}

^аХемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг, 12-16, 11000 Београд, Србија; ^бLCSOM, Institut de Chimie de Strasbourg (UMR 7177), Université de Strasbourg, 4, rue Blaise Pascal; 67000 Strasbourg, France; ^вИновациони центар, Хемијски факултет, Студентски трг, 12-16, 11000 Београд, Србија; ^гDepartment of Chemistry, Texas A & M University at Qatar, P.O. Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: milovanovicmilan11@gmail.com

Дуго је познато да већина фосфино - боранских (Луисових (Lewis) киселинско-базних) парова гради класичну ковалентну везу између киселинско - базних центара [1], међутим, откриће „фрустрираних“ Луисових киселинско - базних парова (FLPs), међу којима су најизучаванији 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 [2].

Студија фосфино - боранских интеракција [3] базирана је на анализи кристалних структура архивираних у Кембричкој кристалографској бази података (CSD). Описане су разлике кристалографских параметара у фосфино-боранским паровима, а ти подаци су омогућили поређење структура фрустрираних и класичних Луисових парова.

Највећи број кристалних структура (78,1%) садржи BH_3 као боран. У тим системима, бор-фосфор растојање је краће у поређењу са системима где је атом бора окружен групама које су различите од атома водоника. Анализа CSD података показала је да FLPs међу свим фосфино-боранским паровима имају тенденцију ка најдужим бор-фосфор растојањима, као и различите остале геомеријске параметере. Подаци пронађени у кристалним структурама показују да је већина фрустрираних фосфино-боранских парова премошћена. Мањина непремошћених FLPs-а, поред атома фосфора и бора, садржи и друге хетероатоме (на промер O, N, S). Дакле, пронађено је да прави FLPs не могу бити изоловани. Овај рад такође предаже ревидирање номенклатуре уводећи израз “лабави” (Loose) Луисови парови.

Посебна захвалност је упућена Интернационалној кристалографској унији (IUCr), која је омогућила презентовање овог рада на XXV Конференцији Српског кристалографског друштва.

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

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

[3] M. M. Milovanović, J. M. Andrić, V. B. Medaković, J.-P. Djukic, S. D. Zarić, *Acta Cryst.* B74 (2018) doi:10.1107/S2052520618003736.

ARE PHOSPHINE-BORANE PAIRS CLASSICAL OR FRUSTRATED? ANALYSIS OF CAMBRIDGE STRUCTURAL DATABASE.

M. R. Milovanović^{a,b}, J. M. Andrić^c, V. B. Medaković^a, J.-P. Djukic^b, S. D. Zarić^{a,d}

^a Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, 11000, Serbia; ^b Institut de Chimie de Strasbourg, UMR 7177 CNRS, Université de Strasbourg, 4, rue Blaise Pascal, Strasbourg, 67000, France; ^c Innovation center, Department of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, 11000, Serbia; ^d Texas A&M University at Qatar, Education City, PO Box 23874, Doha, Qatar
e-mail: milovanovicmilan11@gmail.com

It has been long known that most of the phosphine-borane (Lewis acid - base) pairs make a classical covalent bond between the acid – base centers [1], however, the discovery of “frustrated” Lewis acid - base pairs (FLPs), among which tris(pentafluorophenyl)borane with a variety of phosphines are the most studied ones, showed a great influence of the non-covalent interactions in these systems, and opened a new field of research in chemistry [2].

The phosphine-borane interactions study [3] was based on the analysis of crystal structures archived in the Cambridge Structural Database (CSD). The differences in crystallographic parameters of various phosphine – borane pairs have been described and the data enabled to compare structures with FLPs and structures with classical Lewis pairs.

Most of the crystal structures (78.1%) contain the BH₃ as borane. In these systems, the boron-phosphorus distance is shorter compared to systems where the boron atom is surrounded by groups different than hydrogen atoms. The analysis of the CSD data has shown that FLPs have a tendency for the highest boron-phosphorus distance among all phosphine-borane pairs, as well as different other geometrical parameters. The data found in crystal structures show that most of the frustrated phosphine-borane pairs are bridged ones. The minority of non-bridged FLPs structures contain, beside phosphorus and boron atoms, other heteroatoms (O, N, S for instance). Therefore, it was found that truly FLPs could not be isolated. The report also suggests on a revising of the nomenclature of the pairs by introducing a term “Loose” Lewis pairs.

Special gratefulness is referred to the International Union of Crystallography (IUCr), which has made a presenting of this work on the 25th Conference of Serbian Crystallographic Society possible.

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

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

[3] M. M. Milovanović, J. M. Andrić, V. B. Medaković, J.-P. Djukic, S. D. Zarić, *Acta Cryst. B* 74 (2018) doi:10.1107/S2052520618003736.

МИКРОСТРУКТУРНА АНАЛИЗА ЧИСТИХ И СУПСТИТУИСАНИХ НАНОЧЕСТИЦА МАГНЕТИТА СА ПОБОЉШАНОМ ЕФИКАСНОШЋУ ЗА МАГНЕТНУ ХИПЕРТЕРМИЈУ

Н. Јовић Орсини^а, М. М. Милић^а, Т. Е. Торес^б, Г. Ф. Гоја^б

^аИнститут за наукарне науке „ВИНЧА“; Универзитет у Београду, Београд, Србија; ^бИнститут за нанонауке Арагон, Департман за физику чвстог стања, Универзитет у Сарагоси, Сарагоса, Шпанија

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

Магнетне наночестице на бази оксида гвожђа, нарочито магнетит (Fe_3O_4), обимно се испитују као дијагностички и терапеутски агенси. Њихова способност да локално генеришу топлоту када се изложе променљивом (АС) магнетном пољу тестира се за хипертермијски третман оболелих ћелија и ткива. Максималне перформансе грејања очекују се код наночестица чија је величина блиска вредности која одређује прелазак из суперпарамагнетног у феромагнетно стање. На основу експерименталних резултата, честице Fe_3O_4 величине $\sim 15\text{-}25$ nm имају добра хипертермијска својства мерена под физиолошки релевантним условима.

У овом раду, наночестице магнетита, чистог и делимично супституисаног јонима Zn или Mn и Zn, обложене олеинском киселином, синтетисане су методом термичког разлагања. Наночестице добијене из раствора су окарактерисане XRPD, TEM и EDX техникама. Оне имају спинелну структуру ($S.G. Fd\bar{3}m$), средњу величину 27 (чисти Fe_3O_4), 18 (Zn- Fe_3O_4) и 17 nm ((Mn,Zn)- Fe_3O_4), уску дистрибуцију величине, и кубну или октаедарску морфологију. SQUID магнетометар и Мезбауерова спектроскопија коришћени су за магнетну карактеризацију узорака. Ефикасност грејања ферофлуида, састављених од овде испитаних наночестица диспергованих у хексану, тестирана је мерењем специфичне брзине апсорпције (*SAR*). Структурни и микроструктурни параметри узорака добијени су утачавањем дифрактограма праха у *Fullprof* програму базираном на Ритвелдовој методи. Током анализе микроструктурних параметара, размотрене су различите комбинације изотропног/анизотропног ширења линија услед коначне величине кристалита и микронапрезања. Најбоље резултате даје модел у коме се поред анизотропног ширења линија услед коначне величине кристалита, уводи и изотропни допринос ширењу линија, док се ширење услед микронапрезања описује изотропним моделом. Параметар решетке код сва три узорка има вредности типичне за волуминозни магнетит, $a=(8.3917(3)\text{-}8.3965(3))$ Å. Утачањена вредност величине кристалита за чист, цинком- и (Mn,Zn)-допирани магнетит је: 22, 16, 14 nm, респективно. Мала микронапрезања у сва три узорка указују на малу густину дефеката у структури, што је такође потврђено HRTEM-ом. У супституираним узорцима, који имају сличну величину наночестица и степен супституције, микронапрезање има веома блиске вредности, док је у чистом магнетиту мање. Најбоље хипертермијске перформансе (највишу *SAR* вредност) показују цинком супституисане наночестице магнетита величине 18 nm (*SAR* ~ 660 W/g), а затим (Mn,Zn)-допирани Fe_3O_4 (~ 570 W/g) и чисти Fe_3O_4 (~ 280 W/g), мерено у АС пољу амплитуде, $H_0 = 23,87$ kA/m и фреквенције, $f = 228$ kHz.

MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF PURE AND SUBSTITUTED MAGNETITE NANOPARTICLES WITH IMPROVED MAGNETIC HYPERTHERMIA EFFICIENCY

N. Jović Orsini^a, M. M. Milić^a, T. E. Torres^b, G. F. Goya^b

^a *Institute of Nuclear Sciences "VINČA", University of Belgrade, Belgrade, Serbia,*^b
*Instituto de Nanociencia de Aragón and Departamento de Física de la Materia
Condensada, Universidadde Zaragoza, Zaragoza, Spain*
e-mail: natasaj@vin.bg.ac.rs

Magnetic nanoparticles based on iron oxide, especially magnetite (Fe_3O_4), are widely investigated as diagnostic and therapeutic agents. Their ability to generate localized heat upon excitation with an AC magnetic field has been explored for hyperthermia treatment of diseased cells and tissues. The maximum heating performance are expected from nanoparticles whose size is close to the value which determines transition from superparamagnetic to ferromagnetic state. In the experiments, ~15-25 nm sized magnetic iron oxide nanoparticles show good heating efficiency under physiologically relevant conditions.

In this work, magnetite nanoparticles, pure and partially substituted with Zn or Mn and Zn, capped with oleic acid, were synthesized by thermal decomposition method. The nanoparticles obtained from the solution were characterized by XRPD, TEM and EDX. According to XRPD and TEM results they display the spinel structure (S.G. $Fd\bar{3}m$), a mean size of 27 (pure Fe_3O_4), 18 (Zn- Fe_3O_4) and 17 nm ((Mn,Zn)- Fe_3O_4), a narrow size distribution and cubic- or octahedral-like shape. SQUID magnetometry and Mössbauer spectroscopy were used to performed the magnetic characterization of the samples. The heating efficiency of ferrofluids composed of here investigated nanoparticles dispersed in hexane, were tested by measuring the specific absorption rate (SAR). The structural and microstructural parameters of the samples were refined using the XRD data and the program *Fullprof* based on Rietveld profile matching method. All parameters were refined in a model in which the stoichiometry of the samples was adjusted according to the results obtained by EDX analysis, while the cations distribution was modeled in accordance with the preferred cations occupancy. When microstructural analysis was applied, different combinations of the isotropic/anisotropic *size* and *strain* broadening were considered. The very good refinement was achieved when, in addition to the anisotropic *size* broadening (which contribute to the Lorentzian component of the profile function), we introduced a contribution of an isotropic *size* broadening via a Gaussian function, and kept the isotropic *strain* broadening model. Lattice parameter in all three samples shows typical values of bulk magnetite, $a=(8.3917(3)-8.3965(3))$ Å. The refined crystallite size, d_{XRD} , for pure, Zn- and (Mn,Zn)-doped Fe_3O_4 NPs, was found to be 22, 16, 14 nm, respectively. A low value of the microstrain in all three samples indicates the low density of crystal imperfections, what is also confirmed by HRTEM. In substituted Fe_3O_4 nanocrystals, with similar particle size and substitution level, microstrain is almost of the same order, while in pure magnetite microstrain decreases. The 18 nm-sized Zn-doped Fe_3O_4 nanocubes exhibit the highest SAR value, ~660 W/g, followed by (Mn,Zn)-doped Fe_3O_4 (~570 W/g) and pure Fe_3O_4 (~280 W/g), measured in AC field with amplitude, $H_0=23.87$ kA/m and frequency, $f=228$ kHz.

СИНТЕЗА, КРИСТАЛНА СТРУКТУРА И МАГНЕТНЕ ОСОБИНЕ $\text{CaRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0,03$)

И. М. Брадарих^a, В. М. Матић^a, И. Савић^b

^aИнститут за нуклеарне науке "Винча", Лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје, Универзитет у Београду;^b Физички факултет, Универзитет у Београду
e-mail: bradadic@vin.bg.ac.rs

Перовскити представљају широку класу материјала који поседују разноврсне физичке особине, почев од суперпроводности, колосалне магнето-отпорности до магнетних и фeroелектричних особина. Калцијум рутенат кристалише у ромбичној модификацији идеалне кубне перовскитне структуре, где ротација и померај кисеоничних октаедара играју важну улогу у дефиницији особина једињења. Сматра се да се CaRuO_3 налази у близини квантне критичне тачке због особина које знатно одступају од особина Фермијеве течности, а које су изражене у температурској зависности електричног отпора, оптичке проводљивости и специфичне топлоте [1-6]. У овом излагању ћемо кроз детаљна магнетна мерења показати да магнетни одговор система у зависности од температуре одговара критичном успоравању спинских флукуација приликом хлађења ка $T = 0$ К. Ова опажања смо потврдили у магнетним мерењима на $\text{Ca}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$, која показују изражени магнетни одговор управо на температурама које одговарају аномалијама код чистог једињења.

- [1] L. Klein, L. Antognazza, T. H. Geballe, M. R. Beasley, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 1448.
- [2] G. Cao, O. Korneta, S. Chikara, L. E. DeLong, and P. Schlottmann, *Solid State Commun.*, **148** (2008) 305.
- [3] J. Gunasekera, L. Harriger, T. Heitmann, A. Dahal, H. Knoll, and D. K. Singh, *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 241103.
- [4] N. Kikugawa, L. Balicas, and A. P. Mackenzie, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78** (2009) 014701.
- [5] Y. S. Lee, J. Yu, J. S. Lee, T. W. Noh, T.-H. Gimm, Han-Yong Choi, C. B. Eom, *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 041104.
- [6] M. Schneider, D. Geiger, S. Esser, U. S. Pracht, C. Stingl, Y. Tokiwa, V. Moshnyaga, I. Sheikin, J. Mravlje, M. Scheffler, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. Lett.*, **112** (2014) 206403.

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE, AND MAGNETIC PROPERTIES OF $\text{CaRu}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ($x=0; 0.03$)

I. M. Bradarić^a, V. M. Matić^a, Ilija Savić^b

^a *Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Laboratory for Theoretical and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia;* ^b *Faculty of Physics, University of Belgrade, Studentski trg 12, 11001 Belgrade, Serbia*
e-mail: bradadic@vin.bg.ac.rs

Perovskites represent the wide class of materials exhibiting many different physical properties ranging from superconductivity, colossal magnetoresistance to ferroelectricity. Calcium ruthenate crystallizes in the orthorhombic modification of the ideal cubic perovskite structure, within which rotation and tilting of the oxygen octahedra play an important role in the definition of the properties of the material. It is widely believed that CaRuO_3 is located close to a quantum critical point due to the strong non-Fermi-liquid behavior expressed in the temperature dependence of electronic transport, optical conductivity, and specific heat [1-6]. We will show here through detailed magnetic measurements that temperature dependence of the magnetic response of the system corresponds to the critical slowing of spin fluctuations towards $T = 0$ K. We confirm these observations by magnetic measurements of $\text{CaRu}_{0.97}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_3$, which show a pronounced magnetic response corresponding to the anomalies observed in the pure compound.

- [1] L. Klein, L. Antognazza, T. H. Geballe, M. R. Beasley, and A. Kapitulnik, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 1448.
- [2] G. Cao, O. Korneta, S. Chikara, L. E. DeLong, and P. Schlottmann, *Solid State Commun.*, **148** (2008) 305.
- [3] J. Gunasekera, L. Harriger, T. Heitmann, A. Dahal, H. Knoll, and D. K. Singh, *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 241103.
- [4] N. Kikugawa, L. Balicas, and A. P. Mackenzie, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **78** (2009) 014701.
- [5] Y. S. Lee, J. Yu, J. S. Lee, T. W. Noh, T.-H. Gimm, Han-Yong Choi, C. B. Eom, *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 041104.
- [6] M. Schneider, D. Geiger, S. Esser, U. S. Pracht, C. Stingl, Y. Tokiwa, V. Moshnyaga, I. Sheikin, J. Mravlje, M. Scheffler, and P. Gegenwart, *Phys. Rev. Lett.*, **112** (2014) 206403.

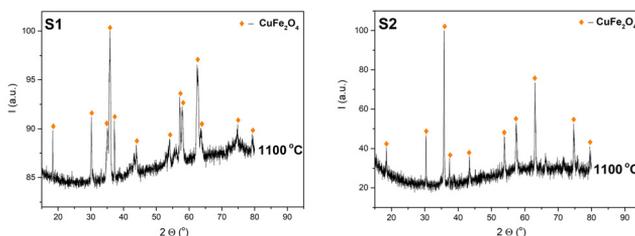
ЕВОЛУЦИЈА СТРУКТУРНИХ СВОЈСТАВА CuFe_2O_4 И $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ИНИЦИРАНА ТЕРМИЧКИМ ТРЕТМАНОМ

В. Н. Николић^а, М. М. Милић^а

^аЛабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје, Институт за нуклеарне науке "Винча", Универзитет у Београду, Србија
e-mail: violeta@vinca.rs

CuFe_2O_4 фаза представља предмет научног испитивања због потенцијалне примене у различитим областима истраживања (електрохемија, катализа). У овој студији, испитивани узорци су припремљени методом ко-преципитације. Узорак S1 је добијен мешањем Cu^{2+} и Fe^{3+} нитратних соли у моларном односу 0.003 : 0.003, док узорак S2 садржи смањену количину Fe^{3+} јона ($\text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0.003 : 0.0024$ мола). Узорак S3 је припремљен као контролни узорак, идентичном методом припреме без Cu^{2+} јона ($\text{Fe}^{3+} = 0.003$ мол), како би се испитао утицај Cu^{2+} јона на производ синтезе. Припремљени прахови су подвргнути даљем термичком третману на 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C и 1100 °C током 3h.

Анализа рендгенске дифракције (XRD) коришћена је за испитивање структуре жарених прахова. Пре процеса жарења, узорак S1 садржао је 2-линијски ферихидрид (2L-Fhyd), узорак S2-CuO, и узорак S3 је садржао 2-линијски ферихидрид. Термички третман је проузроковао структурну еволуцију испитиваних узорака. S1 задржава присуство 2L-Fhyd и након жарења на 300 °C. Жарење на вишим температурама до 1100 °C резултирало је појавом CuFe_2O_4 и CuO. После жарења на 1100 °C примећена је само тетрагонална (t) CuFe_2O_4 фаза. Узорак S2 показује убрзану трансформацију у CuFe_2O_4 и CuO на 300 °C. Обе фазе су присутне до 1100 °C, када је примећена само спинела (s) CuFe_2O_4 фаза.



Дифрактограми узорака S1 (t- CuFe_2O_4) и S2 (s- CuFe_2O_4) жарених на 1100 °C током 3h.

Са друге стране, нежарени узорак S3 након жарења на 300 °C показује присуство чистог $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а током даљег жарења је примећено издужење и сужавање дифракционих максимума, што указује на раст нанокристала хематита. Шерерова једначина примењена је за одређивање величине кристалита. Дискутован је утицај услова синтезе на структурну трансформацију и величину нанокристала присутних у испитиваним узорцима.

Виолета Николић се захваљује Међународној унији за кристалографију (IUCr) која је омогућила учествовање на овој конференцији.

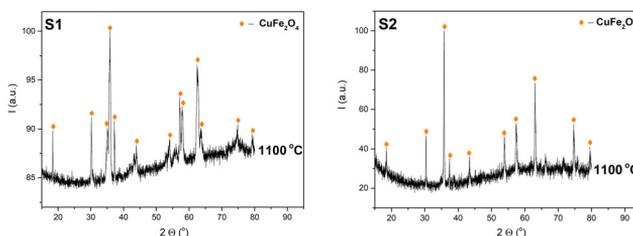
EVOLUTION OF CuFe_2O_4 AND $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ STRUCTURAL PROPERTIES INITIATED BY THERMAL TREATMENT

V. N. Nikolić^a, M. M. Milić^a

^a*Department of Theoretical and Condensed Matter Physics, Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Serbia*
e-mail: violeta@vinca.rs

CuFe_2O_4 phase has been a subject of scientific research due to its potential various applications in different research and technological areas (electrochemistry, catalysis). In this study, investigated samples were prepared by co-precipitation synthesis method. Sample S₁ was obtained by mixing Cu^{2+} and Fe^{3+} nitrate salts in the molar ratio 0.003 : 0.003, whereas sample S₂ comprised reduced amount of the Fe^{3+} ions ($\text{Cu}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 0.003 \text{ mol} : 0.0024 \text{ mol}$). Sample S₃ was prepared as the control sample, by identical preparation method but without Cu^{2+} ions ($\text{Fe}^{3+} = 0.003 \text{ mol}$), in order to investigate influence of the Cu^{2+} ions on the synthesis product. Prepared dried powders were subjected to the further annealing treatment, at 300 °C, 500 °C, 700 °C, 900 °C and 1100 °C for 3h.

X-ray diffraction (XRD) analysis was used to investigate structure of the annealed powders. Before annealing process, sample S₁ contained 2-line ferrihydrite (2L-Fhyd), sample S₂ contained CuO, and S₃ contained 2-line ferrihydrite. Thermal treatment caused structural evolution of the investigated samples. S₁ retains the presence of 2L-Fhyd after annealing at 300 °C. Annealing at higher temperatures up to 1100 °C resulted in the appearance of CuFe_2O_4 and CuO. After annealing at 1100 °C only tetragonal (t) CuFe_2O_4 phase was observed. Sample S₂ exhibits promoted transformation to CuFe_2O_4 and CuO at 300 °C. Both phases are present up to the 1100 °C, when only spinel (s) CuFe_2O_4 phase can be observed.



Дифрактограми узорака S1 (t- CuFe_2O_4) и S2 (s- CuFe_2O_4) жарених на 1100 °C током 3h.

On the other hand, as-synthesized sample S₃ showed presence of pure $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ after annealing at 300 °C, and during further annealing treatment elongation and thinning of diffraction maxima was observed, pointing to the growth of the hematite nanocrystals. Scherrer equation was applied to determine crystallite sizes. Influence of the synthesis conditions on structural transformation and size of nanocrystals formed in the investigated samples, have been discussed.

Violeta Nikolić would like to thank International Union of Crystallography (IUCr) for enabling participation in this conference.

Li₂FeSiO₄ КАО КАТОДНИ МАТЕРИЈАЛ ЗА ЛИТИЈУМ- -ЈОНСКЕ БАТЕРИЈЕ: СИНТЕЗА, СТРУКТУРНЕ И ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКЕ КАРАКТЕРИСТИКЕ

М. Миловић^а, Д. Југовић^а, М. Митрић^б, Д. Ускоковић^а

^аИнститут техничких наука САНУ, Београд, Србија; ^бИнститут за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду, Београд, Србија
e-mail: milos.milovic@itn.sanu.ac.rs

Литијум гвожђе(II) силикат Li₂FeSiO₄ потиче из фамилије ортосиликата опште формуле Li₂MSiO₄ (M = Mn, Fe, Co, итд.) чија потенцијална предност у односу на традиционалне катодне материјале, попут LiCoO₂ или LiFePO₄, лежи у могућности интеркалације два литијума што би водило значајнијем увећању капацитета катоде [1]. Ниска цена гвожђа као и већа стабилност током циклирања чини Li₂FeSiO₄ нешто атрактивнијим за примену у односу на његове сроднике из групе. Међутим, главни недостатак овог материјала је врло ниска јонска и електронска проводљивост које битно ограничавају његову примену, а поготову за напајање уређаја веће снаге (рецимо електричних возила) [2].

У циљу унапређења катодних својстава, у оквиру овог истраживања коришћен је приступ добијања композита активног материјала и угљеника, Li₂FeSiO₄/C, на повишеној температури, при чему се угљеник формира пиролизом из органског прекурсора *in situ* приликом настанка и самог Li₂FeSiO₄. Почетни узорак синтетисан је без угљеника, а синтетисана су и три узорка са различитим садржајем угљеника. Као извор угљеника употребљена је метилцелулоза због своје изванредне особине да се реверзибилно раствара или гелира у води (у зависности од температуре). На крају, испитиване су структурне, микроструктурне и електрохемијске карактеристике добијених прахова.

Учешће на овој конференцији финансирано је стипендијом Међународне уније за кристалографију (IUCr).

[1] S. Ferrari, D. Capsoni, S. Casino, M. Destro, C. Gerbaldi, M. Binni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 10353–10366.

[2] A. R. Armstrong, N. Kuganathan, M. S. Islam, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 13031–13035.

Li₂FeSiO₄ AS CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERIES: SYNTHESIS, STRUCTURAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS

M. Milović^a, D. Jugović^a, M. Mitrić^b, D. Uskoković^a

^a *Institute of Technical Sciences of SASA, Belgrade, Serbia;* ^b *“Vinča” Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*
e-mail: milos.milovic@itn.sanu.ac.rs

Lithium iron(II) silicate Li₂FeSiO₄ belongs to the family of orthosilicates with the general formula Li₂MSiO₄ (M = Mn, Fe, Co, etc.) whose potential advantage over traditional cathode materials, such as LiCoO₂ or LiFePO₄, lies in the possibility of intercalating two lithium ions, which would lead to a significant increase of cathode capacity [1]. Low market price of iron, as well as more stable performance during charge-discharge cycling, makes Li₂FeSiO₄ more attractive for the application than its relatives in the group. However, the main disadvantage of the material is a very low ionic and electronic conductivity which significantly limits its application, especially for the use in high power devices (such as electric vehicles) [2].

In order to improve cathode performance, the approach that was applied in this investigation includes synthesis of the active material and carbon composite, Li₂FeSiO₄/C, with the carbon being formed by the pyrolysis of organic precursor *in situ* during formation of Li₂FeSiO₄ at high temperature. The initial sample was synthesized without carbon, and three other samples were synthesized with different carbon content. As a source of carbon, the polymer of methylcellulose was used because of its outstanding ability to reversibly dissolve or gel in water (depending on temperature). Finally, structural, microstructural and electrochemical properties of the obtained powders were examined.

Participation in this conference is financed by the International Union of Crystallography (IUCr).

[1] S. Ferrari, D. Capsoni, S. Casino, M. Destro, C. Gerbaldi, M. Binni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 10353–10366.

[2] A. R. Armstrong, N. Kuganathan, M. S. Islam, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (2011) 13031–13035.

POJAVA OPALSKE MATERIJE U HIDROTERMALNO IZMENJENIM DIJABAZIMA, DEBELO BRDO, PLANINA POVLEN

N. Nikolić^a, S. Kovač^b, P. Dabić^b

^a*Institut za multidisciplinarna istraživanja, Kneza Višeslava 1, 11030 Beograd, Srbija;*

^b*Univerzitet u Beogradu - Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija*
e-mail: nnikolic@imsi.bg.ac.rs

U ovom radu opisana je pojava staklaste opalske materije (slika 1) koja oblaže hidrotermalni kanal otkriven u izmenjenom dijabazu. Ovi dijabazi čine tektonski smešteno ekstruzivno magmatsko telo u sklopu vulkanogeno-sedimentnog ofiolitskog melanža, tzv. dijabaz-rožnjačke formacije [1]. Pregledom mikroskopskog preparata utvrđeno je da je izmenjena masa dijabaza izgrađena od različitih domena: plisirano i retikularnog vlaknastog karbonata između kojeg je intersticijska amorfn do lokalno rekristalisala opalska materija. Uočeno je da opalska materija oblaže i alterisanu masu dijabaza gde se javlja u vidu bubrežastih agregata ili bezbojnih i prozračnih mlečnobelih traka koje se naizmenično smenjuju.



Slika 1.

SEM-EDS analizom utvrđeno je da intersticijsku opalsku materiju čini silicija sa tragovima Na, Al i Fe (<0,5 at.%). Trakastu opalsku materiju čini takođe silicija, ali samo sa tragovima Na (<0,5 at%).

Rendgenskom difrakcionom analizom potvrđeno je da su u ispitivanim uzorcima prisutne dve vrste opala različitog stepena uređenja strukture: opal-A i opal-CT. Opal-A je vrlo neuređene strukture, gotovo amorfne. Predstavljen je širokim pikom na 4,2 Å na difraktogramu (slika 2). Opal-CT, čiju strukturu izgrađuju pakovanja tridimita i kristobalita [2], potvrđen je na osnovu pikova sa *d*-vrednostima 4,31–4,32 Å i 4,10–4,11 Å. Na dijagramima se jasno uočava postojanje opala-CT različitog stepena uređenja. Opal-CT 1 pokazuje znatno veći stepen neuređenosti strukture od opala-CT 2. Poređenjem dobijenih rezultata sa rezultatima sistematski ispitivanih opala sa različitim lokaliteta u svetu [3], utvrđeno je da je ispitivani opal-CT izgrađen od preko 85% tridimitske komponente.

[1] S. Mojsilović, I. Filipović, D. Baklajić, I. Đoković, M. Navala, Osnovna geološka karta 1:100000, List Valjevo, Zavod za geološka i geofizička istraživanja, Beograd (1965).

[2] O.W. Flörke, *Neues Jb. Mineral. Monat.*, **10** (1955) 217–224.

[3] C. Ghisoli, F. Caucia, L. Marinoni, *Powder Diffraction*, **25**(3), (2010) 274–282.

THE OCCURENCE OF OPALINE MATTER IN HYDROTHERMALLY ALTERED DIABASE, DEBELO BRDO, POVLEN MOUNTAIN AREA

N. Nikolić^a, S. Kovač^b, P. Dabić^b

^a Institute for Multidisciplinary Research, Kneza Višeslava 1, 11030 Belgrade, Serbia; ^b University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia

e-mail: nnikolic@imsi.bg.ac.rs

In this paper it is described the occurrence of glassy opaline matter (Figure 1) lining hydrothermal vent discovered in altered diabase. These diabase rocks represent tectonically emplaced extrusive igneous body within the volcanic-sedimentary ophiolitic assemblage so called diabase-chert formation [1]. At the microscopic scale, an altered mass of diabase is composed of distinct domains of the wavy and reticular fibrous carbonates interlocking the interstitial patches of the amorphous to locally recrystallised opaline matter. It was observed that the opaline matter lined the altered mass as well, and that it occurs either in the form of boitroidal aggregates or as the alternating colorless and translucent milky white bands.

SEM-EDS analysis revealed that the interstitial opaline matter is silica with traces of Na, Al, Fe (< 0.5 at.%). The banded opaline matter is also silica, however, with traces of Na only (< 0.5 at.%).

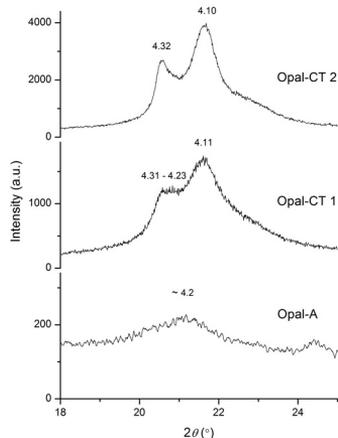


Figure 2.

Further, the X-ray powder diffraction analyses in the examined samples revealed two types of opaline matter of different degree of disorder: opal-A and opal-CT. The structure of opal-A is very disordered, almost amorphous. It is inferred from a broad reflection at *ca.* 4.2 Å in the diffraction pattern (Figure 2). Opal-CT, which structure is disordered, interlayering of crystalline cristobalitic and tridymitic stacking units [2], was confirmed on the basis of reflections with *d*-values of 4.31–4.32 Å and 4.10–4.11 Å. X-ray diffractograms show the existence of opal-CT of a different degree of order. Opal-CT 1 shows a significantly higher degree of disorder with respect to the opal-CT 2 (Figure 2). By comparing the obtained data with the previously published results of systematically examined opals worldwide [3], it is found that the investigated opal-CT comprises over 85% of tridymite.

[1] S. Mojsilović, I. Filipović, D. Baklajić, I. Đoković, M. Navala, Osnovna geološka karta 1:100000, List Valjevo, Zavod za geološka i geofizička istraživanja, Beograd (1965).

[2] O. W. Flörke, *Neues Jb. Mineral. Monat.*, **10** (1955) 217–224.

[3] C. Ghisoli, F. Caucia, L. Marinoni, *Powder Diffr.*, **25**(3), (2010) 274–282.

Постерска саопштења

Poster presentations

SOLID-STATE CHARACTERIZATION OF THE NEW MOLECULAR SALTS OF PYRIDOXINE

A. Cvetkovski^a, G. Petruševski^{b,c}, Lj. Pejov^c, M. Stojanovska^b, S. Ugarkovic^b, P. Makreski^c

^a Faculty of Medical Sciences, University Goce Delčev, Krste Misirkov bb, 200 Štip, PO 201, R. Macedonia; ^b R&D Institute, Alkaloid AD, Bul. Aleksandar Makedonski 12, 1000 Skopje, R. Macedonia; ^c Institute of Chemistry, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Ss. Cyril and Methodius University, Arhimedova 5, 1000 Skopje, R. Macedonia

e-mail: aleksandar.cvetkovski@ugd.edu.mk

The concept of pharmaceutical salts, aimed to enhance the stability of acidic, basic or amphoteric drugs through their conversion by completed charge/proton transfer to one of the ionic form, that is electrostatically paired with counterion in form of salt type of API (Active Pharmaceutical Ingredients), has been accompanied with subgroup of pharmaceutical cocrystals (PCC) [1]. The choice for the cofomers (CF) for drug molecule is extended to wide range of substances that mutually share the proton transfer ranging from neutral to charge-assisted H-bonds formation. The crystal structures of PCCs, formed by specific intermolecular motifs between API and CF are different from that of pure API and CF, and consequently influence to their diverse specific physical properties, i.e. API dissolution rate and solubility [2]; API pharmacokinetics [3] and bioavailability [4] in comparison with all solid forms in which API may exist [5]. In addition to previously determined structures on two molecular salts of API pyridoxine (vitamin B₆, hereforth referred as PN), the β -hydroxypyridine derivative, with two aromatic acids, ferulic acid (FER) and syringic acid (SYR), that are potent antioxidants: PN-FER in 1:1, and PN-SYR hydrate in 1:1:1 molar ratio [6], we carried out their solid-state characterization. The pyridoxine cations are characterized by a O3-H...O2 intramolecular hydrogen bond, while the protonated nitrogen forms a strong N-H...O interaction with the cofomer carboxylate group, whose short N...O distance is typical of charge-assisted hydrogen bonds. For the purpose of the work, we correlate the crystal structures in these PN molecular salts with their FT-IR and Raman spectra, as well as interpreted thermodynamic profiles from the TG/DSC measurements.

- [1] S. L. Childs, G.P. Stahly, A. Park, A. *Mol. Pharmaceutics*, **4** (2007) 323–338.
- [2] S.J. Nehm, B. Rodríguez-Spong, N. Rodríguez-Hornedo, *Cryst. Growth Des.* **6** (2006) 592–600.
- [3] M.L. Cheney, N. Shan, E.R. Healey, M. Hanna, Ł. Wojtas, M.J. Zaworotko, V. Sava, S. Song, J.R. Sanchez-Ramos, *Cryst. Growth Des.* **10** (2010) 394–405.
- [4] A. Bak, A. Gore, E. Yanez, M. Stanton, S. Tufekcic, R. Syed, A. Akrami, M. Rose, S. Surapaneni, T. Bostick, A. King, S. Neervannan, D. Ostovic, A. Koparkar, *J. Pharm. Sci.* **97** (2008) 3942–3956.
- [5] S.L. Morissette, O. Almarsson, M.L. Peterson, J.F. Remenar, M.J. Read, A.V. Lemmo, S. Ellis, M.J. Cima, C.R. Gardner, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **56** (2004) 275–300.
- [6] A. Cvetkovski, V. Ferretti, V. Bertolasi, *Acta Cryst.* **C73** (2017) 1064–1070.

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ИЗОТИОЦИЈАНАТО/ТИОЦИЈАНАТО КОМПЛЕКСА Cd(II) СА КОНДЕНЗАЦИОНИМ ПРОИЗВОДОМ 2-АЦЕТИЛПИРИДИНА И ЖИРАРОВОГ Т-РЕАГЕНСА

Б. Чобелић^а, М. Миленковић^а, А. Певец^б, Д. Дармановић^а, И. Турел^б, К. Анђелковић^а

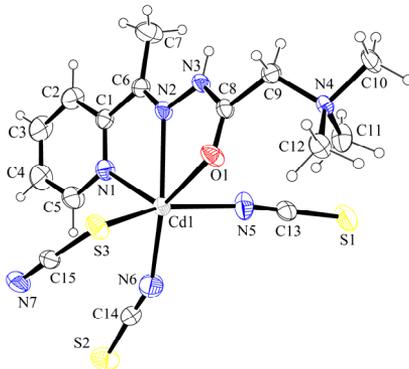
^а*Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија*

^б*Факултет за хемију и хемијску технологију, Универзитет у Љубљани, Вечна пот 113, 1000 Љубљана, Словенија*

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

Октаедарски комплекс Cd(II) (**1**) састава [CdHL(NCS)₂(SCN)] је добијен у реакцији Cd(NO₃)₂·4H₂O, NH₄SCN и кондензационог производа 2-ацетилпиридина и Жираровог Т-реагенса (HLCl) у молском односу 1 : 1 : 4 у смеси растварача ацетонитрил/вода. Координационо окружење Cd(II) у комплексу **1** се састоји од пиридинског азота, азометинског азота и карбонилног кисеоника, два N-координована монодентатна SCN⁻ лиганда и једног S-координованог SCN⁻ лиганда. Хидразонски лиганд је координован у не-депротонованом, позитивно наелектрисаном облику. У чврстом стању октаедарска структура комплекса Cd(II) је стабилизована водоничном везом која се формира између водоника са амидне групе хидразонског лиганда и атома азота из S-координованог SCN⁻. Молекулска структура **1** је приказана на слици 1.

Комплекс **1** кристалише у просторној групи *P*-1 триклиничног кристалног система са параметрима јединичне ћелије $a = 9,0367(2)$, $b = 9,3906(3)$, $c = 13,2638(5)$ Å, $\alpha = 81,5910(10)$, $\beta = 79,977(2)$, $\gamma = 73,944(2)^\circ$ и $Z = 2$. Структура је конвергирала до $R = 0,0305$ и $R_w = 0,0869$ за 4350 уочених рефлексија.



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

Захваљујемо се на финансијској подршци Министарства науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије (ИО 172055) и Кристалографске међународне уније (IUCr) који су омогућили израду овог рада и учешће на конференцији.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ISOTHIOCYANATO/THIOCYANATO Cd(II) COMPLEX WITH THE CONDENSATION PRODUCT OF 2-ACETILPYRIDINE AND GIRARD'S T-REAGENT

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

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

^b Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenia

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

In the reaction of **HLCI** with $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and NH_4SCN in molar ratio 1 : 1 : 4 in acetonitrile/water mixture of solvents, an octahedral Cd(II) complex (**1**) was obtained, with composition $[\text{CdHL}(\text{NCS})_2(\text{SCN})]$. In complex **1** coordination environment of Cd(II) consist of pyridine nitrogen, azomethine nitrogen and carbonyl oxygen atoms from hydrazone ligand, two N-coordinated monodentate SCN^- ligands and one S-coordinated monodentate SCN^- ligand. Hydrazine ligand is coordinated without deprotonation as a positively charged species. In solid state the octahedral structure of Cd(II) complex is stabilized by hydrogen bond between amide hydrogen atom of hydrazone ligand and nitrogen atom of S-coordinated SCN^- . The molecular structure of **1** is depicted in Fig. 1.

The complex **1** crystallizes in the space group $P\bar{1}$ of the triclinic crystal system with unit cell parameters $a = 9.0367(2)$, $b = 9.3906(3)$, $c = 13.2638(5)$ Å, $\alpha = 81.5910(10)$, $\beta = 79.977(2)$, $\gamma = 73.944(2)^\circ$ and $Z = 2$. The structure converged to $R = 0.0305$ and $R_w = 0.0869$ for 4350 observed reflections.

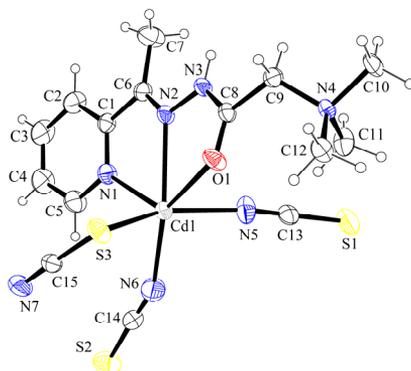


Fig. 1. Molecular structure of complex **1**.

Acknowledgements This work was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia 172055 and International Union of Crystallography (IUCr).

СИНТЕЗА И КРИСТАЛНЕ СТРУКТУРЕ Co(III) КОМПЛЕКСА СА ХИДРАЗОНСКИМ И ТИОСЕМИКАРБАЗОНСКИМ ЛИГАНДИМА

Д. Радановић^а, А. Певец^б, И. Турел^б, Б. Чобелић^б, М. Миленковић^б, Т. Кешкић^б, К. Анђелковић^б

^аИХТМ, Универзитет у Београду, Његошева12, 11000 Београд, Србија

^бФакултет за хемију и хемијску технологију, Универзитет у Љубљани, Вечна пот 113, 1000 Љубљана, Словенија

^вХемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија

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

У реакцијама $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ са (*E*)-*N,N,N*-триметил-2-оксо-2-(2-(1-(пиридин-2-ил)етилиден)хидразинил)етан-1-аминијум хлоридом (HL^1Cl) и (*E*)-2-(1-(тиазол-2-ил)етилиден)хидразин-1-карботиоамидом (HL^2) у присуству аминијум тиоцијаната добијени су $[\text{CoL}^1_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\text{BF}_4$ (**1**) и $[\text{CoL}^2_2]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) комплекси и окарактерисани помоћу рендгенске структурне анализе. Комплекс **1** кристалише у $P2_1/c$ просторној групи са параметрима јединичне ћелије $a = 14,8835(9) \text{ \AA}$, $b = 11,0183(6) \text{ \AA}$, $c = 25,1482(19) \text{ \AA}$, $\beta = 97,677(6)^\circ$ и $V = 4087,1(5) \text{ \AA}^3$. У Co(III) комплексу **1** два молекула лиганда L^1 се координују за јон метала у цвтер јонској форми формирајући октаедарски комплекс преко хелатације NNO сета донорских атома. Асиметрична јединица комплекса **1** садржи $[\text{CoL}^1_2]^{3+}$ комплексни катјон, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ комплексни анјон и BF_4^- . Комплексни катјон $[\text{CoL}^1_2]^{3+}$ и BF_4^- су укључени у водонично везивање C-H...F типа [1]. Комплекс **2** кристалише у $P2_12_12$ просторној групи са параметрима јединичне ћелије $a = 11,9146(6) \text{ \AA}$, $b = 24,332(2) \text{ \AA}$, $c = 8,7445(5) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ and $V = 2535,1(3) \text{ \AA}^3$. У Co(III) комплексу **2** два депротонувана молекула лиганда L^2 се координују за јон метала формирајући октаедарски комплекс преко хелатације NNS сета донорских атома. Асиметричну јединицу комплекса **1** чине $[\text{CoL}^2_2]^+$ комплексни катјон, пола молекула $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ комплексног анјона и један молекул растварача (воде). У кристалима комплекса **2** комплексни катјони су повезани преко N-H...N и N-H...S водоничних веза.

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

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF Co(III) COMPLEXES WITH THE HYDRAZONE AND THIOSEMICARBAZONE LIGANDS

D. Radanović^a, A. Pevec^b, I. Turel^b, B. Čobeljić^c, M. Milenković^c, T. Keškić^c, K. Andelković^c

^a*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, Serbia;*

^b*Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Večna pot 113, 1000 Ljubljana, Slovenia*

^c*Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia*

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

In the reactions of $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with (*E*)-*N,N,N*-trimethyl-2-oxo-2-(2-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene)hydrazinyl)ethan-1-aminiumchloride (HL^1Cl) or (*E*)-2-(1-(thiazol-2-yl)ethylidene)hydrazine-1-carbothioamide (HL^2) in the presence of ammonium thiocyanate $[\text{CoL}^1_2][\text{Co}(\text{NCS})_4]\text{BF}_4$ (**1**) and $[\text{CoL}^2_2]_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**) complexes have been prepared and characterized by X-ray analysis. Complex **1** crystallizes in $P2_1/c$ space group with unit cell parameters $a = 14.8835(9)$ Å, $b = 11.0183(6)$ Å, $c = 25.1482(19)$ Å, $\beta = 97.677(6)^\circ$ and $V = 4087.1(5)$ Å³. In the Co(III) complex **1** two ligand molecules L^1 in a zwitter ionic form coordinate the metal atom forming an octahedral complex by chelation through the NNO set of donor atoms. The asymmetric unit of **1** contains $[\text{CoL}^1_2]^{3+}$ complex cation, $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ complex anion and BF_4^- . The complex cation $[\text{CoL}^1_2]^{3+}$ and BF_4^- are involved in hydrogen bonds of C-H...F type [1]. Complex **2** crystallizes in $P2_12_12$ space group with unit cell parameters $a = 11.9146(6)$ Å, $b = 24.332(2)$ Å, $c = 8.7445(5)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ and $V = 2535.1(3)$ Å³. In the Co(III) complex **2** two deprotonated ligand molecules L^2 coordinate the metal atom forming an octahedral complex by chelation through the NNS set of donor atoms. The asymmetric unit of **2** consists of $[\text{CoL}^2_2]^+$ complex cation, half of molecule of the $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ complex anion and one solvent water molecule. In the crystals of complex **2** complex cations are connected by N-H...N and N-H...S hydrogen bonds.

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

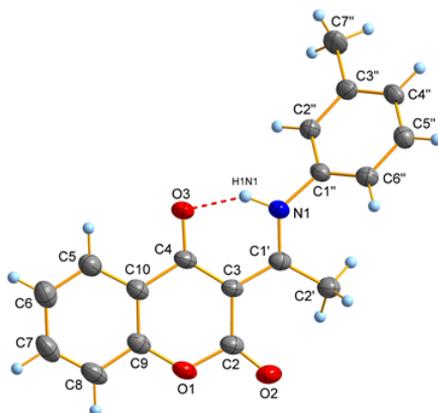
SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA 3-(1-*m*-TOLUIDIN- -ETILIDEN)-HROMAN-2,4-DIONA

**E. H. Avdović^a, V. V. Jevtić^a, M. P. Kasalović^a, D. Lj. Stojković^a, S. Jovičić^a
N. Vuković^a, Z. Marković^b, I. Potočňák^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 *meta*-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 $C2/c$, veličina kristala $0,3933 \times 0,2478 \times 0,1680 \text{ mm}^3$, $a = 14,1089(12) \text{ \AA}$, $b = 10,1504(8) \text{ \AA}$, $c = 20,1996(15) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94,829(7)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2882,5(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 8$, $\rho_x = 1,352 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0,093 \text{ mm}^{-1}$, $R1 = 0,0395$, $wR2 = 0,0951$.



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

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

E. H. Avdović^a, V. V. Jevtić^a, M. P. Kasalović^a, D. Lj. Stojković^a, S. Jovičić^a, N. Vuković^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 *meta*-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 *C2/c*, crystal size 0.3933 x 0.2478 x 0.1680 mm³, *a* = 14.1089(12) Å, *b* = 10.1504(8) Å, *c* = 20.1996(15) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.829(7)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, *V* = 2882.5(4) Å³, *Z* = 8, $\rho_x = 1.352$ g/cm³, $\mu = 0.093$ mm⁻¹, *R*₁ = 0.0395, *wR*₂ = 0.0951.

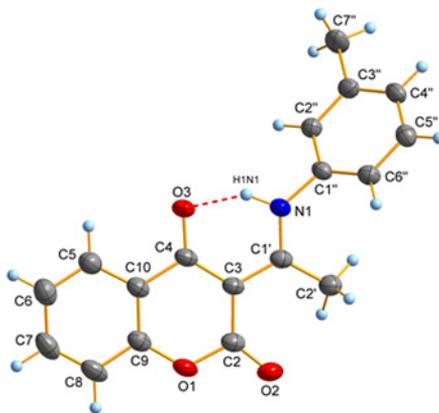


Figure 1. Molecular structure of 3-(1-*m*-toluidino-ethylidene)-chromane-2,4-dione

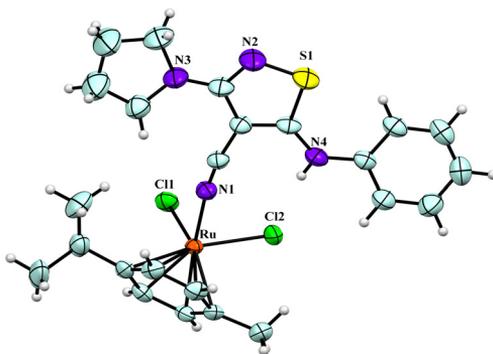
СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА [Ru(η^6 -*p*-cimen)Cl₂(5-PhAPyCN-ITZ)]

М. Ђукић^а, О. Клисурић^б, З. Матовић^а

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

У овом раду приказана је синтеза, карактеризација и кристална структура комплекса Ru(II) са 5-фениламино-3-пиролидин-1-ил-изотиазол-4-карбонитрилом (5-PhAPyCN-ITZ) као лигандом (Слика 1). Комплекс је добијен у синтези [(*p*-cimen)RuCl₂]₂ и 5-PhAPyCN-ITZ лиганда рефлуктовањем 3 сата на температури од 100 °С у толуолу [1]. Наранџасти кристали добијени су из смеше етил-ацетата и метанола. Карактеризација добијеног комплекса извршена је снимањем IR, ¹HNMR и ¹³CNMR спектара, као и рендгенском структурном анализом. Поређењем IR спектара лиганда и синтетисаног комплекса уочава се померање за 34,95 cm⁻¹ у C≡N области (2200,90 (лиганд) – 2235,85 (комплекс)). На основу спектара и урађене рендгенске структурне анализе закључујемо да је лиганд координован за метал Ru из Ru-*p*-цимена преко азота као донорског атома -C≡N групе.

Кристалнографски подаци: кристални систем - триклинични, просторна група *P*-1 (2), *a* = 7,3347(5), *b* = 12,3344(9), *c* = 14,6724(10) Å, α = 105,117(6)°, β = 101,962(6)°, γ = 97,219(6)°, *V* = 1230,73(16) Å³, *Z* = 2, ρ = 1,556Mg/m³, μ = 0,959 mm⁻¹. Коначна вредност *R* фактора је 2,98% за 4326 независних рефлексација и 316 параметара.



Слика 1. Асиметрична јединица [Ru(η^6 -*p*-cimen)Cl₂(5-PhAPyCN-ITZ)] комплекса

Захваљујемо се Међународној Унији за Кристалнографију (IUCr) на додељеној стипендији за учиће на XXV Конференцији Српског кристалнографског друштва.

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

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

M. Đukić^a, O. Klisurić^b, Z. Matović^a

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

This paper describes the synthesis, characterization and crystal structure of the complex Ru(II) with 5-(phenylamino)-3-pyrrolidin-1-ylisothiazole-4-carbonitrile (5-PhAPyCN-ITZ) as a ligand (Figure 1). The complex was successfully obtained in the synthesis of [*p*-cymene)RuCl₂]₂ and 5-PhAPyCN-ITZ ligand. The resulting mixture was heated to reflux for 3 h on 100 °C in toluene [1]. The orange crystals were obtained from the mixture of ethylacetate and methanol. Characterization of the complex was performed by IR, ¹HNMR, ¹³CNMR and X-ray analysis. Comparing the IR spectra of ligand and obtained complex it was observed the shift of 34.95 cm⁻¹ in the region of the C≡N stretching modes (2200.90 (L) – 2235.85 (C)). On the basis of the spectra and X-ray results we concluded that the ligand is coordinated to the Ru metal from Ru-*p*-cymene via nitrogen as the donor atom of -C≡N group.

Crystal data: triclinic, space group *P*-1 (2), *a* = 7.3347(5), *b* = 12.3344(9), *c* = 14.6724(10) Å, α = 105.117(6)°, β = 101.962(6)°, γ = 97.219(6)°, *V* = 1230.73(16) Å³, *Z* = 2, ρ = 1.556 Mg/m³, μ = 0.959 mm⁻¹. The final *R* factor is 2.98% for 4326 independent reflections and 316 parameters.

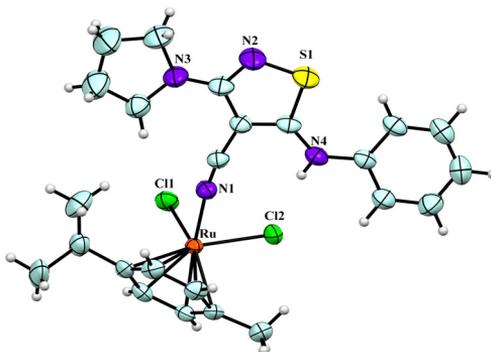


Figure 1. The asymmetric unit of [Ru(η^6 -*p*-cymene)Cl₂(5-PhAPyCN-ITZ)] complex

The authors are thankful to International Union of Crystallography (IUCr) at the awarded scholarship for the XXV Conference of the Serbian Crystallographic Society.

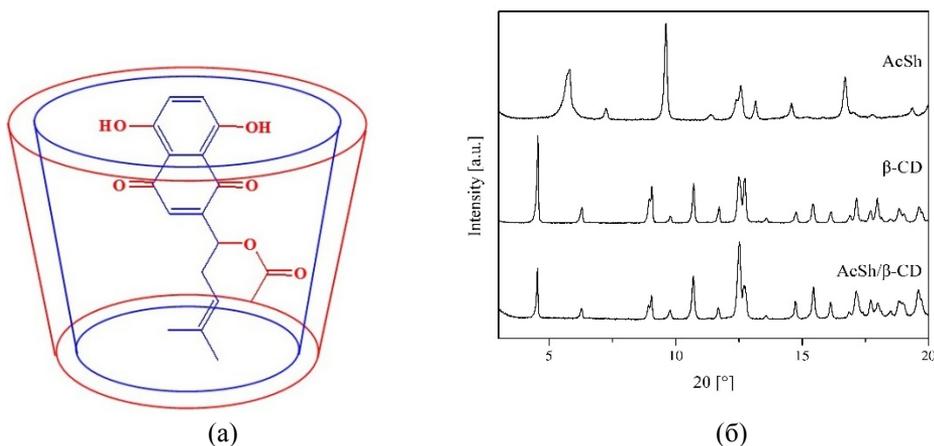
[1] C. A. Vock, C. Scolaro, A. D. Phillips, R. Scopelliti, G. Savaand P. J. Dyson, *Journal of Medicinal Chemistry* 49 (2006) 5552-5561.

СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ИНКЛУЗИОНОГ КОМПЛЕКСА АЦЕТИЛ ШИКОНИНА И β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА

М. Вукић^а, Н. Вуковић^а, В. Тешевић^б, Г. Крстић^б, П. Вулић^в

^аПриродно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, Радоја Домановића 12 34000 Крагујевац, Србија; ^бХемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^вРударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Ђушина 7, 11000 Београд, Србија
e-mail: milena.vukic@kg.ac.rs

У овом раду приказана је синтеза, спектроскопска и кристалографска карактеризација инклузионог комплекса изолованог природног производа ацетил шиконина (AcSh) и β-циклодекстрина (β-CD). За синтезу AcSh/β-CD коришћена је модификована метода копреципитације у систему вода:метанол [1]. Применом UV/VIS, FT-IR и NMR спектроскопије, као и рендгенском дифракцијом на праху (XRPD) анализиран је синтетисани инклузиони комплекс. Скенирајућом електронском микроскопијом (SEM) испитивана је морфологија добијених честица. У поређењу са UV/VIS спектром AcSh, констатовано је батохромно померање свих апсорпционих максимума у спектру AcSh/β-CD. Поређењем FT-IR спектра AcSh и AcSh инкорпорираног у молекул β-CD уочено је слабљење интензитета траке од валенционе вибрације C=O везе, уз истовремено померање на већу вредност таласног броја (12 cm^{-1}). На основу промене спектроскопских особина и карактеристичних дифрактограма гост молекула ацетил шиконина у односу на слободни ацетил шиконин, може се закључити да је добијен инклузиони комплекс (Слика 1).



Слика 1. Шематски приказ AcSh/β-CD инклузионог комплекса (а) и катактеристични XRPD за AcSh, β-CD и AcSh/β-CD (б)

[1] M. L. Calabro, S. Tommasini, P. Donato, D. Raneri, R. Stancanelli, P. Ficarra, R. Ficarra, C. Costa, S. Catania, C. Rustichelli, G. and Gamberini, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **35** (2004) 365-377.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF INCLUSION COMPLEX OF ACETYL SHIKONIN AND β -CYCLODEXTRIN

M. Vukić^a, N. Vuković^a, V. Tešević^b, G. Krstić^b, P. Vulić^c

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, Radoja Domanovića 12, 34000 Kragujevac, Serbia; ^bFaculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000, Belgrade, Serbia; ^cFaculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Djusina 7, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: milena.vukic@kg.ac.rs

This paper describes a methodology of preparation, as well as spectroscopic and crystallographic characterization of inclusion complex synthesised from isolated natural product acetyl shikonin (AcSh) and β -cyclodextrin (β -CD). By using a modified method of coprecipitation in a system of water:methanol=1:1, the synthesis of AcSh/ β -CD was performed [1]. The inclusion complex was characterized by UV/VIS, FT-IR and NMR spectroscopy, as well as by X-ray powder diffraction (XRPD). Scanning electron microscopy (SEM) was used to study particle morphology. In comparison to UV/VIS spectrum of AcSh, bathochromic shifts of all absorption maxima in spectrum of AcSh/ β -CD were found. Comparing the FT-IR spectra of AcSh and AcSh incorporated into molecule of β -CD, decrease of intensity of stretching vibration of C=O band was observed, as well as shifting to higher value of wave number (12 cm^{-1}). On the basis of these spectra and characteristic X-ray powder patterns of acetyl shikonin guest molecule and free acetyl shikonin, we concluded that inclusion complex was formed (Figure 1).

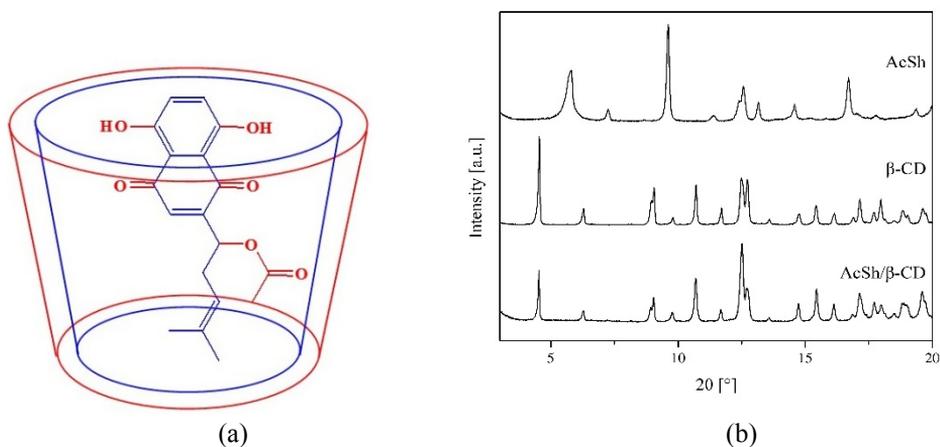


Figure 1. Proposed schematic representation of AcSh/ β -CD inclusion complex (a) and characteristic XRPD for AcSh, β -CD and AcSh/ β -CD (b)

[1] M. L. Calabro, S. Tommasini, P. Donato, D. Raneri, R. Stancanelli, P. Ficarra, R. Ficarra, C. Costa, S. Catania, C. Rustichelli, G. and Gamberini, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **35** (2004) 365-377.

RENDGENSKA STRUKTURNA ANALIZA I KOMPJUTERSKA STUDIJA BIOLOŠKI AKTIVNIH DERIVATA ANDROST-5-ENA

O. R. Klisurić^a, S. Armačić^a, S. J. Armačić^b, S. Lj. Vrbaški^a, I. Kuzminac^b, D. S. Jakimov^c, S. S. Jovanović Šanta^b

^aUniverzitet u Novom Sadu Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Srbija; ^bUniverzitet u Novom Sadu Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Srbija; ^cUniverzitet u Novom Sadu Medicinski fakultet, Institut za onkologiju Vojvodine, Put Dr Goldmana 4, 21204 Sremska Kamenica, Serbia. e-mail: olivera.klisuric@df.uns.ac.rs

Kao nastavak istraživanja potencijala modifikovanih steroida u razvoju lekova, u ovom radu predstavljamo kristalnu strukturu, kompjutersku analizu u okvirima teorije funkcionala gustine (*engl.* density functional theory, DFT) i molekulske dinamike (*engl.* molecular dynamics MD) i citotoksičnu aktivnost za dva derivata androst-5-ena: 3 β -hidroksi-16-hidroksiimino-androst-5-en-17-on (**1**) i 3 β ,17 β -dihidroksi-16-hidroksiimino-androst-5-en (**2**) [1].

Kristalna struktura jedinjenja **1** (C₁₉H₂₇NO₃) je rešena u monokličnom kristalografskom sistemu, prostorna grupa P2₁, sa parametrima jedinične elementarne ćelije: $a = 6,5765$ (2), $b = 11,8744$ (5), $c = 28,036$ (1) Å, $\beta = 91,975$ (3)°, $V = 2188,09$ (14) Å³, $Z = 4$ i R faktorom 5,0% za 7659 nezavisnih refleksija i 435 parametara. Asimetrična jedinica jedinjenja **1** sastoji se od dva simetrijski nezavisna C₁₉H₂₇NO₃ molekula povezana vodoničnom O-H...O vezom između 3 β -hidroksi i 16-hidroksiimino grupa svakog molekula, pa ovaj sistem vodoničnih veza daje gustu mrežu koja molekule jedinjenja **1** povezuje u spiralne nizove duž b -ose u formi „glava za rep”.

Kristalna struktura jedinjenja **2** (C₁₉H₃₃NO₅) je rešena u rombičnom kristalografskom sistemu, prostorna grupa P2₁2₁2₁, sa parametrima jedinične ćelije: $a = 8,2135$ (4), $b = 9,2830$ (4), $c = 24,8432$ (14) Å, $V = 1894,19$ (16) Å³, $Z = 4$ i R faktorom 4,5% za 3265 nezavisnih refleksija i 276 parametara. Asimetrična jedinica jedinjenja **2** sastoji se od jednog C₁₉H₂₉NO₃ molekula i dva molekula vode koja su sa C₁₉H₂₉NO₃ molekulom preko 3 β -hidroksi i 16-hidroksiimino grupa povezani O-H...O vodoničnim vezama. Prisutni molekuli vode formiraju gustu mrežu O-H...O i O-H...N vodoničnih veza, te se kristalno pakovanje jedinjenja **2** bazira na ovim interakcijama.

Lokalna reaktivna svojstva ispitivanih jedinjenja analizirana su na osnovu površi molekuskog elektrostatičkog potencijala i srednje lokalne energije jonizacije. Rezultati DFT proračuna energije disocijacije veze za apstrakciju vodonika odredili su delove molekula koji su podložni oksidaciji. Pored toga, rezultati MD simulacija su ukazali na delove molekula sa značajnim interakcijama sa vodom. Kombinacijom MD simulacija i DFT proračuna ispitane su intra- i intermolekulske nekovalentne interakcije.

Rezultati *in vitro* ispitivanja antiproliferativne aktivnosti modifikovanih steroida **1** i **2** na ćelijskim linijama humanih kancera reproduktivnih tkiva, kolona i pluća pokazala su da oba jedinjenja značajno smanjuju proliferaciju ćelija estrogen hormon-nezavisnog adenokarcinoma dojke (MDA-MB-231 linija), dok jedinjenje **2** takođe smanjuje proliferaciju estrogen hormon-zavisnih MCF-7 ćelija i karcinoma pluća A549 linije. Ni jedno jedinjenje ne smanjuje proliferaciju normalnih fibroblasta pluća (MRC-5 linija), što govori o njihovoj selektivnosti.

[1] Penov Gaši et al. Acta Period. Technol. (2000) 31:675–683

X-RAY CRYSTALLOGRAPHIC AND COMPUTATIONAL STUDY OF BIOLOGICALLY ACTIVE ANDROST-5-ENE DERIVATIVES

O. R. Klisurić^a, S. Armaković^a, S. J. Armaković^b, S. Lj. Vrbaški^a, I. Kuzminac^b, D. S. Jakimov^c, S. S. Jovanović Šanta^b

^aUniversity of Novi Sad Faculty of Sciences, Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Serbia; ^bUniversity of Novi Sad Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Serbia; ^cUniversity of Novi Sad Faculty of Medicine, Oncology Institute of Vojvodina, Put Dr Goldmana 4, 21204 Sremska Kamenica, Serbia
e-mail: olivera.klisuric@df.uns.ac.rs

Continuing our research on modified steroids as potential therapeutics, we present crystal structure, computational analysis by density functional theory (DFT) calculations and molecular dynamics (MD) simulations, as well as the cytotoxic activity of two androst-5-ene derivatives, namely 3 β -hydroxy-16-hydroxyimino-androst-5-en-17-one (**1**) and 3 β ,17 β -dihydroxy-16-hydroxyimino-androst-5-en (**2**) [1].

The structure of the compound **1** (C₁₉H₂₇NO₃) was determined in the monoclinic space group *P*2₁ with unit cell parameters: *a* = 6.5765 (2), *b* = 11.8744 (5), *c* = 28.036 (1) Å, β = 91.975 (3)°, *V* = 2188.09 (14) Å³, *Z* = 4 and *R* = 5.0% for 7659 independent reflections and 435 parameters. The asymmetric unit of compound **1** consists of two symmetrically independent C₁₉H₂₇NO₃ molecules connected by O-H...O hydrogen bonds between 3 β -hydroxy and 16-hydroxyimino groups of each molecule. These hydrogen-bonding interactions lead to infinite spiral chains of “head-to-tail” connected molecules parallel to *b* axis.

The structure of the compound **2** (C₁₉H₃₃NO₅) was determined in the orthorhombic 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 and *R* = 4.5% for 3265 independent reflections and 276 parameters. The asymmetric unit of compound **2** consists of one C₁₉H₃₃NO₅ molecule connected with two water molecules by O-H...O hydrogen bonds. Mainly due to water molecules, the crystal packing of compound **2** is predominantly organized by a dense network of O-H...O and O-H...N hydrogen bonds.

Local reactive properties of investigated compounds were studied by surface analysis of molecular electrostatic potential and average local ionization energy. Results of DFT bond dissociation energies calculations for hydrogen abstraction identified the molecular sites sensitive towards the oxidation. Moreover, MD simulations indicated the molecular sites with significant water interactions. Both MD simulations and DFT calculations were used to study intra- and intermolecular noncovalent interactions. Computational analysis of drug-likeness parameters and molecular docking were used for the evaluation of the pharmaceutical potential of new androstene derivatives.

Antiproliferative activity of modified steroids **1** and **2** was tested *in vitro* against human cancer cell lines of colon, lung and reproductive tissues. Both compounds significantly reduce the proliferation of hormone-independent breast adenocarcinoma cells (MDA-MB-231 line), while compound **2** also reduces proliferation of estrogen hormone-dependent MCF-7 cells and lung cancer (A549 line). Neither compound **1** nor compound **2** reduces the proliferation of normal lung fibroblasts (MRC-5 lines), thus indicating the selectivity of both compounds.

[1] Penov Gaši et al. Acta Period. Technol. (2000) 31:675–683

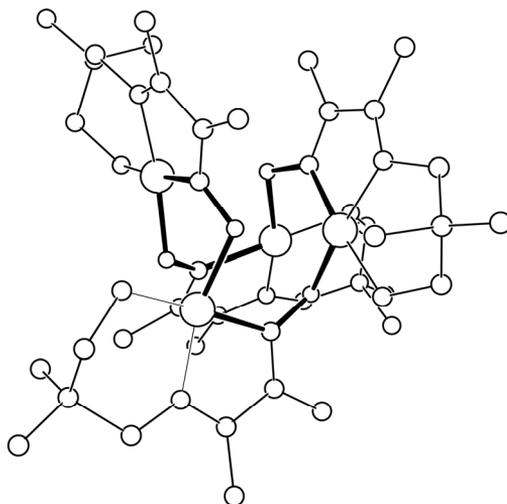
КООРДИНАЦИОНИ ПОЛИМЕР КОЈИ САДРЖИ ТЕТРАНУКЛЕАРНЕ КОМПЛЕКСЕ БАКРА СА ОКСИМАТНИМ МОСТОВИМА

З. Д. Томић, М. Мирковић

*Институт за нуклеарне науке „ВИНЧА“; Универзитет у Београду, Београд,
Србија*

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

Реакцијом диимино-диоксида (4,8-диаза-3,6,9-тетраметилундекан-3,8-диен-2,10-дион диоксим) са бакар-ацетатом и натријум-перхлоратом у метанолу, добивен је тетрануклеарни комплекс у коме су атоми бакра повезани оксиматним мостом (Сл. 1). Комплекс кристалише у просторној групи $P2_1$ са четири перхлоратна анјона. Сва четири атома бакра су координована са три атома азота из органског лиганда, али немају сви исту координациону сферу. Два атома бакра су додатно координована са два кисеоника из оксима и једним из перхлоратног анјона. Код трећег атома бакра координациона сфера се комплетира са два кисеоника из оксима и кисеоником из воде. Четврти атом бакра се налази у квадратно-пирамидалном окружењу, које се формира додатном координацијом два кисеоника из оксима. Најкраће растојање између атома бакра повезаних оксиматним мостом износи 3.464 Å. Суседни тетрануклеарни комплекси су међусобно повезани преко перхлоратних анјона, и тако се гради координациони полимер дуж осе a . У области изеђу овако формираних молекулских ланаца налазе се перхлоратни анјони са јако израженом неуређеношћу.



Слика 1: Приказ тетрануклеарног комплекса на коме су тамним линијама обележени оксиматни мостови који повезују атома бакра.

COORDINATION POLYMER CONTAINING TETRANUCLEAR COPPER COMPLEXES WITH OXIMATO BRIDGES

Z. D. Tomić, M. Mirković

Institute of Nuclear Sciences "VINČA", University of Belgrade, Belgrade, Serbia
e-mail: zorant@vin.bg.ac.rs

In the reaction of 4,8-diaza-3,6,6,9-tetramethyl decane-3,8-diene-2,10-dione dioxime (diimino-dioxime) with copper acetate and sodium perchlorate, in methanol, tetranuclear complex with oximato bridges between the copper atoms was obtained. The complex crystallizes in the monoclinic space group $P2_1$ with four perchlorate anions. All copper atoms in the tetranuclear frame are coordinated by the three N atoms from the organic ligand, however the remaining coordination sites are not equally populated. Two copper atoms are additionally coordinated by the two oxime oxygens and perchlorate anion. Coordination sphere of the third copper is completed by the two oxime oxygens and water oxygen. The fourth copper is in a square-pyramidal coordination completed by the two oxime oxygens. Closest separation between the oxime bridged copper atoms in the tetranuclear frame is 3.464 Å.

Neighbouring tetranuclear complexes are linked by perchlorate anions (Fig. 1). Chain of molecules formed by $\text{Cu}\dots(\text{ClO}_4)$ interactions extends into direction of the a axis. Region between the chains is populated by the disordered perchlorate anions and molecules of water. Due to the nature of the disorder, severe restraints were applied during refinement.

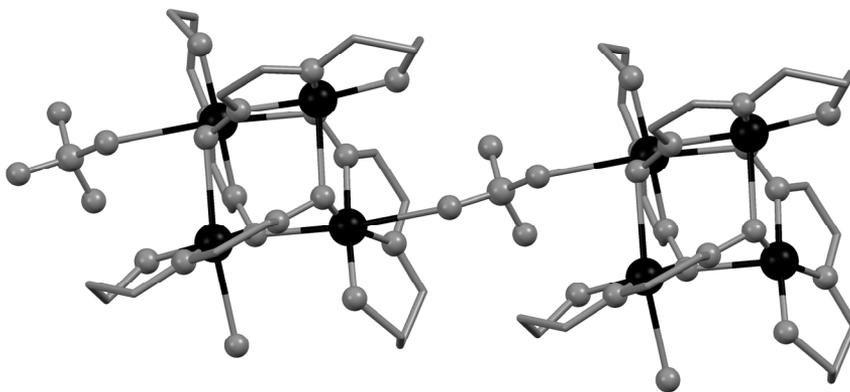


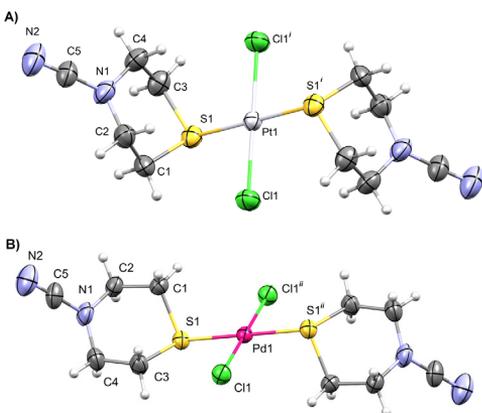
Figure 1: Neighbouring complex moieties linked by the perchlorate anion. This arrangement extends into the polymeric chain. Cu atoms are depicted with black circles.

MOLEKULSKA I KRISTALNA STRUKTURA KOMPLEKSA Pd(II) I Pt(II) SA TIOMORFOLIN-4-KARBONITRILOM

T. R. Todorović^a, G. Janjić^b, P. Ristić^a, M. V. Rodić^c, N. R. Filipović^d

^a Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, Beograd; ^b IHTM – Centar za hemiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 6, Beograd; ^c Departman za hemiju, PMF, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad; ^d Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6, Beograd
e-mail: tamarat@chem.bg.ac.rs

U ovom radu je opisana sinteza i kristalna struktura *trans*-[MCl₂L₂] kompleksa [M = Pd(II) i Pt(II)] sa *N*-karbonitril-supstituisanim tiomorfolinskim ligandom (L). Oba kompleksa kristališu u monokliničnom kristalnom sistemu, ali u različitoj prostornoj grupi (Pt: *I2/a* i Pd: *P2₁/c*). Kompleksi su centrosimetrični; metalni joni se nalaze u specijalnom položaju sa simetrijom -1 (Vikofova oznaka *a* za Pt i *d* za Pd kompleks). Stoga se asimetrična jedinica dobijenih *trans* izomera oba kompleksa sastoji od metalnog centra, tiomorfolinskog liganda koordinovanog preko atoma sumpora i jednog hloridnog jona (Slika 1). Ovakav način koordinacije je drugačiji u odnosu na način koordinacije nesupstituisanog tiomorfolina, koji preferira vezivanje preko atoma azota.



Slika 1. ORTEP prikaz molekulske strukture kompleksa: (A) Pt(II) i (B) Pd(II).

Figure 1. ORTEP drawing of molecular structure of: (A) Pt(II) i (B) Pd(II).
 $i = 1 - x, 1 - y, 1 - z$; $ii = 1 - x, -y, 1 - z$.

kontakte. Jačina ovih interakcija se kreće do 3 kcal/mol, što je reda veličine π - π aromatičnih interakcija molekula benzena.

U kompleksu [PdCl₂L₂], M–S veza se nalazi u ekvatorijalnom položaju, dok se u [PtCl₂L₂] kompleksu ista veza nalazi u aksijalnom položaju (Slika 2). Kvantno-hemijski proračuni predviđaju da je koordinacija atoma sumpora u aksijalnom položaju blago favorizovana u odnosu na koordinaciju u ekvatorijalnom položaju, dok koordinacija preko atoma azota karbonitrilne grupe nije termodinamički povoljnija. Proračuni su ukazali na to da su interakcije kompleksa sa okolinom (kristalno pakovanje) odgovorne za razlike u konformacijama. Usled nedostatka klasičnih donora i akceptora vodonične veze, CH/M interakcije značajno doprinose stabilnosti struktura, ne samo kroz intermolekulske, već i kroz intramolekulske

MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURES OF Pd(II) AND Pt(II) COMPLEXES WITH THIOMORPHOLINE-4-CARBONITRILE

T. R. Todorović^a, G. Janjić^b, P. Ristić^a, M.V. Rodić^c, N.R. Filipović^d

^a Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade; ^b IHTM – Center of Chemistry, University of Belgrade, Njegoševa 6, Belgrade; ^c Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad; ^d Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Nemanjina 6, Belgrade
e-mail: tamarat@chem.bg.ac.rs

Synthesis and structural characterization of *trans*-[MCl₂L₂] complexes [M = Pd(II) and Pt(II)] with *N*-carbonitrile-substituted thiomorpholine ligand (L) are reported. Both complexes crystallize in monoclinic crystal system, but in different space groups (Pt: *I*2/*a* and Pd: *P*2₁/*c*). The complexes are centrosymmetric, with metal ions residing on a special position with site symmetry -1 (Wyckoff letter *a* for Pt complex and *d* for Pd complex). Thus, asymmetric units of obtained *trans* isomers consist of a metal center, one thiomorpholine ligand coordinated *via* S atom and one chloride ion (Figure 1). This mode of coordination is in contrast to the coordination mode of unsubstituted thiomorpholine which prefers bonding *via* N atom.



Figure 2. Overlay of molecular structures of Pt (light gray) and Pd (dark gray) complexes.
Slika 2. Preklap molekularnih struktura kompleksa Pt (svetlo siva) i Pd (tamno siva).

In [PdCl₂L₂] the M–S bond is in equatorial position, while in [PtCl₂L₂] this bond is in axial position (Figure 2). Quantum-chemical calculations predict that the coordination of S atoms in an axial position is slightly favorable than coordination in an equatorial position, while the coordination *via* N atom of carbonitrile group is thermodynamically unfavorable.

The calculations indicated that interactions of these complexes with the environment (crystal packing) are responsible for the conformation of M–S bonds in molecular structures. Due to the absence of conventional hydrogen bond donors and acceptors, CH/M interactions contribute greatly to the stability of the structures, not only through intramolecular, but also through intermolecular contacts. The strengths of these interactions have values up to 3 kcal/mol, which is in the order of magnitude of π – π aromatic interactions of the benzene molecule.

SINTEZA I KRISTALNA STRUKTURA
 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{L})(\text{NCS})\}_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{MeOH}$
(H₂L = S-METILIZOTIOSEMIKARBAZON PIRIDOKSALA)

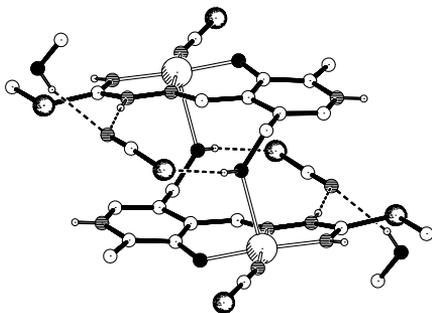
M. V. Rodić^a, S. Belošević^b, M. M. Radanović^a, V. M. Leovac^a

^a Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija; ^b Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Prištini sa privremenim sedištem u Kosovskoj Mitrovici, Knjaza Miloša 7, 38220 Kosovska Mitrovica, Srbija
 e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs

Sa S-metilizotiosemikarbazonom piridoksala(H₂L), koji je prvi put dobijen 2002, do sada je sintetizovan i proučen veći broj kompleksa različitih metala. U svim do sada sintetizovanim kompleksima nađeno je da se ovaj ligand koordinuje tridentatno i to preko fenoksidnog atoma kiseonika piridoksala i terminalnih atoma azota izotiosemikarbazidnog ostatka. U naslovljenom kompleksu se ovaj ligand koordinuje $\mu\text{-O}_2\text{N}_2$ tetradentatno, a na račun koordinacije, osim pomenutih ligatora, i atoma kiseonika hidroksimetil grupe u ulozi mosta. Jedinjenje je dobijeno reakcijom metanolnih rastvora $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i H₂L u prisustvu NH₄NCS.

Kristalna struktura se sastoji od dobro definisanih centrosimetričnog kompleksnog katjona $[\{\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{L})(\text{NCS})\}_2]^{2+}$, tiocijanatnog jona i molekula metanola (slika 1). Atom bakra je penta-koordinovan $\mu\text{-O}_2\text{N}_2$ tetradentatnim H₂L i jednim tiocijanatnim jonom. Koordinacioni poliedar je blago deformisana kvadratna piramida ($\tau_5 = 0,18$). Bazalnu ravan čine fenoksidni atom kiseonika i izotioamidni i azometinski atom azota organskog liganda, kao i atom azota tiocijanatnog jona. Apikalno mesto zauzima atom kiseonika hidroksimetil grupe helatnog liganda iz susedne subjedinice dimera. Dužine metal–ligand veza su u opsegu 1,9163(14)–2,4706(16) Å.

Kristalografski podaci: C₂₆H₃₆Cu₂N₁₂O₆S₆, triklinični kristalni sistem, $P\bar{1}$ prostorna grupa, $a = 8,7640(5)$ Å, $b = 9,4490(6)$ Å, $c = 12,2731(5)$ Å, $\alpha = 82,134(4)^\circ$, $\beta = 83,863(4)^\circ$, $\gamma = 75,190(5)^\circ$, $V = 970,59(10)$ Å³, $Z = 1$, 10369 izmerenih refleksija, 3950 nezavisnih refleksija, $R_{\text{int}} = 0,016$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0,625$, 252 utaćnjavana parametra, $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,029$, $wR(F^2) = 0,073$, $S = 1,05$.



Slika 1. Molekulska struktura
 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{L})(\text{NCS})\}_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{MeOH}$

Zahvalnica. M. Rodić i M. Radanović se zahvaljuju Internacionalnoj uniji za kristalografiju (IUCr) na dodeljenim finansijskim sredstvima za učešće na Konferenciji.

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF
 $[\{\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{L})(\text{NCS})\}_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{MeOH}$
(H₂L = PYRIDOXAL *S*-METHYLISOTHIOSEMICARBAZONE)

M. V. Rodić^a, S. Belošević^b, M. M. Radanović^a, V.M. Leovac^a

^a Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia; ^b Faculty of Technical Sciences, University of Priština temporarily settled in Kosovska Mitrovica, Knjaza Miloša 7, 38220 Kosovska Mitrovica, Serbia
 e-mail: marko.rodic@dh.uns.ac.rs

A great number of complexes with different metals is known with pyridoxal *S*-methylisothiosemicarbazone(H₂L), synthesis of which is performed in 2002 for the first time. In all hitherto synthesized complexes, it was found that this ligand is coordinated as a tridentate, through the phenoxide oxygen atom of the pyridoxal moiety and terminal nitrogen atoms of the isothiosemicarbazide moiety. In the title complex, this ligand is coordinated as the $\mu\text{-O}_2\text{N}_2$ tetradentate, additionally using hydroxymethyl oxygen atom as a bridge. The compound is obtained by reaction of methanolic solutions of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and H₂L in the presence of NH_4NCS .

The crystal structure of the complex consists of well-separated centrosymmetric complex cations $[\{\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{L})(\text{NCS})\}_2]^{2+}$, thiocyanate ions and methanol molecules (Fig. 1) Copper atom is five-coordinated by $\mu\text{-O}_2\text{N}_2$ tetradentate H₂L and one thiocyanate ion. Coordination polyhedron is a slightly distorted square pyramid, with $\tau_5 = 0.18$. The basal plane of the square pyramid consists of organic ligand's phenoxide oxygen atom, azomethine, and isothioamide nitrogen atoms, as well as nitrogen atom of the thiocyanate ion. The apical site is occupied by the hydroxymethyl oxygen atom of the chelate ligand from the inversion-related subunit. The metal–ligand bond lengths are in the range 1.9163(14)–2.4706(16) Å.

Crystallographic data: $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{O}_6\text{S}_6$, triclinic crystal system, $P\bar{1}$ space group, $a = 8.7640(5)$ Å, $b = 9.4490(6)$ Å, $c = 12.2731(5)$ Å, $\alpha = 82.134(4)^\circ$, $\beta = 83.863(4)^\circ$, $\gamma = 75.190(5)^\circ$, $V = 970.59(10)$ Å³, $Z = 1$, 10369 measured reflections, 3950 independent reflections, $R_{\text{int}} = 0.016$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.625$, 252 refined parameters, $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.029$, $wR(F^2) = 0.073$, $S = 1.05$.

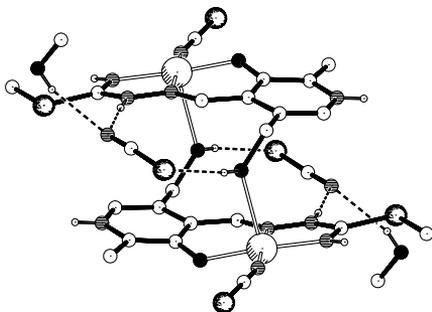


Figure 1. Molecular structure of $[\{\text{Cu}(\mu\text{-H}_2\text{L})(\text{NCS})\}_2](\text{NCS})_2 \cdot 2\text{MeOH}$

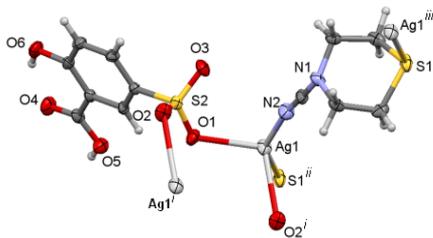
Acknowledgment. M. Rodić and M. Radanović are grateful to the IUCr for financial support for attending the Conference.

JEDNODIMENZIONALNI TERNARNI SREBRO(I)-5-SULFOSALICILAT KOORDINACIONI POLIMER

I. R. Marjanović^a, O. R. Klisurić^a, S. Armaković^a, S. J. Armaković^b, N. R. Filipović^c, T. R. Todorović^d

^aUniverzitet u Novom Sadu Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Srbija; ^bUniverzitet u Novom Sadu Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Srbija; ^cUniverzitet u Beogradu Poljoprivredni fakultet, Nemanjina 6, Beograd-Zemun, Srbija; ^dUniverzitet u Beogradu Hemijski fakultet, Studentski trg 12-16, Beograd, Srbija.
e-mail: ivana.marjanovitj@gmail.com

U ovom radu su opisane sinteza, kristalna struktura, kompjuterska analiza u okvirima teorije funkcionala gustine (*engl.* density functional theory, DFT) i antimikrobna aktivnost ternarnog kompleksa $\{\text{Ag}(\text{H}_2\text{SSA})(\text{L1})\}_n$ (**1**), gde je H_3SSA = 5-sulfosalicilna kiselina, a L1 = tiomorfolin-4-karbonitril.



Slika 1./ Figure 1. Asimetrična jedinica kompleksa **1** / Assymmetric unit of **1**. $i = 1-x, -y, 1-z$; $ii = x, 1+y, z$; $iii = x, y-1, z$.

rešena u prostornoj grupi $P2_1/n$ (II) sa parametrima $a = 12,8066(4)$, $b = 8,7191(3)$, $c = 13,4239(6)$ Å, $\beta = 97,048(3)^\circ$ i finalnim R faktorom 2,2% za 5109 nezavisnih refleksija i 216 parametara. Upoređivanjem (I) i (II) utvrđena je značajna razlika u korelacijama parametara, te je najveća vrednost korelacije u (I) između $U13(S1)$ i $U11(S1)$ i iznosi 0,824, dok ta ista korelacija u (II) ima vrednost $-0,102$.

Asimetrična jedinica jedinjenja **1** se sastoji od Ag(I) jona i po jednog H_2SSA^- i L1 liganda (Slika 1). Za Ag(I) su koordinovana dva sulfonatna atoma kiseonika (O1 i O2^i ; $i = 1-x, -y, 1-z$) iz dva različita H_3SSA liganda, kao i atom azota N1 i atom S1^{ii} ($ii = x, 1+y, z$) iz dva različita L1 liganda. Geometrija oko svakog Ag(I) jona je distorgovana klackalica ($\tau_4 = 0,76$) [2]. H_3SSA je koordinovan mono-bidentatno, dok je L1 koordinovan bis-monodentatno. Na ovaj način nastaje centrosimetrični dvostruki 1-D lanac paralelan b -osi. Kristalno pakovanje se bazira na H-interakcijama.

Na osnovu analize površi molekulskog elektrostatičkog potencijala, srednje lokalne energije jonizacije i Fukui indeksa, određena su najreaktivnija mesta ispitivanog molekula. Pored toga, rezultati DFT proračuna su omogućili i analizu intermolekulskih nekovalentnih interakcija.

U poređenju sa amikacinom, jedinjenje **1** nije pokazalo značajniju antimikrobnu aktivnost pri testiranju na osam sojeva bakterija i tri soja gljivica.

ONE-DIMENSIONAL SILVER(I)-5-SULFOSALICYLATE TERNARY COORDINATION POLYMER

I. R. Marjanović^a, O. R. Klisurić^a, S. Armaković^a, S. J. Armaković^b, N. R. Filipović^c, T. R. Todorović^d

^aUniversity of Novi Sad Faculty of Sciences, Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Serbia; ^bUniversity of Novi Sad Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Serbia; ^cUniversity of Belgrade Faculty of Agriculture, Nemanjina 6, Belgrade-Zemun, Serbia; ^dUniversity of Belgrade Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia.

e-mail: ivana.marjanovitj@gmail.com

In this work we present synthesis, crystal structure, computational density functional theory (DFT) analysis and antimicrobial activity of ternary complex $\{\text{Ag}(\text{H}_2\text{SSA})(\text{L1})\}_n$ (**1**), where H_3SSA = 5-sulfosalicylic acid and L1 = thiomorpholine-4-carbonitrile.

The structure of **1** was initially determined in the monoclinic space group $P2_1/c$ (I) with unit cell parameters $a = 12.8066(4)$, $b = 8.7191(3)$, $c = 17.3787(5)$ Å, $\beta = 129.951(2)^\circ$ and $R = 2.2\%$ for 5109 independent reflections and 216 parameters. However, as the refinement in an oblique cell might yield considerable correlations between certain parameters, it may prove unstable for large molecules [1]. For a β angle that differs substantially from 90° , parameters in question are related to a - and c -axes. Regarding this, the structure of compound **1** was re-determined in the space group $P2_1/n$ (II) with unit cell parameters: $a = 12.8066(4)$, $b = 8.7191(3)$, $c = 13.4239(6)$ Å, $\beta = 97.048(3)^\circ$ and $R = 2.2\%$ for 5109 independent reflections and 216 parameters. The comparison of (I) and (II) revealed disparity in magnitudes of the correlations between individual components of the ADPs. For instance, while the largest correlation in (I) is 0.824 between parameters U13(S1) and U11(S1), the value of the same correlation in (II) is -0.102 .

The asymmetric unit of **1** consists of a single Ag(I) ion and two ligands - H_2SSA^- and L1 (Figure 1). Two sulfonate oxygen atoms (O1 and O2^{*i*}; $i = 1-x, -y, 1-z$) from two different H_3SSA ligands are coordinated to Ag(I), as well as the nitrogen N1 and the sulfur atom S1^{*ii*} ($ii = x, 1+y, z$) from two different L1 ligands. The geometry around each Ag(I) is a distorted seesaw ($\tau_4 = 0.76$) [2]. Coordination mode of H_3SSA is monobidentate, while L1 behaves as a bis-monodentate ligand creating a centrosymmetric double 1-D chain parallel to the b -axis. Crystal packaging is based on H-interactions.

DFT was used to identify the most important reactive sites *via* Fukui indices analysis and surface analysis of both molecular electrostatic potential and average local ionization potential. Moreover, results of DFT calculations enabled analysis of intermolecular non-covalent interactions.

Compared to amikacin and tested against eight bacterial and three fungal strains, the antimicrobial activity of compound **1** was not significant.

[1] Feast et al. Acta Cryst. C65 (2009) 635–638

[2] Yang et al. Dalton Trans. (2007) 955–964

KRISTALNE STRUKTURE KOORDINACIONIH POLIMERA Ag(I) SA 2-TIOCIJANATOPIRIDINOM

N. R. Filipović^a, O. R. Klisurić^b, G. V. Janjić^c, T. R. Todorović^d

^a Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Nemanjina 6, Beograd; ^bUniverzitet u Novom Sadu Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad; ^cInstitut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd; ^dUniverzitet u Beogradu – Hemijski fakultet, Studentski trg 12-16, Beograd.

e-mail: nenadf.chem@gmail.com

Novi kompleksi srebra(I), $[AgNO_3L_2]_n$ (**1**) i $[AgClO_4L_2]_n$ (**2**), sa 2-tiocijanatopiridinom (L) su sintetisani i okarakterisani difrakcijom X-zraka sa monokristala. Kompleks **1** kristališe u ortorombičnom kristalnom sistemu, prostorna grupa *Pbca*, dok **2** kristališe u prostornoj grupi *P-1* trikliničnog sistema. Zajedničko za oba kompleksa jeste geometrija i koordinacioni broj srebra(I), gde su dva L liganda koordinovana za srebro preko piridinskih atoma azota. Međutim, u **1** treće i četvrto koordinaciono mesto zauzimaju atomi kiseonika iz nitratnog jona. Isti atom kiseonika je u nesimetričnom mostu koji povezuje dva atoma srebra tako da se duž kristalografske *b* ose formira beskonačni 1-D lanac. Kompleks **2** je takođe 1-D koordinacioni polimer gde je perhloratni anjon koordinovan monodentatno, a četvrto koordinaciono mesto zauzima tiocijanatni atom azota iz susednog koordinovanog liganda. Glavni doprinos stabilnosti kristalnog pakovanja kod obe strukture daju steking interakcije aromatičnih piridinskih prstenova liganda L.

Sintetisani kompleksi su pokazali antikancerogenu aktivnost, a neznatne razlike u aktivnostima moguća su posledica razlika u strukturama kompleksa. Doking studija, urađena na DNK, pokazala je da postoje i neznatne razlike u afinitetima kompleksa ka određenim regionima i sekvencama DNK.

CRYSTAL STRUCTURES OF Ag(I) COORDINATION POLYMERS WITH 2-THIOCYANATOPYRIDINE

N. R. Filipović^a, O. R. Klisurić^b, G. V. Janjić^c, T. R. Todorović^d

^aUniversity of Belgrade Faculty of Agriculture, Nemanjina 6, Belgrade–Zemun, Serbia;

^bUniversity of Novi Sad Faculty of Sciences, Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Serbia ; ^cInstitute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; ^dUniversity of Belgrade – Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia.

e-mail: nenadf.chem@gmail.com

New complexes of silver(I), $[\text{AgNO}_3\text{L}_2]_n$ (**1**) and $[\text{AgClO}_4\text{L}_2]_n$ (**2**), with 2-thiocyanatopyridine (L) were synthesized and characterized by a single crystal X-ray diffraction analysis. Complex **1** crystallizes in orthorhombic crystal system, space group *Pbca*, while **2** crystallizes in *P*-1 space group of triclinic system. The common features of both complexes are geometry and coordination number around Ag(I), where both L ligands are coordinated *via* pyridine nitrogen atoms. However, in **1** third and fourth coordination site is occupied by oxygen atoms from nitrate group. The same oxygen atom forms unsymmetrical bridge between two Ag(I) ions, thus infinite 1-D chain is formed along *b*-axis. Complex **2** also represents 1-D coordination polymer, where perchlorate ion is coordinated monodentately, while fourth coordination site is occupied by thiocyanato nitrogen atom from neighboring L ligand. Stacking interactions between the aromatic rings of ligand L give the main contribution in stability of crystal packing in both structures.

The synthesized complexes showed anticancer activity. The differences in the structures of complex may reflect the slight differences in their biological activity. Docking studies, performed on the DNA, revealed that there is a slight difference in the affinity of the complexes to specific regions and DNA sequences.

КРИСТАЛОГРАФСКА И КВАНТНО-ХЕМИЈСКА СТУДИЈА АПСОРПЦИЈЕ МЕТАЛА НА КОПОЛИМЕРУ МОДИФИКОВАНОМ ТРИЕТИЛЕНТЕТРААМИНОМ (*TETA*)

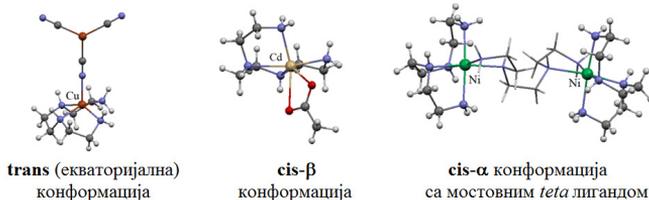
А. Ракић^a, Љ. Суручић^b, З. Сандић^c, Б. Емкмешчић^d, А. Настасовић^d, Г. Јањић^d

^aФакултет за физичку хемију, Универзитет у Београду, Студентски Трг 12-16, 11158 Београд, Србија; ^bМедицински факултет, Универзитет у Бањој Луци, 78000 Бања Лука, Саве Мркаља 14, БиХ, Република Српска; ^cПриродно-математички факултет, Универзитет у Бањој Луци, 78000 Бања Лука, Младена Стојановића 2, БиХ, Република Српска; ^dИнститут за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду, Његошева 12, 11158 Београд, Србија
e-mail: saska@ffh.bg.ac.rs

Триетилентетраамином (*teta*) модификован макропорозни умрежени *poli(GMA-co-EGDMA)* кополимер за потребе уклањања тешких метала из индустријских отпадних вода, између осталог, апсорбује следеће метале наведене по опадајућем редоследу вредности максималног сорпционог капацитета: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. [1]

Са циљем да се нађе одговор на питање због чега се јављају разлике у сорпцији испитиваних метала, анализирале су постојеће кристалне структуре комплекса метала са *teta* лигандима из Кембричке базе структурних података (*CSD*). Због убедљиво мање заступљености бинуклеарних комплекса (337), у односу на мононуклеарне (1614), није реално очекивати да бинуклеарно координовање може имати битан утицај на везивање метала са *teta* лигандом из водених раствора. Независно од природе метала, и начина координовања (слика 1), број структура мононуклеарних комплекса (1552) са координативном везом између јона метала и *teta* лиганда која се остварује преко сва четири атома азота, вишеструко је већи у односу на остале начине координовања.

Структуре преузете из *CSD* послужиле су за дефинисање модел структура комплекса метала и *teta* лиганда за *DFT* прорачуне. Показало се да су најстабилније структуре оне код којих је *teta* лиганд координован за јон метала преко четири атома азота. Узевши у обзир јачину координативне везе и солватациони ефекат, резултати прорачуна се уклапају са експерименталним вредностима за максимални апсорпциони капацитет.



Слика 1. Начини координовања *teta* лиганда, пронађени у *CSD*.

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

CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF METAL SORPTION ON COPOLYMER FUNCTIONALIZED WITH TRIETHYLENETETRAAMINE (*TETA*)

A. Rakić^a, Lj. Suručić^b, Z. Sandić^c, B. Ekmečić^d, A. Nastasović^d, G. Janjić^d

^aFaculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski Trg 12-16, 11158 Belgrade, Serbia; ^bUniversity of Banja Luka, Faculty of Medicine, 78000 Banja Luka, Save Mrkalja 14, BiH, Republic of Srpska; ^cUniversity of Banja Luka, Faculty of Science, 78000 Banja Luka, Mladena Stojanovića 2, BiH, Republic of Srpska; ^dInstitute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11158 Belgrade, Serbia
e-mail: saska@ffh.bg.ac.rs

Macroporous cross linked poly(GMA-co-EGDMA) copolymer functionalized with triethylenetetraamine (*teta*) for the purpose of removal of heavy metal ions from industrial waste water streams, is suitable for the sorption of metal ions, listed by decreasing maximal sorption capacity values: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$. [1]

In order to address the issue to the differences in sorption of the experimentally examined metals, the crystal structures of metal complexes with *teta* ligands from Cambridge Structural Database (CSD) were analyzed. Due to the smaller number of binuclear complexes (337), in comparison to mononuclear ones (1614), it should not be expected that the binuclear coordination might have an observable influence on metal binding to *teta* ligand from an aqueous solution. Regardless of the nature of the metal, and coordination modes of *teta* ligand (Figure 1), the number of mononuclear complex structures (1552) with *teta* ligand coordinated *via* four nitrogen ligator atoms to a metal ion is several times higher compared to other coordination modes.

The structures obtained from CSD were used to design the model systems of metal complexes with *teta* ligand for DFT calculations. The complexes with *teta* ligand coordinated to metal ion *via* four nitrogen ligator atoms are the most stable. When the strength of coordination bond and solvation effect were included, the results of quantum-chemical calculations exhibit a strong agreement with the experimentally determined maximal sorption capacity values.

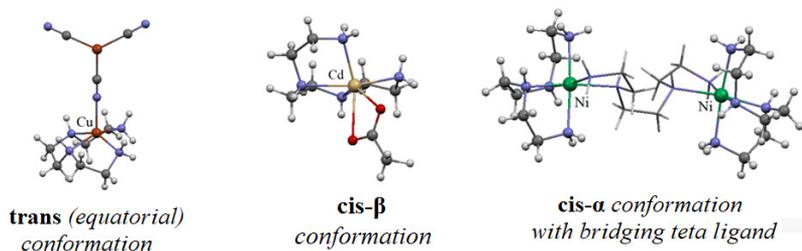


Figure 1. Coordination modes of *teta* ligand, found in CSD.

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

КРИСТАЛОГРАФСКО И КВАНТНОХЕМИЈСКО ПРОУЧАВАЊЕ ИНТЕРАКЦИЈА СУМПОРА И ДИСУЛФИДНЕ ВЕЗЕ

И. Антонијевић^a, Д. Ж. Вељковић^b, Г. Сарих^b, К. Катанчевић^b, С. Д. Зарић^b

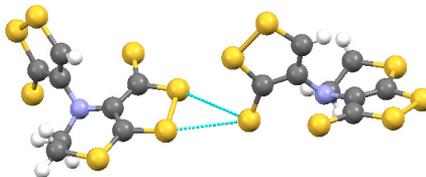
^aИнститут за хемију, технологију и металургију, Његошева 12, Београд, Србија;

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

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

Показано је да сумпор-сумпор интеракције постоје у различитим молекулским системима. Геометрије и енергије сумпор-сумпор интеракција су испитиване у великој мери применом квантохемијских прорачуна и статистичке анализе геометријских параметара добијених из кристалних структура. Недавно је показано да сумпор-сумпор интеракције у кристалним структурама малих молекула преферирају паралелну оријентацију [1].

У овом раду испитиване су геометрије и енергије интеракција између сумпора и дисулфидне везе применом статистичке анализе података добијених претраживањем Кембричке базе структурних података и квантохемијских прорачуна. Резултати анализе контаката у кристалним структурама показују да сумпорима тежњу ка грађењу бифуркованих интеракција са дисулфидном везом док је тежња ка грађењу линеарних интеракција мања.



Кристална структура PUJRIV у којој постоји бифуркована S-S...S интеракција.

Квантохемијски прорачуни су урађени на различитим модел системима. Енергије интеракција као и геометрије су у складу са резултатима статистичке анализе кристалографских података. Енергија бифурковане интеракције износи -1,54 kcal/mol, док је линеарна интеракција слабија, -1,20 kcal/mol израчунато на врло прецизном CCSD(T)/CBS нивоу.

Израчунати електростатички потенцијали за интерагујуће молекуле су у сагласности са кристалографским и квантохемијским подацима.

Захвалница:

Овај рад је подржан од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије [пројекат бр.72065]. И. С. Антонијевић се захваљује ИУСг за финансијску подршку.

[1] I. S. Antonijević, G. V. Janjić, M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.*, **16** (2016) 632–639.

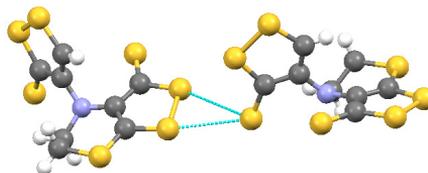
CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN SULFUR AND DISULFIDE BOND

I. S. Antonijević^a, D. Ž. Veljković^b, G. Sarić^b, K. Katančević^b, S. D. Zarić^b

^a *Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia;*
^b *University of Belgrade- Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia;*
e-mail: ivana@chem.bg.ac.rs

It has been demonstrated that sulfur–sulfur interactions exist in various molecular systems. Geometries and energies of sulfur-sulfur interactions have been extensively studied by quantum chemical calculations and by statistical analysis of geometrical parameters obtained from crystal structures. Recently, it was shown that sulfur-sulfur interactions in crystal structures of small molecules prefer parallel orientations [1].

In this work geometries and energies of interactions between sulfur and disulfide bond were investigated using statistical analysis of data obtained by searching the Cambridge Structural Database (CSD) and quantum chemical calculations. Results of analysis of contacts found in the CSD show that sulfur atom in crystal structures have tendency towards the formation of bifurcated interaction with disulfide bond rather than linear interaction.



Crystal structure PUJRIV containing bifurcated S-S \cdots S interaction.

Quantum chemical calculations are performed on different model systems. Calculated interaction energies and geometries are in accordance with the results of statistical analysis of crystallographic data. The estimated energy for bifurcated interaction is -1.54 kcal/mol while linear interaction is weaker, -1.20 kcal/mol calculated on very accurate CCSD(T)/CBS level.

The calculated electrostatic potentials for interacting molecules are in agreement with both crystallographic and quantum chemical data.

Acknowledgements:

This work was supported by the Serbian Ministry of Education, Science and Technological Development [grant number 172065]. I. S. Antonijević would like to thank IUCr for financial support.

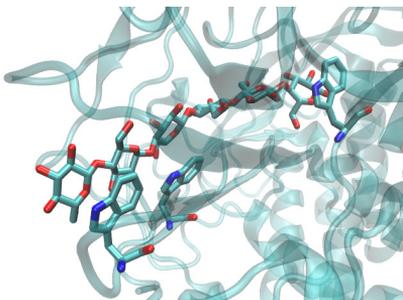
[1] I. S. Antonijević, G. V. Janjić, M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Cryst. Growth Des.*, **16**(2016) 632–639.

ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ УГЉЕНИХ ХИДРАТА И АРОМАТИЧНИХ АМИНОКИСЕЛИНА: КРИСТАЛОГРАФСКА ПРЕТРАГА

И. М. Станковић^а, Ј. П. Благојевић Филиповић^б, С. Д. Зарић^в

^а *Институт за Хемију, Технологију и Металургију, Универзитет у Београду, Његошева 12, 11000 Београд, Србија;* ^б *Иновациони центар Хемијског факултета, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија;* ^в *Хемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија*
e-mail: szaric@hem.bg.ac.rs

Код различитих ензима активних на угљеним хидратима, клизајући, паралелни стекинг између моносахаридне јединице и аминокиселине протеина је важан за препознавање супстрата и феномен процесивности [1]. Поред хидрофобног ефекта, они интерагују путем неконвенционалних водоничних веза: С-Н/ π интеракција [2]. Ниједна од ових интеракција није посебно усмерена, омогућавајући клизајући карактер. Овде смо систематски анализирали геометрије ароматично/сахаридних контаката нађених у кристалографским структурама у Протеинској Банци Података. Критеријум за С-Н/ π интеракције је био исти као у [3]. Скрипте и програми за претрагу су написани у језику *Python* са коришћењем библиотеке *MDAnalysis* [4] за читање *PDB* датотека. Показали смо да само



Слика 1. Пример шесточланог супстрата који интерагује са три ароматичне аминокиселине у тунелу ензима. PDB id: 1L2A.

ароматично/сахаридни контакти са С-Н/ π интеракцијама имају претежно паралелни и клизајући карактер у равни паралелној са ароматичним прстеном (Слика 1). Геометрије нису специфичне у равни паралелној са ароматичним прстеном, само показују тежњу ка нормалним растојањима између прстенова око 4 Å, док су хоризонтална померања у опсегу 0-2 Å. Анализа образаца ензим/супстрат показала је да свака друга или трећа јединица супстрата код других сахараидна интерагује са ароматичном аминокиселином ензима (Слика 1).

- [1] H. Zhang, J. Zhang, L. Sun, X. Niu, S. Wang and Y. Shan, *J. Mol. Recognit.*, **27** (2014) 438–447.
- [2] E. Jiménez-Moreno, G. Jiménez-Osés, A. M. Gómez, A. G. Santana, F. Corzana, A. Bastida, J. Jiménez-Barbero and J. L. Asensio, *Chem. Sci.*, **6** (2015) 6076.
- [3] K. L. Hudson, et al. *Journal of the American Chemical Society*, **137** (2015) 15152–60.
- [4] N. Michaud-Agrawal, E. J. Denning, T. B. Woolf, O. J. Beckstein, *Comput. Chem.* **32** (2011) 2319–2327.

INTERACTIONS BETWEEN CARBOHYDRATES AND AROMATIC AMINO ACIDS: A CRYSTALLOGRAPHIC SURVEY

I. M. Stanković^a, J. P. Blagojević Filipović^b, S. D. Zarić^c

^a University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Innovation center, Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia; ^c Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: szaric@hem.bg.ac.rs

In different carbohydrate active enzymes, the sliding, parallel stacking between a monosaccharide unit and a protein aromatic ring is important for substrate recognition and processivity [1]. Along with the hydrophobic effect, they interact by nonconventional hydrogen bonds: the C-H/ π interactions [2]. Neither of these interactions is highly directional, therefore enable sliding.

Here, we systematically analyze geometry of monosaccharide/aromatic amino acid contacts found in X-ray crystallography structures, in the Protein Data Bank. The criteria for the C-H/ π interaction are the same as in [3]. Homemade scripts for the search were written in Python with the MDAnalysis [4] python library for protein file parsing.

We showed that only the carbohydrate/aromatic contacts with C-H/ π interactions are preferentially parallel and of sliding character in the plane parallel to aromatic ring (Figure 1).

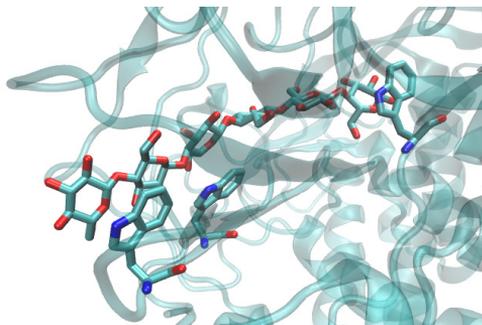


Figure 1. An example of a six units long carbohydrate substrate interacting with three aromatic amino acids in the protein cleft. PDB id: 1L2A.

The geometries are not specific in the plane parallel to the aromatic ring, they only show tendency for the normal distance between rings of around 4 Å, while horizontal displacement are in the range of 0-2 Å.

The analysis of enzyme-substrate patterns showed that every second or third carbohydrate unit in long substrates stacks with enzyme aromatic amino acids (Figure 1).

- [1] H. Zhang, J. Zhang, L. Sun, X. Niu, S. Wang and Y. Shan, *J. Mol. Recognit.*, **27** (2014) 438–447.
- [2] E. Jiménez-Moreno, G. Jiménez-Osés, A. M. Gómez, A. G. Santana, F. Corzana, A. Bastida, J. Jiménez-Barbero and J. L. Asensio, *Chem. Sci.*, **6** (2015) 6076.
- [3] K. L. Hudson, et al. *Journal of the American Chemical Society*, **137** (2015) 15152–60.
- [4] N. Michaud-Agrawal, E. J. Denning, T. B. Woolf, O. J. Beckstein, *Comput. Chem.* **32** (2011) 2319–2327.

AKCEPTORSKE OSOBINE KOORDINOVANOG O ATOMA. KRISTALOGRAFSKA I KVANTNO-HEMIJSKA STUDIJA

M. Sarvan,^a M. Petković Benazzouz,^a A. Rakić,^b G. Janjić^c

^a Fizički fakultet, Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija;

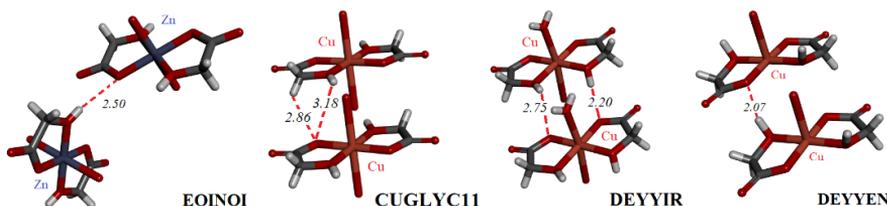
^b Fakultet za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija;

^c Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerziteta u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija;

e-mail: miras@ff.bg.ac.rs

Ranija istraživanja pokazala su da sposobnosti kompleksa metala za vodonično vezivanje zavisi kako od njegovog naelektrisanja, tako i od prirode i naelektrisanja jona metala ali i liganada [1]. Pokazano je i da se koordinovanjem za jon metala povećavaju donorske sposobnosti liganada za vodonično vezivanje [2].

Akceptorske sposobnosti karboksilne grupe hidroksiacetata (glikolata) za vodonično vezivanje nakon koordinovanja su ispitane na osnovu podataka dobijenih iz kristalnih struktura i kvantno-hemijskih proračuna. Iz Kembričke baze kristalografskih podataka izdvojene su i analizirane sve strukture u kojima koordinovani karboksilni O atom ima ulogu akceptora vodonične veze. Analizirani kompleksi su neutralni, a u većini njih jon metala ima naelektrisanje +2 (oko 70%). Dužine veze su uglavnom kraće od 3,0 Å, a vrednosti ugla veze ukazuju na težnju O atoma da simultano gradi dodatane interakcije sa vrstama iz okruženja. Vizuelna analiza je pokazala da geometrija vodonične veze zavisi uveliko od jona metala i geometrije kompleksa.



Strukture u kojima OH grupa glikolatnog liganada gradi vodonične veze su nešto brojnije, sa kraćim dužinama i izraženijom težnjom ka linearnom vezivanju.

Kvantno-hemijski proračuni, urađeni na modelima sistema glikolatnih kompleksa, pokazali su kako naelektrisanje kompleksa, jona metala i priroda liganada utiču na jačinu vodonične veze.

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

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

ACCEPTOR ABILITY OF COORDINATED OXYGEN ATOM. CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM-CHEMICAL STUDY

M. Sarvan,^a M. Petković Benazzouz,^a A. Rakić,^b G. Janjić^c

^a Faculty of Physics, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade Serbia;

^b Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia;

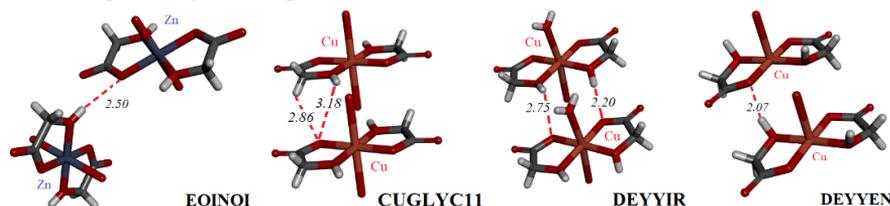
^c Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia.

e-mail: miras@ff.bg.ac.rs

Previous research has indicated that affinity of metal complexes toward hydrogen bonding is strongly dependent both from its charging and charging and nature of metal ion and ligands [1].

The results also emphasize stronger ligand donating abilities for hydrogen bonding along with coordination to metal ion [2].

Acceptor abilities of carboxyl group of hydroxyacetates (glycolate) for hydrogen bonding after coordination were investigated based on crystal structures data and quantum-chemical calculations. Cambridge Structural Database was used to obtain valuable crystallographic data. All crystal structures in which coordinated carboxylic oxygen atom acts like acceptor in hydrogen bond are analysed. The analysed complexes are neutral and metal ion has +2 charge in majority of them (~70%). Bond distances in those systems are shorter than 3.0 Å while the values of bond angles indicate that oxygen atom prefers to simultaneously interacts with surrounding chemical species. Visual analysis has pointed out to strong dependence of hydrogen bonding geometry from metal atom and geometry of complex.



Structures where OH group from glycolate ligand participate in hydrogen bonding are numerous. They have shorter bond lengths and noticeable tendency for linear bonding.

Quantum chemical calculations on glycolate complex systems have shown how complex charging, metal ion charging and nature of ligand influence on strength of hydrogen bonding.

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

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

СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ПРСТЕНОВА ФОРМИРАНИХ ВОДОНИЧНИМ ВЕЗИВАЊЕМ ПОТПМОГНУТИМ РЕЗОНАНЦИЈОМ

Ј. П. Благојевић Филиповић^a, С. Д. Зарић^b

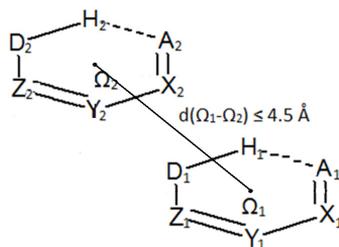
^aИновациони центар Хемијског факултета, Студентски трг 12-16, Београд, Србија; ^bХемијски факултет Универзитета у Београду, Студентски трг 12-16, Београд, Србија

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

Прстенови формирани водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом се врло често у кристалним структурама налазе у међусобно паралелној оријентацији; 44% свих кристалних структура у Кебричкој бази структурних података, у којима се овај тип прстенова јавља, чине паралелни контакти. Растојања између равни прстенова су карактеристична за стекинг интеракције (3,0-4,0 Å), а прстенови су *анти* оријентисани.

Квантнохемијски прорачуни енергија стекинг интеракција су рађени различитим методама које су показале добро слагање са CCSD(T) методом са комплетним базним скупом, на модел-системима које чине димери молекула чији се деривати најчешће налазе у кристалним структурама. Најјаче израчунате интеракције (и до -5,1 kcal/mol) су упоредиве са стекинг интеракцијама засићених прстенова формираних водоничним везивањем (-4,9 kcal/mol [1]) и стекинг интеракцијама засићених прстенова формираних водоничним везивањем и C₆-ароматичних прстенова (-4,4 kcal/mol [2]), као и са јачином водоничних веза између молекула воде (-4,8 kcal/mol [3]).

Резултати указују да енергије стекинг интеракција између прстенова формираних водоничним везивањем потпомогнутим резонанцијом не морају бити значајно другачије од енергија стекинг интеракција између прстенова формираних водоничним везивањем, који поседују само просте везе.



Слика 1. Структура коришћена за претрагу Кебричке базе структурних података

[1] J. Blagojević, S. Zarić, *ChemCommun*, **51** (2015) 12989-12991.

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

[3] J. Andrić, G. Janjić, D. Ninković, S. Zarić, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14** (2012) 10896-10898.

STACKING INTERACTIONS OF RESONANCE-ASSISTED HYDROGEN-BRIDGED RINGS

J. P. Blagojević Filipović^a, S. D. Zarić^b

^a Innovation Center of the Faculty of Chemistry, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia,
^b Faculty of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, Belgrade, Serbia;
 e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Resonance-assisted hydrogen-bridged rings are often found in crystal structures in parallel alignment; 44% of all crystal structures found in Cambridge structural database, that contain this ring type, form parallel contacts. Distances between ring planes are typical for stacking (3.0-4.0 Å) and rings are in *anti* orientation.

Quantum chemical calculations of the stacking interaction energies are performed using different methods that are in good agreement with CCSD(T)/CBS methods, on model systems composed on dimers of molecules whose derivatives are the most common in crystal structures. The strongest calculated interactions (up to -5.1 kcal/mol) are comparable with stacking interactions of saturated hydrogen-bridged rings (-4.9 kcal/mol [1]) and stacking interactions between saturated hydrogen-bridged rings and C₆-aromatic rings (-4.4 kcal/mol [2]), as well as with hydrogen bonds between water molecules (-4.8 kcal/mol [3]).

Results indicate that energies of stacking interactions of resonance-assisted hydrogen-bridged rings are not substantially different than energies of stacking interactions between saturated hydrogen-bridged rings.

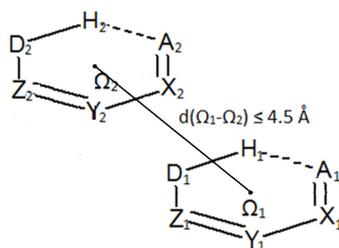


Figure 1. Structure used for the search of Cambridge Structural Database

[1] J. Blagojević, S. Zarić, *ChemCommun*, **51** (2015) 12989-12991.

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

[3] J. Andrić, G. Janjić, D. Ninković, S. Zarić, *PhysChemChemPhys*, **14** (2012) 10896-10898.

STATISTIČKA ANALIZA NEKOVALENTNIH INTERAKCIJA SELENA U KRISTALNIM STRUKTURAMA MALIH MOLEKULA

M. Petković Benazzouz,^a I. Đorđević,^b G. Janjić^b

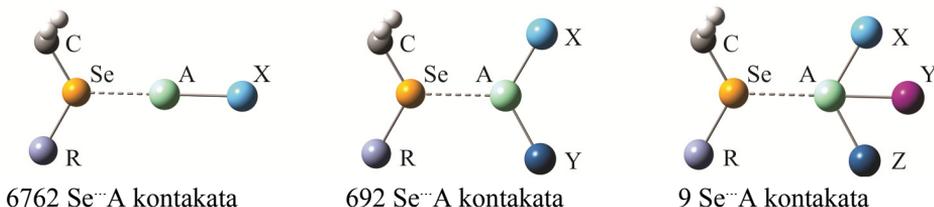
^a Fizički fakultet, Univerziteta u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija;

^b Institut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, 11001 Beograd, Srbija;

e-mail: marijapetkovic@ff.bg.ac.rs

Poznato je da jedinjenja selena ispoljavaju bolje antioksidativne osobine od njegovih analoga sumpora [1], a neki od njih se i klinički koriste. Takođe, selen može supstituisati sumpor u amino kiselinama (cistein, Cys; metionin, Met) i ima važnu ulogu u biohemijским procesima kao sastavni deo selenoproteina. Bolje razumevanje prirode i vrste nekovalentnih interakcija selena glavni je cilj mnogih nedavnih teorijskih studija [2-4].

Da bismo analizirali nekovalentne interakcije selena, iz Kembričke baze strukturnih podataka izdvojene su sve strukture kod kojih je rastojanje selena od nekog atoma (A atom) kraće od 4,0 Å. Prilikom pretrage korišćeni su fragmenti (slika ispod) koji po strukturi odgovaraju bočnim nizovima amino kiselina Cys i Met. Najbrojnije su strukture kod kojih je A atom povezan samo sa jednim atomom (X atom), a među ovim kontaktima su C-H...Se interakcije najzastupljenije (preko 90%). Druge po zastupljenosti su Se...Se interakcije, dok su σ -hole interakcije prisutne, ali u jako malom procentu. Interesantno, strukture u kojima A atom gradi tri kovalentne veze su malobrojne.



Analiza nekovalentnih interakcija u kristalnim strukturama je urađena i za istovetne fragmente sa sumporom. Kao i kod selena, najbrojnije su strukture u kojima S interaguje sa C-H grupama (C-H...S interakcije), dok su druge po zastupljenosti S...S interakcije.

Imajući u vidu jačine pojedinih vrsta interakcija Se i S, može se zaključiti da zastupljenost nije u potpunosti u skladu sa jačinama ovih interakcija, i da kristalno pakovanje, odnosno ukupne interakcije sa vrstama iz okruženja, imaju presudnu ulogu.

[1] G. Mugesh, W. W. du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 2125–2179.

[2] M. Senćanski, I. Đorđević, S. Grubišić, *J. Mol. Model.*, **23** (2017) 162-166.

[3] M. Saberinasab, S. Salehzadeh, Y. Maghsoud, M. Bayat, *J. Theor. Comput. Chem.*, **1078** (2016) 9–15.

[4] P. Hobza, J. Řezáč, *Chem. Rev.*, **116** (2016) 4911–4912.

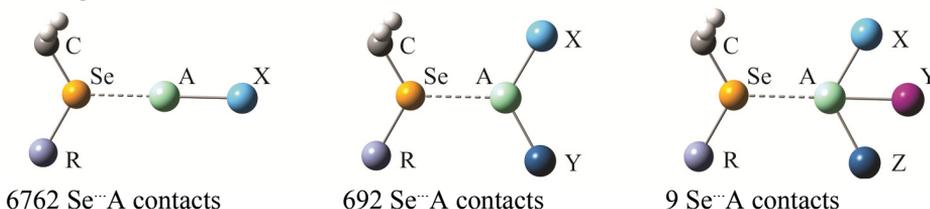
STATISTICAL ANALYSIS OF NON-COVALENT INTERACTIONS OF SELENIUM IN CRYSTAL STRUCTURES OF SMALL MOLECULES

M. Petković Benazzouz,^a I. Đorđević,^b G. Janjić^b

^a*Faculty of Physics, University of Belgrade, Studentski trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia;* ^b*Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11001 Belgrade, Serbia;*
e-mail: marijapetkovic@ff.bg.ac

It is well known that selenium compounds exhibit better antioxidant properties than its sulfur analogues [1], and some of them are clinically used. Also, selenium can substitute sulfur of amino acids (cysteine, Cys; methionine, Met) and it plays an important role in biochemical processes as an integral part of selenoprotein. A better understanding of the nature and type of non-covalent selenium interactions is the main goal of many recent theoretical studies [2, 3].

In order to analyze non-covalent interactions of selenium, all structures in which the distance of selenium from an atom (A atom) was less than 4.0 Å were extracted from the Cambridge Structural Database. The fragments (picture below), which structurally correspond to side chain of amino acids Cys and Met, were used during the search. The structures which contain the A atom bonded only to one atom (X atom) are the largest in number and among these contacts, C-H \cdots Se interactions are the most abundant ones (over 90%). The second most common are Se \cdots Se interactions, while σ -hole interactions are present, but in a very small percentage. Interestingly, there are only few structures in which the A atom forms three covalent bonds.



The analysis of non-covalent interactions in crystalline structures was also carried out for identical fragments of sulfur. Similar to selenium, the largest in number are the structures in which S interacts with C-H groups (C-H \cdots S interactions), while S \cdots S are the second most abundant interactions.

Considering the strengths of particular types of Se and S interactions, it can be concluded that the representation is not fully in line with the strengths of these interactions, and that the crystal packaging, or overall interactions with the species from the environment, have a decisive role.

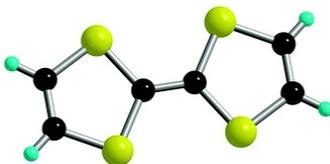
- [1] G. Mugesh, W. W. du Mont, H. Sies, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 2125–2179.
 [2] M. Senčanski, I. Đorđević, S. Grubišić, *J. Mol. Model.*, **23** (2017) 162–166.
 [3] M. Saberinasab, S. Salehzadeh, Y. Maghsoud, M. Bayat, *J. Theor. Comput. Chem.*, **1078** (2016) 9–15.
 [4] P. Hobza, J. Řezáč, *Chem. Rev.*, **116** (2016) 4911–4912.

ЈАКЕ СТЕКИНГ ИНТЕРАКЦИЈЕ ИЗМЕЂУ ТЕТРАТИЈАФУЛВАЛЕНСКИХ ФРАГМЕНАТА: КРИСТАЛОГРАФСКА И КВАНТНОХЕМИЈСКА СТУДИЈА

И. С. Антонијевић^a, Д. П. Маленов^b, С. Д. Зарић^{b, c}

^aИнститут за хемију, технологију и металургију, Универзитет у Београду, Његошева 12, 11000 Београд; ^bХемијски факултет, Универзитет у Београду, Студентски трг 12-16, 11000 Београд, Србија; ^cДепартман за хемију, Тексас А&М универзитет у Катару, П.Ф. 23874, Доха, Катар.
e-mail: szaric@chem.bg.ac.rs

Тетратијафулвален (ТТФ) и његови деривати су органосумпорна једињења од великог значаја за развој соли са преносом наелектрисања и других проводних материјала [1]. Пренос наелектрисања ТТФ врста је веома добар због S⋯S, C-H⋯S и π-π стекинг интеракција [2]. Показано је да S⋯S интеракције између ТТФ фрагмената значајно доприносе стабилизацији кристалних структура [3].



ТТФ

У овом раду, испитиване су π-π стекинг интеракције између два неутрална ТТФ фрагмента претрагом Кембричке базе структурних података. Пронађено је укупно 1279 ТТФ-ТТФ стекинг интеракција у кристалним структурама, а четири геометрије су веома учестале. Стекинг интеракције између ТТФ фрагмената су типично паралелно-померене. Померање по дужој C₂ оси ТТФ је доминантно, док је померање дуж краће C₂ осе мање учестало.

CCSD(T)/CBS и DFT-D прорачуни енергија стекинг интеракција показали су да најдоминантија геометрија у кристалним структурама има најјачу интеракцију, са CCSD(T)/CBS енергијом интеракције од -9.49 kcal/mol. Остале учестале геометрије у кристалним структурама су такође минимума енергије или су веома сличне геометријама минимума енергије. Мала одступања геометрија у кристалним структурама од геометрија минимума енергије су типична за ТТФ фрагменте чији су прстенови кондензовани са другим прстеновима.

[1] N. Martín, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 7025–7027.

[2] H. Jiang, X. Yang, Z. Cui, Y. Liu, H. Li, W. Hu, C. Kloc, *CrystEngComm*, **16** (2014) 5968–5983.

[3] C. Rovira, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.*, **5** (1999) 3689–3697.

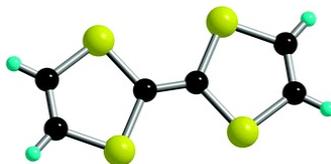
STRONG STACKING INTERACTIONS BETWEEN TETRATHIAFULVALENE FRAGMENTS: CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM CHEMICAL STUDY

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

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

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

Tetrathiafulvalene (TTF) and its derivatives are organosulfur compounds of great importance for the development of charge transfer salts and other conducting materials [1]. The charge transfer of TTF is very good due to S···S, C-H···S and π - π stacking interactions [2]. It was shown that S···S interactions between TTF fragments contribute significantly to crystal structure stabilization [3].



TTF

In this work, π - π stacking interactions between two neutral TTF fragments were investigated by searching the Cambridge Structural Database. A total of 1,279 TTF-TTF stacking interactions were found in crystal structures, with four geometries being particularly frequent. Stacking interactions between TTF fragments are typically parallel displaced. The displacement along the long C₂ axis of TTF is dominant, while the displacement along the short C₂ axis is somewhat less frequent.

CCSD(T)/CBS and DFT-D calculations of stacking interaction energies revealed that the most dominant crystal structure geometry has the strongest interaction, with CCSD(T)/CBS interaction energy of -9.49 kcal/mol. The other frequent geometries in crystal structures are also energy minima or very similar to geometries of energy minima. Small deviations of crystal structure geometries from the geometries of energy minima are typical for TTF fragments whose rings are fused with other rings.

[1] N. Martín, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 7025–7027.

[2] H. Jiang, X. Yang, Z. Cui, Y. Liu, H. Li, W. Hu, C. Kloc, *CrystEngComm*, **16** (2014) 5968–5983.

[3] C. Rovira, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.*, **5** (1999) 3689–3697.

УТИЦАЈ МОДИФИКОВАНЕ *IN SITU* ПРОТЕОЛИЗЕ НА КВАЛИТЕТ ДИФРАКЦИЈЕ КРИСТАЛА ПРОТЕИНА AKR1C3

J. J. Плавша^a, P. Režáčová^{bc}, J. Brynda^{bc}, A. Ђелић^a, E. T. Петри^a, J. Škerlova^{bc}

^a Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за биологију и екологију, Трг Доситеја Обрадовића 2, Нови Сад, Србија

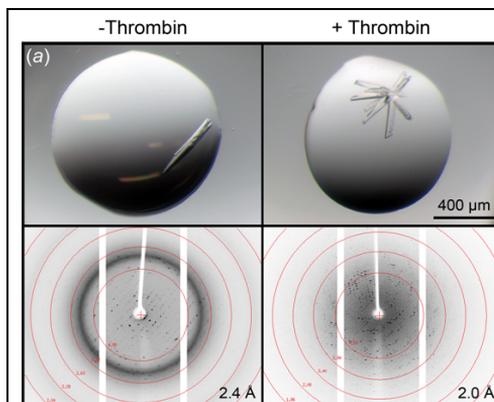
^b Институт за органску хемију и биохемију, Чешка Академија за науку, Flemingovo nat, 2, Праг, Република Чешка

^c Институт за молекуларну генетику, Чешка Академија за науку, Videnska 1083, Праг, 14220, Република Чешка;

e-mail: jovana.plavsas@dbe.uns.ac.rs

Хумана алдо-кето редуктаза 1C3 (AKR1C3) стереоспецифично редукује стероиде и простагландине и укључена је у биотрансформацију ксенобиотика. Улога 1C3 у бројним канцерима представља протеин једним од потенцијалних терапеутских мета за развој инхибитора. Кристалографска анализа X-зрацима комплекса AKR1C3 са инхибитором кандидатом омогућава разумевање интеракција између ензима и инхибитора на молекуларном нивоу и рационализује дизајн нове генерације инхибитора. За таква истраживања, опсежна процедура продукције, пречишћавања и кристализације протеина је неопходна, која на крају продукује кристале са врло добрим квалитетом дифракције. У овом истраживању је модификована техника *in situ* протеолизе, тако да се специфично одстрани N-терминални хистидински обележивач са рекомбинантног AKR1C3 протеина употребом тромбина током поставке кристалације у различитим условима. Овај приступ је резултовао у кристалима са побољшаном морфологијом и квалитетом дифракције (Слика 1).

Утврдили смо тродимензионалну структуру AKR1C3 у просторној групи (енгл. space group) *P1* у резолуцији 1.5 Å, што представља најбољу постигнуту резолуцију за AKR1C3 у овој кристалној форми. *In situ* протеолиза хистидинског обележивача са тромбином је једноставна и економична процедура која може да се генерално употребљава у кристалацији протеина експресованих са рЕТ28(+) и сличних вектора [1].



Слика 1. Поређење слика дифракције AKR1C3 кристала насталих са и без тромбина.

[1] Plavša, J. J., Režáčová, P., Kugler, M., Pachl, P., Brynda, J., Voburka, Z., Čelić, A., Petri, E. & Škerlová, J. *Acta Crystallographica Section F: Structural Biology Communications*, **74**(5), (2018) 300-306.

*Захваљујем се IUCr на стипендији и Републичком пројекту 173014 на подршци

EFFECT OF MODIFIED *IN SITU* PROTEOLYSIS ON DIFFRACTION QUALITY OF PROTEIN AKR1C3 CRYSTALS

J. J. Plavša^a, P. Režáčová^{bc}, J. Brynda^{bc}, A. Čelić^a, E. T. Petri^a, J. Škerlova^{bc}

^a *University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Department of Biology and Ecology, Trg Dositeja Obradovica 2. Novi Sad, Serbia*

^b *Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, The Czech Academy of Sciences, Flemingovo nam, 2, Prague, Czech Republic*

^c *Institute of Molecular Genetics, The Czech Academy of Sciences, Videnska 1083, Prague, 14220, Czech Republic;*

e-mail: jovana.plavs@dbe.uns.ac.rs

Human aldo-keto reductase 1C3 (AKR1C3) stereospecifically reduces steroids and prostaglandins and is involved in the biotransformation of xenobiotics. Its role in various cancers makes it a potential therapeutic target for development of inhibitors. X-ray crystallographic analysis of complexes of AKR1C3 with candidate inhibitors helps in understanding the interactions between the enzyme and inhibitor on a molecular level and in rational design of new generations of inhibitors. For such studies, a robust procedure for protein production, purification, and crystallization is required, which yields crystals of very good diffraction quality. *In situ* proteolysis is a method used for rescue or improvement of protein crystallization and diffraction quality of crystals. In this study we have modified the *in situ* proteolysis technique to specifically remove the N-terminal His-tag from recombinant AKR1C3 protein using thrombin during a crystallization screening trial. This approach resulted in crystals with improved morphology and diffraction quality (Figure 1).

We have determined the three-dimensional structure of AKR1C3 in space group *P1* at 1.5 Å, which is the best resolution achieved for AKR1C3 in this crystal form. *In situ* proteolytic His-tag removal by thrombin is a simple and economic procedure that may be generally applicable to the crystallization of proteins expressed from pET28(+)-derived vectors [1].

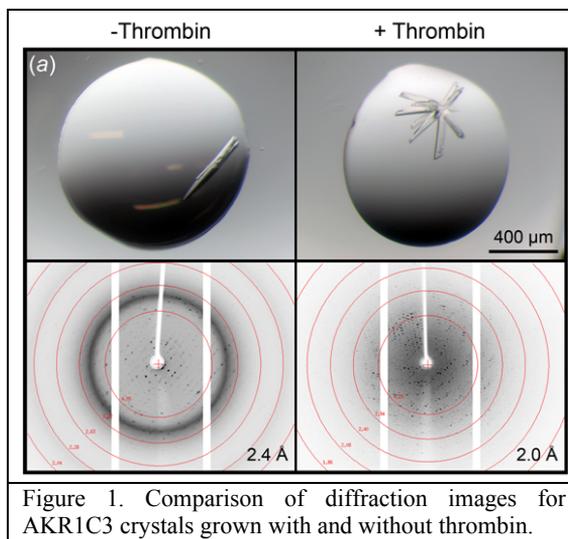


Figure 1. Comparison of diffraction images for AKR1C3 crystals grown with and without thrombin.

[1] Plavša, J. J., Režáčová, P., Kugler, M., Pacht, P., Brynda, J., Voburka, Z., Čelić, A., Petri, E. & Škerlová, J. *Acta Crystallographica Section F: Structural Biology Communications*, **74** (5), (2018) 300-306.

*Special thanks to IUCr for fellowship and to Republic project No. 173014 for support.

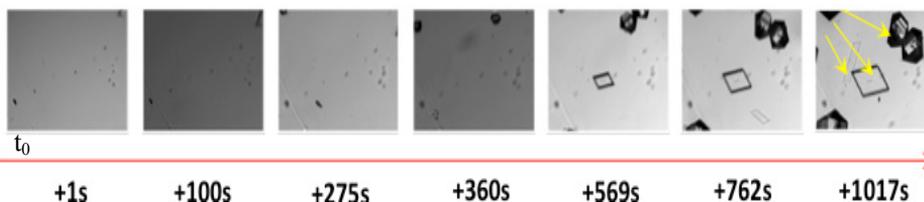
NEFOTOHEMIJSKI LASEROM INDUKOVANA NUKLEACIJA GLICINA

N. Bošnjaković-Pavlović^a, S. Novaković^b, B. Clair^a, A. Ikni^a, W. Li^a, P. Gemeiner^a, Z. Zhang^{a,c}, J-F. Audibert^c, R. Pansu^c, A. Spasojevic - de Biré^a

^aLaboratoire "Structures Propriétés et Modélisation des Solides" (SPMS), CNRS UMR 8580, CentraleSupélec, Campus de Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, 8-10 rue Joliot-Curie, 91190 Gif-sur-Yvette, Francuska; ^bInstitut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, Univerzitet u Beogradu, P. Fah 522, Beograd, Srbija, ^cLaboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM), CNRS UMR 8531, Institut d'Alembert (FR 3242), École Normale Supérieure Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, 61, avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France.

e-mail: anne.spasojevic@centralesupelec.fr

Nefotohemijski laserom indukovana nukleacija (Non-Photochemical Laser-Induced Nucleation-NPLIN) predstavlja novu oblast istraživanja procesa nukleacije koja se razvila u posebnijih dvadeset godina [1]. Primenom NPLIN metoda može se postići prostorna i vremenska kontrola nukleacije. Pored toga, ovaj metod može doprineti uspostavljanju kontrolisane kristalizacije određenog polimorfa modifikacijom parametara lasera. Ovom prilikom odabrali smo da ilustrujemo mogućnosti naše eksperimentalne instalacije na primeru malog molekula aminokiseline glicina, koji se smatra tipičnim molekulskim modelom za proučavanje polimorfizma. Rezultati pokazuju da laser stimuliše nukleaciju unutar metastabilne zone (kritična konstanta prezasićenosti $b_{c,17}(168) = 150\%$) u kojoj inače ne dolazi do spontane nukleacije. Snimak u realnom vremenu pokazuje kratko vreme indukcije nukleacije (kristal se može detektovati nakon nekoliko minuta kamerom koja se nalazi na mikroskopu). Uočavaju se kristali specifične morfologije čije formiranje je indukovano laserom i koji nisu rezultat spontane nukleacije (Slika 1). Takođe, uočili smo da se nukleacija glicina dešava na dodirnoj površini rastvora sa vazduhom, pre taloženja na dno suda. Efikasnost nukleacije indukovane laserom je dokazana za rastvore različite presićenosti ili energije laserskog zračenja; sa porastom konstante presićenosti postiže se bolja efikasnost nukleacije. Maksimalna efikasnost nukleacije glicina je u funkciji gustine energije laserskog zračenja.



Slika 1. t_0 odgovara završetku ekspozicije (vreme ekspozicije = 60s, energija = 0.25 GW/cm², linearna polarizacija zraka, presićenost = 145 % na 17°C). Tri različite morfologije označene su strelicama.

[1] a) B. Clairet *et al.* J. Appl. Cryst. **47** (2014) 1252-1260; b) Ikni *et al.* Cryst. Growth Des. **14** (2014) 3286-3299; c) W. Liet *et al.* Cryst. Growth Des. **16** (2016) 2514-2526.

NON-PHOTOCHEMICAL LASER-INDUCED NUCLEATION OF GLYCINE

**N. Bošnjaković-Pavlović^a, S. Novaković^b, B. Clair^a, A. Ikni^a, W. Li^a, P. Gemeiner^a,
Z. Zhang^{a,c}, J-F. Audibert^c, R. Pansu^c, A. Spasojevic - de Biré^a**

^aLaboratoire “Structures Propriétés et Modélisation des Solides” (SPMS), CNRS UMR 8580, CentraleSupélec, Campus de Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, 8-10 rue Joliot-Curie, 91190 Gif-sur-Yvette, France, ^bVinča Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, University of Belgrade, PO Box 522, Belgrade, Serbia, ^cLaboratoire de Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM), CNRS UMR 8531, Institut d'Alembert (FR 3242), École Normale Supérieure Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, 61, avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex, France.
e-mail: anne.spasojevic@centralesupelec.fr

Non-Photochemical Laser-Induced Nucleation (NPLIN) method has been a growing research field since its discovery twenty years ago [1] and shows the ability of a spatial and temporal nucleation control. Moreover, it is a potential approach to achieve polymorph control by modifying the laser parameters. We have chosen to illustrate the capability of our experimental setup on glycine, a small amino acid, which could be considered as a model compound for polymorphism studies. Results show that LASER stimulates the nucleation inside the metastable zone (critical supersaturation constant $b_{c,17}(168) = 150\%$) where no spontaneous nucleation occurs. Real time recording video shows a short induction time (some minutes in order to have a crystal detection with the camera mounted on a microscope). Particular morphologies of crystals induced by the LASER have been observed, those are not produced by spontaneous nucleation (figure 1). Furthermore, we have observed that glycine nucleates at the air / solution interface before falling down to the bottom of the tube. Nucleation efficiency *via* a LASER in a non-photochemical way has been evidenced at different supersaturations or laser beam energy: the higher the supersaturation constant value the better the nucleation efficiency is. A maximum is observed for the glycine nucleation efficiency as a function of the LASER energy density.

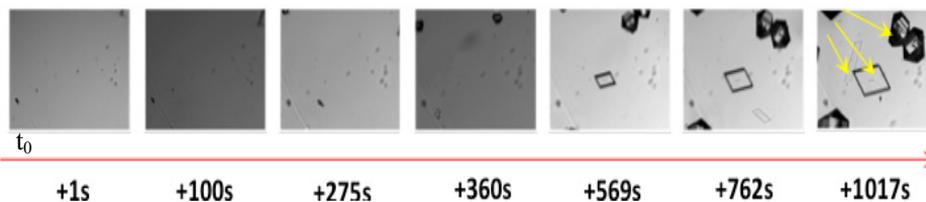


Figure 1. The t_0 corresponds to the end of the LASER exposure (exposure time = 60s, energy = 0.25 GW/cm^2 , linear polarization, supersaturation = 145 % at 17°C). Three different morphologies are indicated with arrows.

[1] a) B. Clairet *et al.* *J. Appl. Cryst.* **47** (2014)1252-1260; b) Ikni *et al.* *Cryst. Growth Des.* **14** (2014) 3286-3299; c) W. Liet *et al.* *Cryst. Growth Des.* **16** (2016) 2514–2526.

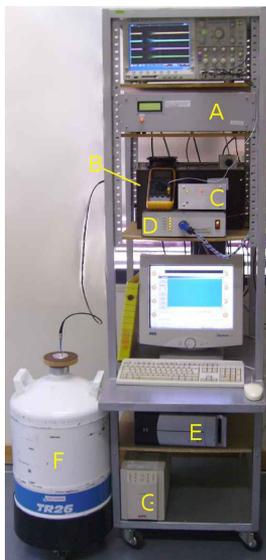
DEVELOPMENT OF A ZERO-FIELD NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROMETER FOR THE STUDY OF FERROMAGNETIC MATERIALS

A. J. F. M. L. Mariano^{ab}, B. Antić^b

^a *Department of Physics and CeFEMA, Faculty of Science and Technology, University of Algarve, 8005-139 Faro, Portugal;* ^b *The “Vinča” Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, POB 522, 11001 Belgrade, Serbia*
e-mail: José Mariano (jmariano@ualg.pt)

Nuclear magnetic resonance (NMR) is commonly used in chemistry and biology but is much less popular for studying ferromagnetic systems. However, recent developments have shown that NMR can give unique information on the structure, interface morphology and magnetic properties of magnetic thin films, multilayers or nano-clusters, being specially suited for the investigation of Co based materials [1]. The advantage of employing NMR lies in its ability for providing both structural and magnetic information for different local atomic environments, since it is a species-selective technique. The local magnetic anisotropy can be determined by means of the evolution of the resonance signal with applied radio-frequency power. It is also possible to observe different resonance frequencies associated with elements arising from different regions of the sample [2].

NMR of magnetic materials was until now unable to get a broader adhesion from the scientific community mainly due to the fact that reliable spectrometers are not available commercially and must be built in-house. In this communication, we describe a construction of a coherent pulsed NMR spectrometer working in the frequency swept mode from 10 MHz to 550 MHz and designed for rapid and sensitive automated spectrum acquisition in magnetic materials. The design includes frequency synthesizing for stability and computer control facility, untuned broadband probe with impedance matching for quick frequency sweeping and flat frequency response, double heterodyne receiver for image frequency, harmonics and noise rejection and four phase synchronous detection for linearity and true data accumulation. The spectrometer control is achieved by means of a digital controller implemented on a FPGA using specially developed IP cores for pulse generation and spin echo integration. Some results will be provided that illustrate the potential of this technique.



- [1] Liu, Y. et al. *Nat. Communication* 7:11532 (2016).
[2] José Mariano, *PhD Thesis*, IST, (2012).

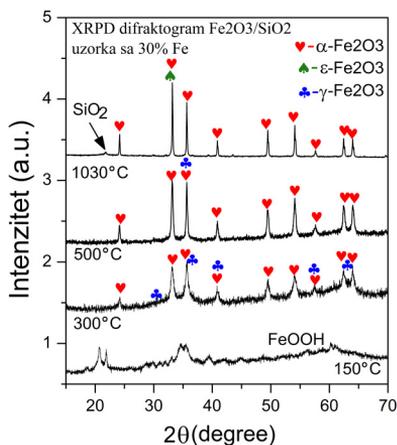
ТЕРМИЧКИ ИЗАЗВАНЕ СТРУКТУРНЕ ТРАНСФОРМАЦИЈЕ Fe₂O₃ НАНОЧЕСТИЦА У SiO₂ МАТРИЦИ

М. М. Милић, В. Н. Николић, Н. Ђ. Лазаров

*Лабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје, Институт за нуклеарне науке „ВИНЧА“, Универзитет у Београду
e-mail: mikac@vinca.rs*

Синтеза и проучавање различитих оксида гвожђа, нарочито њихових наночестичних форми, предмет су непрестаног интересовања научне заједнице, како због самог научног интереса тако и из разлога њихове практичне примене [1]. Фери оксид (Fe₂O₃) представља једну од најзанимљивијих фаза оксида гвожђа, чији се различити полиморфи (алфа-, бета-, епсилон-Fe₂O₃) карактеришу интересантним магнетним, каталитичким, биохемијским и другим особинама, које их чине погодним за многе примене.

У овом раду, наночестице гвожђе(III) оксида (Fe₂O₃) синтетисане су применом сол-гел методе [2]. Као извор силицијума у синтези је коришћен тетраетоксисилан (ТЕОС), а као извор јона гвожђа Fe₃(NO₃)₃×9H₂O. Добијени композити садржавали су 20% и 30% гвожђа. Добијени свежи аморфни гел сушен је на 80 °C и 150 °C, и издељен на више делова који су жарени на различитим температурама (150 °C, 300 °C, 500 °C, и 1000 °C) у ваздуху, а потом споро охлађени до собне температуре.



Тако жарени узорци су испитивани методом рендгенске дифракције на праху (XRPD) и методом инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). Просечна величина кристалита припремљених узорака одређена је коришћењем Шерерове формуле. Синтетисане Fe₂O₃ честице су нанометарских димензија и расту са одгревањем на високим температурама. FTIR спектроскопијом уочено је постојање Si-O веза у испитиваним узорцима које потврђују формирање SiO₂ матрице. Утврђено је, да у зависности од нискотемпературног третмана почетног гела и тежинског Fe/SiO₂ односа у њему, термички третман на високим температурама доводи до различитог начина структурне трансформације Fe₂O₃ наночестица. Резултати добијени у овом раду могу допринети бољем разумевању процеса структурне трансформације Fe₂O₃/SiO₂ композита, и омогућити бољу контролу услова синтезе.

[1] M. Mohapatra, S. Anand, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8) (2010) 127-146.

[2] C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hriancu, *Solid State Ionics*, 151(1-4) (2002) 219-227R.

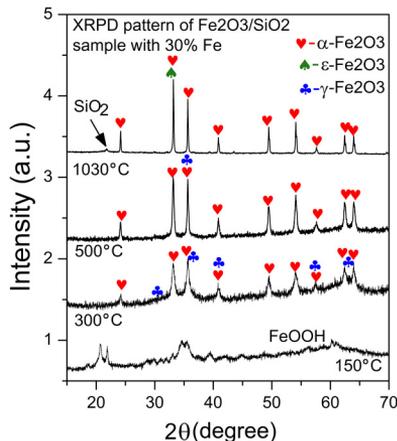
THERMALLY INDUCED STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF Fe₂O₃ NANOPARTICLES EMBEDDED IN A SILICA MATRIX

M. M. Milić, V. N. Nikolić, N. Dj. Lazarov

Department of Theoretical and Condensed Matter Physics, Vinca Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Serbia
e-mail: mikac@vinca.rs

There is an everlasting interest in preparation and investigation of various iron oxides, especially of their nanosized forms, both for fundamental and for practical reasons [1]. Ferric oxide (Fe₂O₃) is one of the most interesting iron oxide phases. Its different polymorphs (alpha- beta- gamma-, and epsilon-Fe₂O₃) have various magnetic, catalytic, biochemical, etc. properties which make them suitable for many applications.

In this work iron(III) oxide (Fe₂O₃) nanoparticles dispersed in silica matrix were successfully prepared following the sol-gel method [2]. The source of silicium was tetraethoxysilane (TEOS) and the source of iron ions was Fe₃(NO₃)₃×9H₂O. Two gel precursor of Fe₂O₃/SiO₂ were obtained with different content of Fe, 20% and 30%. Further, the fresh amorphous gels were dried at 80 °C and 150 °C, and then divided into several portions that were subjected to thermal treatment at various temperatures (150 °C, 300 °C, 500 °C, and 1000 °C), in air, followed by the slow cooling to room temperature.



The annealed samples were characterized by powder XRD diffraction analysis (XRPD) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR). The average crystallite sizes of the prepared Fe₂O₃ particles were determined by the use of Scherrer equation, showing that the synthesized particles were of the nanometric size. The crystallite size increased during the thermal treatment at high temperatures. FTIR spectra of the prepared samples enabled observation of the Si-O bonds vibrations indicating formation of SiO₂ matrix. Depending on the low temperature treatment of the precursor sample and Fe/SiO₂ ratio, the high-temperature annealing resulted in different structural transformation pathways of the prepared Fe₂O₃ nanoparticles. The results of this study may lead to a better understanding of the process of the structural transformations of Fe₂O₃/SiO₂ composites, and help in providing better control of synthesis conditions.

[1] M. Mohapatra, S. Anand, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, **2**(8) (2010) 127-146.

[2] C. Savii, M. Popovici, C. Enache, J. Subrt, D. Niznansky, S. Bakardzieva, C. Caizer, I. Hrianca, *Solid State Ionics*, **151** (1-4) (2002) 219-227R.

SINTEZA, STRUKTURA I SVOJSTVA DVOFAZNOG Mn(II)/Zn(II) MATERIJALA

L. Radovanović^a, P. Vulić^b, Z. Jagličić^c, Ž. Radovanović^a, I. Zeković^d, J. Rogan^e

^a Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija; ^b Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Dušina 7, Beograd, Srbija; ^c Fakultet za građevinu i geodeziju i Institut za matematiku, fiziku i mehaniku, Univerzitet u Ljubljani, Jamova 2, Ljubljana, Slovenija; ^d Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, P.O. Box 522, Beograd, Srbija; ^e Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija.

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

Reakcijom izmene liganada sintetisan je dvofazni materijal **I** izgrađen od kompleksa $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$ i $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n(\text{tpht} = \text{anjon tereftalne kiseline, dipya} = 2,2'\text{-dipiridilamin})\}$ i okarakterisan je rendgenskom difrakcijom praha (XRPD), elementarnom analizom i IC-spektroskopijom. Ritveldovom metodom utvrđena je struktura obe faze na osnovu poznatih kristalnih struktura kompleksa $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$ (monokliničan sistem, prostorna grupa $P2_1/c$, $a = 7,62769(7)$, $b = 23,8578(2)$, $c = 11,09364(20)$ Å, $\beta = 102,2997(10)^\circ$) i $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ (monokliničan sistem, prostorna grupa $P2_1/n$, $a = 9,83498(12)$, $b = 14,40421(15)$, $c = 12,27228(16)$ Å, $\beta = 95,7954(9)^\circ$), koje su određene rendgenskom strukturnom analizom [1, 2]. Odnos faza $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$ i $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ u **I** iznosio je 31:69 mas. %. Rezultati utajnjavanja Ritveldovom metodom u dobroj su saglasnosti, sa neznatnim odstupanjem od strukturnih parametara originalnih struktura: R_p : 4,28, R_{wp} : 5,60, R_{exp} : 4,42, χ^2 : 1,60, R_B : 2,39, R_f : 1,99 za Mn(II)-fazu i R_B : 3,15, R_f : 3,13 za Zn(II)-fazu. Mn(II)-fazu obrazuju diskretne kompleksne jedinice $[\text{Mn}(\text{dipya})(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$ u kojima tpht ima ulogu jona suprotnog naelektrisanja sa deformisano-oktaedarskom geometrijom Mn(II)-jona. Zn(II)-faza izgrađena je od cik-cak lanaca $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, sa dva kristalografski različita mostovna tpht-liganda: bis-helatnim i bis-monodentatnim. Zn(II)-jon se nalazi u deformisanom kvadratno-piramidalnom okruženju. Termičko ponašanje **I** ispitano je simultanom TG/DSC-analizom u atmosferi vazduha i azota. XRPD identifikacija čvrstog ostatka nakon analize u atmosferi vazduha pokazala je prisustvo dve faze: ZnO (ICDD PDF 36-1451) i ZnMn_2O_4 (ICDD PDF 24-1123), čija je morfologija ispitana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Merenjem magnetne susceptibilnosti na niskim temperaturama utvrđene su magnetne interakcije u **I** i analizirana su fotoluminescentna svojstva na sobnoj temperaturi.

[1] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, N. Begović, *Inorganica Chimica Acta*, **445** (2016) 46–56.

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

SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF Mn(II)/Zn(II) BIPHASIC MATERIAL

L. Radovanović^a, P. Vulić^b, Z. Jagličić^c, Ž. Radovanović^a, I. Zeković^d, J. Rogan^e

^a Innovation Center of the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade, Serbia; ^b Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Dušina 7, Belgrade, Serbia; ^c Faculty of Civil and Geodetic Engineering & Institute of Mathematics, Physics and Mechanics, University of Ljubljana, Jamova 2, Ljubljana, Slovenia; ^d Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, Belgrade, Serbia; ^e Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade, Serbia.

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

A biphasic material **I** that is composed of complexes $[\text{Mn}(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$ and $\{[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{tpht})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (tpht = anion of terephthalic acid, dipy = 2,2'-dipyridylamine) has been synthesized by the ligand exchange reaction and characterized by X-ray powder diffraction (XRPD), elemental analysis and IR spectroscopy. The structural characterization of each phase was performed by Rietveld method according to the known crystal structures of $[\text{Mn}(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$ (monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 7,62769(7)$, $b = 23,8578(2)$, $c = 11,09364(20)$ Å, $\beta = 102,2997(10)^\circ$) and $\{[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{tpht})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ (monoclinic, space group $P2_1/n$, $a = 9,83498(12)$, $b = 14,40421(15)$, $c = 12,27228(16)$ Å, $\beta = 95,7954(9)^\circ$) determined from single crystal data [1, 2]. $[\text{Mn}(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$ to $\{[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{tpht})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ phase-ratio in **I** was 31:69 wt. %. The Rietveld refinement results were in a good agreement with a minor deviation of the final structural parameters from the original structures: R_p : 4.28, R_{wp} : 5.60, R_{exp} : 4.42, χ^2 : 1.60, R_B : 2.39, R_f : 1.99 for the Mn(II)-phase, and R_B : 3.15, R_f : 3.13 for the Zn(II)-phase. The Mn(II)-phase consists of discrete complex units $[\text{Mn}(\text{dipy})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{tpht})$ in which the tpht is counter anion and with distorted octahedral geometry of Mn(II) ion. The Zn(II)-phase is comprised of zigzag chains of $\{[\text{Zn}(\text{dipy})_2(\text{tpht})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, with two crystallographically different tpht bridges: bis-chelate and bis-monodentate and Zn(II) ion in a distorted square pyramidal environment. The thermal behavior of **I** was studied by simultaneous TG/DSC analysis in both air and N_2 atmospheres. XRPD identification of the solid residue after analysis in air atmosphere confirmed the presence of two phases: ZnO (ICDD PDF 36-1451) and ZnMn_2O_4 (ICDD PDF 24-1123), whose morphologies were analyzed using scanning electron microscopy (SEM). The magnetic susceptibility measurements at low temperatures of **I** were performed in order to examine the magnetic interactions and photoluminescence properties at room temperature have been investigated.

[1] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, N. Begović, *Inorganica Chimica Acta*, **445** (2016) 46–56.

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

MAGNETIT CVETNE MORFOLOGIJE SINTETISAN POLIOL METODOM ZA POTENCIJALNE PRIMENE U MEDICINI

M. Ognjanović^a, D. Stanković^a, M. Mirković^a, M. Radović^a, T. Stanojković^b, B. Antić^a

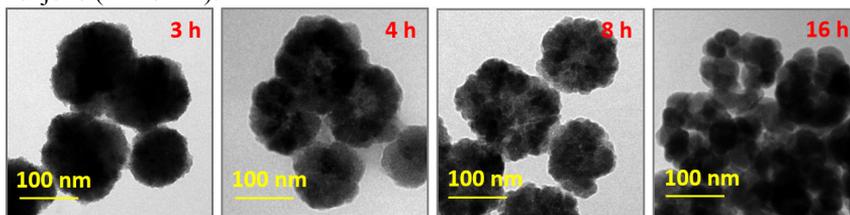
^aInstitut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

^bInstitut za onkologiju i radiologiju Srbije, Beograd, Srbija

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

Magnetne nanočestice se intenzivno istražuju zbog njihove potencijalne primene u različitim oblastima, uključujući i medicinu. U ovom radu predstavljamo rezultate optimizacije polirol metode u sintezi magnetnih nanočestica (Fe_3O_4) sa različitim morfologijama: višejezgarne, uključujući šupljikavu i cvetnu morfologiju i ispitivanja njihove citotoksičnosti, mogućnosti radioobeležavanja sa ^{90}Y , *in vitro* stabilnost ^{90}Y - Fe_3O_4 konjugata, kao i sposobnost grejanja za primene u magnetnoj hipertermiji.

Sinteza [1] nanočestica Fe_3O_4 je započeta rastvaranjem 0,9 mmol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 109 mL etilen glikola, nakog čega je 140 mmol PVP i 15,8-36,5 mmol $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dodato u rastvor. Dobijena smeša je prebačena u teflonski autoklav i održavana 3-16 h na temperaturi od 200 °C kako bi se izvršila solvotermalna kristalizacija. Natrijum-acetat je korišćen za kontrolu procesa nukleacije sa ciljem da se formiraju različite morfologije. Analizom uticaja vremena sinteze može se predvideti mehanizam formiranja morfologije cveta. Formirana inicijalna faza koja sadrži štapičaste strukture koje potiču od getita se nakon inkubacionog perioda razvija u magnetne nanočestice sa strukturom spinela. Kod formiranih cvetnih nanostrukture veličina čestica unutar cvetova raste (od ~10 do 31 nm) sa porastom vremena termalnog tretmana, dok veličine „cvetova“ ostaju nepromenjene (~110 nm).



Slika 1. TEM slike rastućih jezgara odt = 3–16 h

Ispitivani uzorci magnetita pokazuju dobru do umerenu citotoksičnu aktivnost *in vitro*, na modelu A549 ćelija humanog nesitnoćelijskog karcinoma pluća. Takođe, postoji dobra selektivnost u odnosu na zdrave MRC-5 ćelije fetalnih fibroblasta pluća, pa su ispitivane nanočestice dobri kandidati za dalja ispitivanja njihovog antikancerogenog potencijala. Prinosi ^{90}Y - Fe_3O_4 radioobeležavanja su u rasponu od 25-100% pokazujući visoku *in vitro* stabilnost u fiziološkom rastvoru (>93%) kao i u humanom serumu (>89%) na 37 °C za 72 h. Selektovani uzorci su obloženi sa CA, PAA i PEG-om i pokazuju umeren kapacitet grejanja u AMF tako da se ispitani ferofluidi mogu potencijalno koristiti za primene u magnetnoj hipertermiji.

[1] H. Gavilán, et al., *Particle & particle systems characterization*, **34(7)** (2017) 1700094.

MAGNETITE NANOFLOWERS SYNTHESIZED BY A POLYOL-MEDIATED PROCESS FOR APPLICATION IN MEDICINE

M. Ognjanović^a, D. Stanković^a, M. Mirković^a, M. Radović^a, T. Stanojković^b, B. Antić^a

^a The Vinca Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Belgrade, Serbia

^b Institute for Oncology and Radiology of Serbia, Belgrade, Serbia

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

Magnetic nanoparticles are being developed as structural and functional materials for use in diverse areas, including medicine. Here, we report optimization of the polyol-synthesis method of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles with distinct morphologies: multicore, including hollow spheres and nanoflowers, prepared by the polyol process and investigation of their cytotoxicity, radiolabeling with ^{90}Y , *in vitro* stability of ^{90}Y - Fe_3O_4 conjugates as well as heating ability in magnetic hyperthermia treatment.

The synthesis [1] of iron oxide nanoparticles was done by dissolving 0.9 mmol of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 109 mL of ethylene glycol. Then, 140 mmol of PVP and 15.8-36.5 mmol $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were added to the solution. The mixture was sealed in a Teflon-lined autoclave and maintained at 200 °C for 3-16 h for solvothermal crystallization. Sodium acetate have been used to control the nucleation and assembly process to obtain the different particle morphologies. Moreover, from samples obtained at different time steps, we have elucidated the formation mechanism of the nanoflowers: the initial phases of the rod-shaped structure left from goethite which after some incubation time evolves to spinel structure magnetite nanoparticles. Once the nanoflowers have been formed, a crystallization process takes place, where the Fe_3O_4 crystallites within the nanoflowers grow in size (from ~10 to 31 nm), but the particle size of the flower remains unchanged (~110 nm).

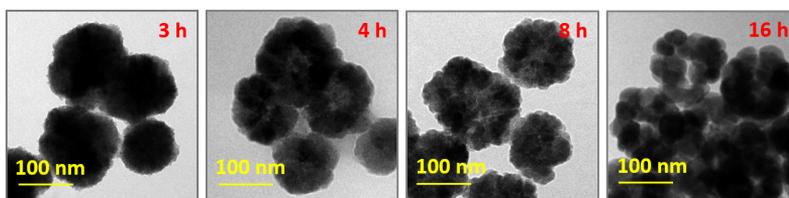


Figure 1. TEM images of the growing cores at $t = 3-16$ h

The investigated samples show good to moderate cytotoxic activity *in vitro* on the A549 human non-cellular lung carcinoma cell model. Also, there is good selectivity compared to healthy MRC-5 cells of the fetal fibroblasts of the lung, so the tested nanoparticles are good candidates for further testing their anticancer potential. Yields of ^{90}Y - Fe_3O_4 radiolabeling were in range of 25-100% while showing high *in vitro* stability in physiological solution (>93%) and human serum (>89%) at 37 °C for 72 h. Selected samples were coated with CA, PAA and PEG and showing moderate heating capacity in an AMF so that examined ferrofluids can be potentially used in hyperthermia therapy.

[1] H. Gavilán, et al., *Particle & particle systems characterization*, **34(7)** (2017) 1700094.

KONTROLISANA SINTEZA RAZLIČITIH OBLIKA CeO₂ NANOČESTICA: EFEKT RAZLIČITIH PREKURSORA NA NASTAJANJE UPRAŽNJENIH MESTA ZA KISEONIK

J. Bijelić^a, C Li^{b,c}, B. Smarsly^b, H. Over^b, I. Djerdj^{a*}

^aOdjel za kemiju, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Hrvatska; ^bPhysikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen, Nemačka; ^cKey Laboratory for Advanced Materials, Research Institute of Industrial Catalysis, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, NR Kina

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

Pohrana kiseonika u čvrstom katalizatoru je veoma važna za industrijske oksidacijske reakcije kao što je reakcija oksidacije HCl (Deaconov proces). Nanočestice cerijum-dioksida su obećavajući katalizatori za reakciju oksidacije HCl. Cerijum-dioksid poseduje veliki kapacitet pohrane kiseonika (eng. *Oxygen storage capacity* – OSC) što je mera koliko kiseonika neki materijal može pohraniti i otpustiti. Ovo svojstvo čini cerijum-dioksid pogodnim za redoks reakcije koje obično prate mehanizam Mars-van Krevelena (površinski atomi kiseonika direktno učestvuju u reakciji) [1]. Zbog reverzibilne promene u oksidacijskom stanju cerijuma iz Ce⁴⁺ u Ce³⁺, stvaraju se neutralna upražnjena mesta za kiseonik. Uzevši u obzir činjenicu da se redoks reakcije odvijaju na površini oksida cerijuma, vrlo je važno istražiti tip površine u različitim nanostrukturisanim materijalima na bazi cerijum-dioksida. Kao rezultat toga, različiti oblici imaju različitu preferisanu orijentaciju ((111) za oktaedarske nanokristale, (110) za nanoštapiće i (100) za nanokockice) što rezultuje različitom aktivnošću i stabilnošću [2]. Vrsta anjona u soli prekursora može imati uticaj na kristalizaciju oksida cerijuma, a time takođe i na nastajanje upražnjenih mesta za kiseonik. U ovom istraživanju, nanočestice kontrolisanog oblika (nanoštapići i nanokockice) sintetisani su prethodno objavljenom hidrotermalnom metodom [3] sa dva različita prekursora cerijuma (Ce(NO₃)₃·6H₂O i CeCl₃·7H₂O). Sintetisani materijali su okarakterisani rentgenskom difrakcijom na prahu (PXRD), Raman spektroskopijom, pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM). Dobiveni rezultati pokazuju izuzetan efekat različitih prekursora na nastanak upražnjenih mesta za kiseonik.

Autori se ovim putem zahvaljuju Međunarodnoj uniji za kristalografiju (IUCr) koja je omogućila učestvovanje na ovoj konferenciji.

[1] J. Kullgren, Oxygen Vacancy Chemistry in Ceria, *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertation from the Faculty of Science and Technology* **896**, 59 pp, Uppsala. 2012.

[2] C. Li, Y. Sun, I. Djerdj, P. Voepel, C. C. Sack, T. Weller, R. Ellinghaus, J. Sann, Y. Guo, B. Smarsly, H. Over, Shape-Controlled CeO₂ Nanoparticles: Stability and Activity in the Catalyzed HCl Oxidation Reaction, *ACS Catalysis* **7** (2017), 6453-6463.

[3] H. X. Mai, L. D. Sun, Y. W. Zhang, R. Si, W. Feng, H. P. Zhang, H. C. Liu, C. H. Yan, Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods and Nanocubes, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 24380-24385.

SHAPE-CONTROLLED SYNTHESIS OF CeO₂ NANOPARTICLES: EFFECTS OF DIFFERENT PRECURSORS ON THE FORMATION OF OXYGEN VACANCIES

J. Bijelić^a, C. Li^{b,c}, B. Smarsly^b, H. Over^b, I. Djerdj^{a*}

^aDepartment of Chemistry, Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Cara Hadrijana 8/A, 31000 Osijek, Croatia; ^bPhysikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Heinrich-Buff-Ring 17, 35392 Gießen, Germany; ^cKey Laboratory for Advanced Materials, Research Institute of Industrial Catalysis, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, PR China

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

Oxygen storage in solid catalyst is very important for industrial oxidation reactions such as HCl oxidation reaction (Deacon process). Ceria nanoparticles act as promising catalysts for HCl oxidation reaction. Ceria possesses high OSC (oxygen storage capacity) which is a measure of the oxygen quantity that material can store and release. This makes ceria suitable for redox reactions which usually follow Mars-van Krevelen mechanism (surface oxygen atoms directly involved in reactions) [1]. Because of the reversible change in oxidation state from Ce⁴⁺ to Ce³⁺, the neutral oxygen vacancies are formed. Giving the fact that redox reactions take place at ceria surface, it's important to investigate the type of the surface in different nanostructured ceria-based materials. As a result, different shapes show different facets of preferential orientation ((111) for octahedrons, (110) for nanorods and (100) for nanocubes) thus also showing different stability and activity [2]. An important factor that might have an impact on properties of synthesized ceria is a type of a precursor. Type of an anion in a precursor salt might have an impact on crystallization of ceria thus also on formation of oxygen vacancies. In this research, shape-controlled CeO₂ nanoparticles (nanorods and nanocubes) were synthesized by previously published hydrothermal method [3] and by two different cerium precursors (Ce(NO₃)₃ · 6H₂O and CeCl₃ · 7H₂O). Synthesized materials have been characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM). Obtained results show pronounced effect of different cerium precursors on the crystallization of ceria and formation of oxygen vacancies.

Authors would like to thank International Union of Crystallography (IUCr) for enabling participation in this conference.

[1] J. Kullgren, Oxygen Vacancy Chemistry in Ceria, *Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertation from the Faculty of Science and Technology* **896**, 59 pp, Uppsala. 2012.

[2] C. Li, Y. Sun, I. Djerdj, P. Voepel, C. C. Sack, T. Weller, R. Ellinghaus, J. Sann, Y. Guo, B. Smarsly, H. Over, Shape-Controlled CeO₂ Nanoparticles: Stability and Activity in the Catalyzed HCl Oxidation Reaction, *ACS Catalysis* **7** (2017), 6453-6463.

[3] H. X. Mai, L. D. Sun, Y. W. Zhang, R. Si, W. Feng, H. P. Zhang, H. C. Liu, C. H. Yan, Shape-Selective Synthesis and Oxygen Storage Behavior of Ceria Nanopolyhedra, Nanorods and Nanocubes, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005), 24380-24385.

FAZNI PRELAZ NANOSTRUKTURNOG TITAN-DIOKSIDA U SLOJEVITI TITANAT

B. Simović^a, A. Dapčević^b, J. Zdravković^c, G. Branković^a

^a Institut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu, Kneza Višeslava 1, 11030 Beograd, Srbija; ^b Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija; ^c Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija
e-mail: bojanasimovic@imsi.bg.ac.rs

Ekološki nanomaterijali kao što su titan-dioksid i titanati često se koriste u industriji zbog njihovih izvanrednih svojstava: biološke i hemijske stabilnosti, fotokatalitičke aktivnosti, ekonomičnosti. Pored drugih postupaka, hidrotermalni proces postao je veoma važan metod za sintezu nanostrukturnih titan-dioksida i titanata.

U ovom radu, devet proizvoda dobijeno je variranjem eksperimentalnih uslova (6, 12 i 18 h na 110, 135 i 160 °C) hidrotermalnog tretmana polaznog nanoanatasa u alkalnoj sredini (5 mol dm⁻³ rastvora NaOH). Ispitana je mogućnost za dobijanje titanatne faze kao i uticaj različitih eksperimentalnih uslova na strukturna i mikrostrukturna svojstva dobijenih proizvoda.

Kao što je pokazano XRPD-om i TEM-om, čista titanatna faza nastaje nakon najintenzivnijeg hidrotermalnog tretmana, tačnije nakon 18 h na 160 °C. Kod ostalih osam proizvoda zaostaje određena količina anatasa, pri čemu se ona smanjuje sa porastom temperature i dužine trajanja hidrotermalnog tretmana. Naime, intenziviranje hidrotermalnog tretmana znatno povećava rastvorljivost TiO₂ dovodeći do promena u morfologiji od približno sfernih čestica anatasa do izduženih titanatnih nanopločica. Ovo je posledica raskidanja veza Ti–O–Ti i stvaranja novih veza Ti–O–Na ili Ti–OH pa samim tim i rast lamelarnih struktura, čime dolazi do transformacije nanočestica anatasa u titanatne nanopločice. Transformacija je potpuna nakon 18 h na 160 °C. Izračunati parametri jedinične ćelije ove titanatne faze $a = 18,188(6)$, $b = 3,7669(3)$ i $c = 2,9812(6)$ Å pokazuju blago izduženje duž a -ose u poređenju sa H₂Ti₂O₅·H₂O (PDF #47-0124). Ovo bi se moglo objasniti delimičnom jonskomizmenom Na⁺–H⁺. EDS i TG analizama dobijenog čistog titanata utvrđeno je da je njegova najverovatnija formula Na_{0,4}H_{1,6}Ti₂O₅·H₂O. FTIR i TG analize pokazale su da nanopločice Na_{0,4}H_{1,6}Ti₂O₅·H₂O apsorbuju vodu po površini te su potvrdile higroskopnu prirodu ovog titanata. Međutim, HRTEM/SAED je pokazao smanjenje međuslojnog rastojanja duž a -ose zbog dehidratacije usled vakuuma i elektronskog zračenja tokom TEM analize dodatno potvrđujući slojevitu strukturu dobijenog titanata.

Ovaj rad opisuje jednostavan sintetski postupak za dobijanje titanatnih nanopločica korisnih za razne primene, a takođe konačno objašnjava razliku između titanata i titan-dioksida sa stanovišta strukture i mikrostrukture.

PHASE TRANSITION FROM NANOSTRUCTURED TITANIA TO LAYERED TITANATE

B. Simović^a, A. Dapčević^b, J. Zdravković^c, G. Branković^a

^a Institute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Kneza Višeslava 1, 11030 Belgrade, Serbia; ^b Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia; ^c Innovation centre Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11120 Belgrade, Serbia

e-mail: bojanasimovic@imsi.bg.ac.rs

The environmental friendly titanium-based nanomaterials such as titania and titanates are often used in industry regarding to their extraordinary properties: biological and chemical stability, photocatalytic activity, cost-effectiveness. Among other procedures, the hydrothermal process became a very important way to synthesize the titania and titanate nanostructures.

In this work, nine products were obtained by modifying the experimental conditions (6, 12 and 18 h at 110, 135 and 160 °C) of hydrothermal treatment of starting nanoanatase in alkaline medium (5 mol dm⁻³ NaOH solution). The possibility to obtain the single titanate phase was investigated as well as the influence of different experimental conditions on structural and microstructural properties of obtained products.

As shown by XRPD and TEM, when commercial nanoanatase is hydrothermally treated, the single titanate phase was obtained after energetically the most intensive treatment *i.e.* 18 h at 160 °C. Among all other eight products, a certain amount of anatase remained, with the decreasing content as the temperature and time of hydrothermal treatment increases. This intensification of hydrothermal treatment significantly increases the solubility of TiO₂ promoting the changes in morphology from nearly spherical anatase particles to elongated titanate nanosheets. This is the consequence of Ti–O–Ti bonds breaking and formation of Ti–O–Na or Ti–OH bonds and thus the growth of lamellar structures giving the complete transformation of anatase nanoparticles into titanate nanosheets after 18 h at 160 °C. The calculated unit cell parameters of this titanate phase, $a = 18.188(6)$, $b = 3.7669(3)$, $c = 2.9812(6)$ Å, show the slight elongation along a -axis comparing to H₂Ti₂O₅·H₂O (PDF #47-0124). This could be explained by partial Na⁺–H⁺ ion exchange. Based on EDS and TG of obtained pure titanate, the Na_{0.4}H_{1.6}Ti₂O₅·H₂O formula could be assigned to the titanate phase. The FTIR and TG analyses showed the hygroscopic nature of Na_{0.4}H_{1.6}Ti₂O₅·H₂O nanosheets and the consequential surface adsorption of water. However, the HRTEM/SAED revealed the shortening of interplanar distances along a because of the dehydration due to vacuum and electron radiation during the TEM analysis additionally confirming the layered structure of obtained titanate.

This work describes a simple synthetic procedure for production of titanate nanosheets useful for diverse applications but also finally distinguish the titanates from titania in terms of structure and microstructure.

Ag-DOPIRANI FLUORAPATITNI NANOMATERIJALI DOBIJENI POSTUPKOM NEUTRALIZACIJE

G. Janjić^a, D. Milojkov^b, D. Mutavdžić^c, V. Živković-Radovanović^d, K. Radotić^e, A. Radosavljević-Mihajlović^e, V. Stanić^e

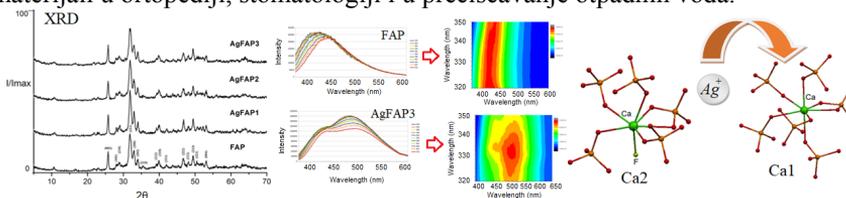
^aInstitut za Hemiju, Tehnologiju i Metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Beograd, Srbija; ^bTehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Srbija; ^cInstitut za multidisciplinarna istraživanja, Univerzitet u Beogradu, Kneza Višeslava 1, 11030 Beograd, Srbija; ^dHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11001 Beograd, Srbija; ^eInstitut za nuklearne nauke „Vinča“ Univerzitet u Beogradu, P.O. Box 522, Beograd, Srbija;
e-mail:janjic_goran@chem.bg.ac.rs

Srebrom dopirani fluorapatiti (AgFAP) su sintetisani postupkom neutralizacije (reakcija Ag_2O rastvorenog u HF i H_3PO_4 sa suspenzijom $\text{Ca}(\text{OH})_2$). [1] Sintetisani uzorci AgFAP imali su procentnu zastupljenost jona srebra ($[\text{Ag}/(\text{Ag} + \text{Ca})] \cdot 100\%$) od 0.001, 0.01 i 1%. Rendgenska difraktometrijska (XRD) analiza uzoraka FAP i AgFAP pokazala je da su položaji difrakcionih pikova slični i da su u skladu sa ASTM podacima za fluorapatite (Slika 1). FAP kao materijal ima kristalnu rešetku sa heksagonalnom P_6_3/m prostornom grupom, sa dva strukturno različita položaja Ca^{2+} jona ($\text{Ca}1$ (4f) i $\text{Ca}2$ (6h) položaji). FTIR and SEM analize pokazale su da su čestice AgFAP uzoraka homogene i nano-veličine.

Fluorescencija AgFAP uzoraka je pomerena ka zelenom regionu, u odnosu na fluorescenciju FAP nanočestica (u ljubičastom regionu vidljivog dela spektra). MCR-ALS analize su pokazale formiranje dva maksimuma u AgFAP fluorescentnom spektru (na 420 i 520 nm), kao posledica dopiranja Ag^+ jona u $\text{Ca}1$ (4f) položaj FAP rešetke (Slika 1). Rezultati DFT proračuna su pokazali da je Ag^+ jon jače vezan u $\text{Ca}1$ položaju (-1352,6 kcal/mol) nego u $\text{Ca}2$ položaju (-1249.0 kcal/mol).

Ispitivanja antibakterijskih aktivnosti su pokazale da svi uzorci AgFAP imaju biocidni efekat na patogene, [1] dok samo AgFAP3 uzorak (1% Ag^+) može poslužiti kao nanomaterijala za zaštitu od zračenja, kao i za pripremu fotoluminiscentnih dozimetara, jer ovaj materijal apsorbira fotone u celoj oblasti UV zračenja.

Rezultati ove studije ukazuju da su srebrom dopirani fluorapatitni nanomaterijali pogodni za različite biomedicinske primene, kao antibakterijski biomaterijali u ortopediji, stomatologiji i u prečišćavanje otpadnih voda.



Slika 1. XRD, emisiono-apsorpcioni spektri FAP, i dopiranje Ag^+ jona u $\text{Ca}1$ položaj.

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

Ag-DOPED FLUORAPATITE NANOMATERIALS OBTAINED BY NEUTRALIZATION METHOD

G. Janjić^a, D. Milojkov^b, D. Mutavdžić^c, V. Živković-Radovanović^d, K. Radotić^c, A. Radosavljević-Mihajlović^e, V. Stanić^e

^aInstitute of Chemistry, Technology and Metallurgy Belgrade, University of Belgrade, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia; ^bFaculty of Technolog, University of Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, Novi Sad, Serbia; ^cInstitute for Multidisciplinary Research, University of Belgrade, Kneza Višeslava 1, 11030 Belgrade, Serbia; ^dFaculty of Chemistry, University of Belgrade, Njegoševa 12, 11001 Belgrade, Serbia; ^eVinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, Belgrade, Serbia
e-mail: janjic_goran@chem.bg.ac.rs

Silver doped fluorapatite (AgFAP) nanopowders were synthesised by neutralization method (reaction of dissolving Ag₂O in solution of HF and H₃PO₄ with suspension of Ca(OH)₂). [1] AgFAP samples were synthesized with atomic ratios of [Ag/(Ag + Ca)]-100% of 0.001, 0.01 and 1%. The XRD patterns of FAP and Ag⁺-doped FAP samples (Figure 1) are similar, with the positions of X-ray diffraction peaks in accordance with ASTM data for fluorapatite. FAP as material has a crystal lattice with a hexagonal symmetry space group *P6₃/m*, with two structurally different positions of Ca²⁺ ion (Ca1 (4f) and Ca2 (6h) sites). FTIR and SEM analysis showed that the particles of AgFAP samples are nano-sized and homogenous.

Fluorescence of AgFAP is red shifted to the green region compared to fluorescence of FAP nanoparticles (in the violet region of visible part of the spectrum). MCR-ALS analyses showed the formation of two maxima in AgFAP fluorescence spectra (at 420 and 520 nm), as a consequence of Ag⁺ ions doping at Ca1 (4f) site in the FAP lattice (Figure 1). The results of DFT calculations showed that an Ag⁺ ion is stronger bonded to Ca1 site (-1352.6 kcal/mol) than to Ca2 site (-1249.0 kcal/mol).

Antibacterial studies have shown that all studied AgFAP samples exhibit biocidal effect against pathogens, [1] while only AgFAP3 (1% of Ag⁺) nanopowder might be used as the radiation protective nanomaterial, as well as for preparation of photoluminescence dosimeters, because this material absorbs photons over all part of the UV radiation spectrum. The result of this study indicates that Ag-doped fluorapatite nanomaterials are promising for different biomedical applications, as antibacterial biomaterials in orthopedics, dentistry and in the purification of waste water.

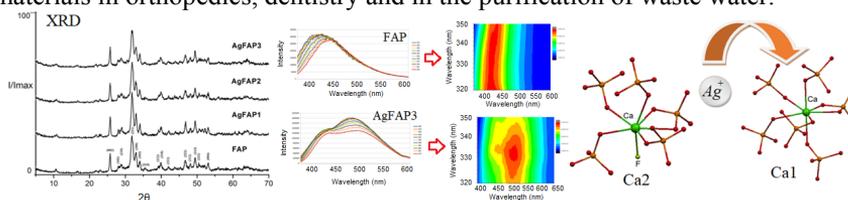


Figure 1. The XRD patterns, excitation-emission profiles of FAPs, and Ag⁺ ion doping at Ca1 site.

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

CuFe₂O₄ НАНОЧЕСТИЦЕ: ВИСОКО-ТЕМПЕРАТУРСКА ТЕТРАГОНАЛНА И КУБНА ФАЗА

В. Н. Николић^a, М. М. Милић^a

*^aЛабораторија за теоријску физику и физику кондензоване материје, Институт за нуклеарне науке "Винча", Универзитет у Београду, Србија
e-mail: violeta@vinca.rs*

CuFe₂O₄ фаза представља предмет научног испитивања због потенцијалне примене у различитим областима истраживања (електрохемија, катализа). У овој студији, узорци који садрже CuFe₂O₄ и CuO наночестице су припремљени методом ко-преципитације. Узорак S1 је добијен мешањем Cu²⁺ и Fe³⁺ соли нитрата у моларном односу 0.003 : 0.003, док је у припреми узорка S2 учествовала редукована количина Fe³⁺ јона (Cu²⁺: Fe³⁺= 0.003 : 0.0024 молова). Добијени прахови су подвргнути третману жарења на различитим температурама до 1100°C. За испитивање структуре и површине припремљених узорака коришћене су технике дифракције X-зрака (XRD) и инфра црвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (FTIR). XRD је показао да оба узорка садрже CuFe₂O₄ и CuO фазу, иако се структурна еволуција узорака дешава на различите начине. Нежарени прах узорка S1, као и узорка добијеног након анилирања на 300 °C, показује присуство 2L ферихидрата. На вишим температурама узорци садрже CuFe₂O₄ и CuO наночестице, док је на 1100 °C завршена разградња CuO фазе, и једина уочена фаза је CuFe₂O₄ тетрагоналне (t) структуре. Са друге стране, нежарени прах узорка S2 показује присуство CuO у вишку, као и малу количину CuFe₂O₄ фазе. Хемијски састав узорака S2 остаје исти током примењеног третмана анилирања до 1100 °C, иако се однос присутних фаза мења са варирањем температуре анилирања. На 1100 °C је опажено присуство CuFe₂O₄ фазе кубне (c) структуре. Подаци нађени у литератури показују да се структурни прелаз од ниско-температурске t-CuFe₂O₄ фазе до високо-температурске c-CuFe₂O₄ фазе дешава услед присуства Јан-Телеровог ефекта.

FTIR испитивања су омогућила перципирање Fe-O везе. Одсуство Cu вибрација указује на нехомогену дистрибуцију Cu јона у узорцима, што представља чест проблем са којим се сусрећу узорци који садрже наночестице синтетисане методом ко-преципитације. Резултати приказани у овој студији показују једноставан начин припреме различитих структурних фаза CuFe₂O₄ при истим условима анилирања. Опажена појава се дешава као последица варирања концентрације Cu јона током поступка синтезе; присуство Cu јона у вишку убрзава Јан-Телеров ефекат CuFe₂O₄ структурне конверзије.

Виолета Николић се захваљује Међународној унији за кристалографију (IUCr) која је омогућила учествовање на овој конференцији.

CuFe₂O₄ NANOPARTICLES: HIGH-TEMPERATURE TETRAGONAL AND CUBIC PHASE

V. N. Nikolić^a, M. M. Milić^a

^aDepartment of theoretical and condensed matter physics, Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, Serbia
e-mail: violeta@vinca.rs

CuFe₂O₄ phase has been a subject of the scientific research due to its potential various applications in different research areas (electrochemistry, catalysis). In this study, samples containing CuFe₂O₄ and CuO nanoparticles were prepared by coprecipitation method. Sample S₁ was obtained by mixing Cu²⁺ and Fe³⁺ nitrate salts in the molar ratio 0.003 : 0.003, while sample S₂ comprised reduced amount of the Fe³⁺ ions (Cu²⁺ : Fe³⁺ = 0.003 mol : 0.0024 mol). Obtained powders were subjected to the annealing treatment at different temperatures up to 1100 °C. X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) measurements were employed to investigate structure and surface of the prepared samples. XRD revealed that both samples possess CuFe₂O₄ and CuO phase, although structural evolution of the samples occurred through different pathways. As-synthesized powder of the sample S₁, as well as a sample obtained after annealing at 300 °C, showed presence of 2-line ferrihydrite. At higher temperatures samples contained CuFe₂O₄ and CuO nanoparticles, while at 1100 °C degradation of the CuO phase is finished, and the only observed phase is tetragonal (t) CuFe₂O₄. On the other hand, as-synthesized powder of the sample S₂ showed presence of the CuO phase in excess, and small amount of the CuFe₂O₄ phase. The chemical composition of the sample S₂ was the same under the performed annealing treatment up to 1100 °C, although the ratio of the present phases has changed with annealing temperature. At 1100 °C presence of the CuFe₂O₄ phase with cubic (c) structure was observed. Literature data show that structural transition from the low-temperature t-CuFe₂O₄ phase to the high-temperature c-CuFe₂O₄ phase occurs due to the occurrence of the Jahn-Teller effect.

FTIR investigation enabled observation of Fe-O vibrational band. Absence of the Cu vibrations points to the unhomogenous distribution of the Cu ions in the samples, which is a common problem encountered in samples containing CuFe₂O₄ nanoparticles synthesized by coprecipitation method. Results showed in this study demonstrated the simple way to prepare different CuFe₂O₄ structural phases under the same annealing treatment. The observed feature occurred as a consequence of the Cu concentration variations during the synthesis procedure; appearance of the Cu ions in excess accelerated Jahn-Teller effect of the CuFe₂O₄ structural transformation.

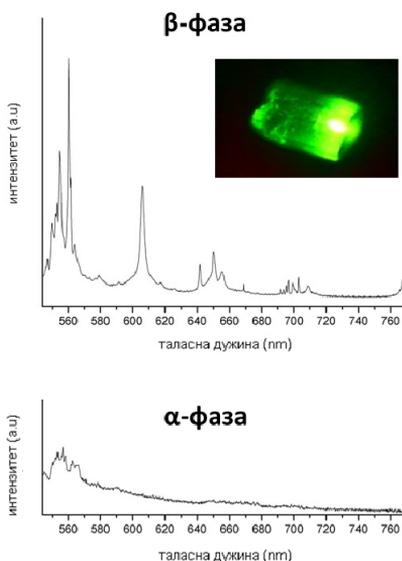
Violeta Nikolić would like to thank International Union of Crystallography (IUCr) for enabling participation in this conference.

ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИЈА, СТРУКТУРА И ПОЛИМОРФИЗАМ $K_3ErSi_2O_7$

П. Дабић^a, С. Ковач^a, М. Г. Николић^b, А. Кременовић^a

^aУниверзитет у Београду, Рударско-геолошки факултет, Ђушина 7, 11000 Београд, Србија; ^bИнститут за физику, Прегревица 118, 11080 Београд
e-mail: predrag.dabic@rgf.bg.ac.rs

Две полиморфне модификације $K_3ErSi_2O_7$ синтетисане су кристаллизацијом из растопа уз помоћ флукса. Њихове кристалне структуре решене су из дифракционих података добијених на монокристалу. Полиморф 1 (α -фаза) кристалише у просторној групи $P6_3/mmc$ са следећим параметрима јединичне ћелије: $a = 5,75130(10)$, $c = 13,9960(3)$ Å, $V = 400,928(16)$ Å³, $Z = 2$, док полиморф 2 (β -фаза) кристалише у просторној групи $P6_3/mct$ са параметрима: $a = 9,8338(2)$, $c = 14,2843(4)$ Å, $V = 1196,28(6)$ Å³, $Z = 6$. α -фаза представља једињење са новим структурним моделом и изотипично је са $K_3LuSi_2O_7$ [1]. Кристална структура β -фазе је позната и описана у истом раду.



Слика 1. Луминесцентни спектар за β -фазу и α -фазу.

Извршена су фотолуминесцентна мерења обе кристалне фазе. Луминесценцију је показала само β -фаза (слика 1). Интензитет луминесценције $4f^0$ елемената (елементи ретких земаља) одређен је вероватноћом електрично диполних $f-f$ прелаза. Иако су $f-f$ прелази електричних дипола елемената ретких земаља изричито забрањени због изборних правила парности, они могу постати делимично дозвољени због мешања орбитала различите парности. Ово се дешава у структурама у којима јони елемената ретких земаља заузимају положаје који немају центар симетрије (центар инверзије) [2].

У α -фази постоји само један јединствени положај атома ербијума Er(1) са симетријом $\bar{3}m$ (D_{3d}), док у β -фази постоје два јединствена положаја атома ербијума, Er(1) и Er(2), са симетријама 32 (D_3) и $\bar{6}m2$ (D_{3h}). Er(1) и Er(2) положаји немају центар симетрије. Управо због тога β -фаза показује луминесценцију.

[1] I. Vidican, M. Smith, H. zur Loye, *J. Solid State Chem.*, **170** (2003) 203–210.

[2] G. Blasse, B.C. Grabmaier, „Luminescent Materials”, Springer Verlag, Berlin, 1994.

PHOTOLUMINESCENCE, STRUCTURE AND POLYMORPHISM OF $K_3ErSi_2O_7$

P. Dabić^a, S. Kovač^a, M. G. Nikolić^b, A. Kremenović^a

^aUniversity of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^bInstitute of Physics, Pregrevica 118, 11080 Belgrade
e-mail: predrag.dabic@rgf.bg.ac.rs

Two polymorph modifications of $K_3ErSi_2O_7$ were synthesized by high temperature flux crystal growth and their crystal structures were determined by single-crystal X-ray diffraction analysis. Polymorph 1 (α -phase) crystallizes in the space group $P6_3/mmc$ with following unit cell parameters, $a = 5.75130(10)$, $c = 13.9960(3)$ Å, $V = 400.928(16)$ Å³, $Z = 2$, while the polymorph 2 (β -phase) crystallizes in space group $P6_3/mcm$ with larger unit cell ($a = 9.8338(2)$, $c = 14.2843(4)$ Å, $V = 1196.28(6)$ Å³, $Z = 6$). α -phase is a compound with new structure model and isotypic with $K_3LuSi_2O_7$ [1]. Crystal structure of β -phase is known and described by Vidican and co-authors [1].

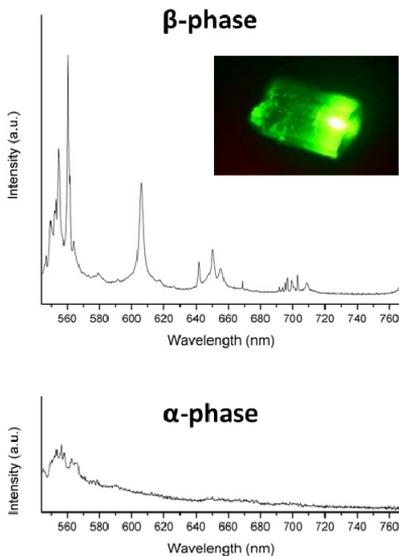


Figure 1. Luminescence spectra of β -phase and α -phase.

The photoluminescence properties of both crystals were investigated. Only β -phase shows luminescence (Fig. 1). Luminescence intensity in $4f^n$ elements (rare earth elements) is determined by the probability of electric-dipole $f-f$ transitions. Although $f-f$ electric-dipole transitions in rare earth ions are strictly forbidden due to parity selection rule, they can become partially allowed due to the mixing of the orbitals of opposite-parity. This happens in structures in which rare earth ion occupies site that does not have inversion symmetry element [2].

In α -phase there is only one unique erbium site Er(1) with symmetry $\bar{3}m$ (D_{3d}), while in β -phase there are two unique erbium sites, Er(1) and Er(2), with symmetries $32(D_3)$ and $\bar{6}m2$ (D_{3h}), respectively. Er(1) and Er(2) ions in β -phase do not have an inversion symmetry element. Therefore only β -phase is luminescence active.

[1] I. Vidican, M. Smith, H. zur Loye, *J. Solid State Chem.*, **170** (2003) 203–210.

[2] G. Blasse, B.C. Grabmaier, „Luminescent Materials”, Springer Verlag, Berlin, 1994.

КРИСТАЛНА СТРУКТУРА β - $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ НА 298 И 100 К

П. Дабић^a, V. Kahlenberg^b, С. Ковач^a, Ј. Блануша^b, Ј. Карановић^a, А. Кременовић^a

^a Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Ђушина 7, 11000 Београд, Србија; ^b Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria; ^в ИИН Винча, Универзитет у Београду, ПП 522, 11001 Београд, Србија
e-mail: predrag.dabic@rgf.bg.ac.rs

Позната је кристална структура само једне полиморфне модификације једињења $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ (α -фаза), која је стабилна на собној температури и кристалише у хексагоналној просторној групи $P6_3/mcm$ ($a = 9,78190(10)$, $c = 14,2401(3)$ Å, $V = 1180,02(3)$ Å³, $Z = 6$) [1]. Модификовањем услова синтезе добијена је нова полиморфна модификација (β -фаза) чија је кристална структура решена из дифракционих података на монокристалу помоћу директних метода и утачњена у просторној групи $P6_3/mmc$ ($a = 5,7274(5)$, $c = 13,9339(15)$ Å, $V = 395,84(7)$ Å³, $Z = 2$). Утачњавањем 20 параметара добијене су следеће вредности R -фактора: $R_1 = 0,014$ и $wR_2 = 0,034$ за свих 188 рефлексија као и $R_1 = 0,013$ и $wR_2 = 0,033$ за 170 рефлексија са $I \geq 2\sigma(I)$ и $S = 1,19$.

Са снижењем температуре β -фаза се трансформише у β' -фазу чија је кристална структура решена из дифракционих података прикупљених на 100 К помоћу директних метода и утачњена у моноклиничној просторној групи $P2_1$ ($a = 5,7066(9)$, $b = 13,8862(14)$, $c = 5,7120(9)$ Å, $\beta = 119,098(2)^\circ$, $V = 395,51(5)$ Å³, $Z = 2$). Утачњавањем 85 параметара добијене су следеће вредности R -фактора: $R_1 = 0,040$ и $wR_2 = 0,070$ за свих 1242 рефлексије као и $R_1 = 0,035$ и $wR_2 = 0,065$ за 1093 рефлексије са $I \geq 2\sigma(I)$ и $S = 1,071$. Кристал β' -фазе има три приближно једнако заступљене близне индивидуе ($\text{BASF1} = 0,313(8)$, $\text{BASF2} = 0,314(9)$, $\text{BASF3} = 0,373(9)$) које су симетријски повезане ротацијом од 120° дуж правца $[010]$. Изражен ефекат псевдосиметрије (псеудооса трећег реда паралелна правцу $[010]$ и псеудоцентар симетрије) одразио се на стабилност утачњавања, а посебно на утачњавање анизотропних параметара померања атома. Зато су вредности анизотропних параметара померања неких атома ограничене да буду једнаке.

Могућност постојања фазног прелаза $\beta \rightarrow \beta'$ у $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ уочена је током магнетних мерења. За разлику од структурно и хемијски сличних дисиликата из групе $\text{Na}_3\text{LnSi}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Ho}, \text{Yb}$), који показују само парамагнетизам (одсуство магнетних интеракција), мерење магнетизације $\text{K}_3\text{YbSi}_2\text{O}_7$ у интервалу 5 - 300 К потврдило је постојање магнетног уређења на температурама нижим од 150 К. Снимање хистерезисне петље на 5 К показало је да то уређење има доминантно антиферромагнетни карактер уз присуство слабе квази-парамагнетне компоненте. Таква карактеристика најчешће се везује за уређења са редукованом димензионалношћу (уређење у оквиру међусобно неинтерагујућих бесконачних ланаца или равни), као и за тзв. магнетно фрустриране системе.

[1] I. Vidican, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Journal of Solid State Chemistry*, **170** (2003) 203-210.

CRYSTAL STRUCTURE OF β -K₃YbSi₂O₇ AT 298 AND 100 K

P. Dabić^a, V. Kahlenberg^b, S. Kovač^a, J. Blanuša^c, Lj. Karanović^a, A. Kremenović^a

^a Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^b Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck, Austria; ^c INS Vinča, University of Belgrade, PO Box 522, 11001 Belgrade, Serbia

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

The crystal structure of one modification of K₃YbSi₂O₇ is known for quite some time. This so-called α -phase crystallizes in the hexagonal space group $P6_3/mcm$ ($a = 9.78190(10)$, $c = 14.2401(3)$ Å, $V = 1180.02(3)$ Å³, $Z = 6$) [1]. By modifying the synthesis conditions, another polymorph (β -phase) was obtained in the form of single-crystals whose crystal structure was determined from diffraction data by direct methods and refined in space group $P6_3/mmc$ ($a = 5.7274(5)$, $c = 13.9339(15)$ Å, $V = 395.84(7)$ Å³, $Z = 2$). The refinement on F^2 with 20 parameters and 188 unique reflections yielded $R_I = 0.014$ and $wR_2 = 0.034$ as well as $R_I = 0.013$ and $wR_2 = 0.033$ for 170 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$ and a goodness-of-fit $S = 1.19$.

By lowering the temperature, the polymorph β transforms into the so-called β' -phase, the crystal structure of which was determined from diffraction data collected at 100 K using direct methods and subsequently refined in the monoclinic space group $P2_1$ ($a = 5.7066(9)$, $b = 13.8862(14)$, $c = 5.7120(9)$ Å, $\beta = 119.098(2)^\circ$, $V = 395.51(5)$ Å³, $Z = 2$). The refinement on F^2 with 85 parameters and 1242 unique reflections yielded $R_I = 0.040$ and $wR_2 = 0.070$ as well as $R_I = 0.035$ and $wR_2 = 0.065$ for 1093 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$ and $S = 1.071$. The crystals of the β' -phase are twinned. The three twin individuals have almost equal volume fractions (BASF1 = 0.313(8), BASF2 = 0.314(9), BASF3 = 0.373(9)) and are related by a rotation of 120° along [010]. The pronounced effect of pseudo-symmetry (threefold pseudo-axis parallel [010] and pseudo-center of symmetry) reflected on the refinement stability and particularly on the anisotropic atomic displacement parameters. Therefore, the values of some of the corresponding tensor components had to be restrained to be equal for some of the atoms.

The possible existence of the $\beta \rightarrow \beta'$ phase transition in K₃YbSi₂O₇ was also observed during magnetic measurements. Unlike the disilicates from the series Na₃LnSi₂O₇ (Ln = Sm, Ho, Yb) that are structurally and chemically similar to K₃YbSi₂O₇, which show only paramagnetism i.e. absence of magnetic interactions, the measurement of the magnetization for K₃YbSi₂O₇ between 5 and 300 K confirmed the existence of a magnetic ordering below 150 K. A hysteresis loop at 5 K showed that this ordering has a predominantly antiferromagnetic character in the presence of a weak quasi-paramagnetic component. Such a characteristic is usually associated with ordering phenomena in reduced dimensionalities (arrangement within interconnected infinite chains or planes) or is observed for the so-called frustrated magnetic systems.

[1] I. Vidican, M. D. Smith, H.-C. zur Loye, *Journal of Solid State Chemistry*, **170** (2003) 203-210.

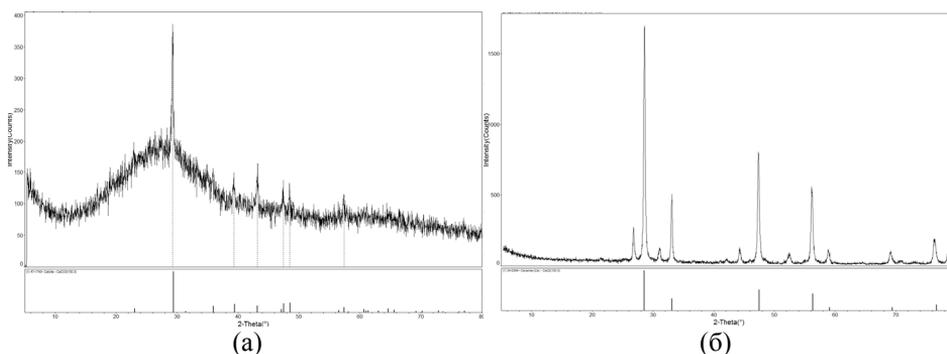
ФАЗНА АНАЛИЗА ОТПАДНИХ МУЉНИХ ПОГАЧА ИЗ ПРОЦЕСА БРУШЕЊА И ПОЛИРАЊА СТАКЛА

М. Цветинов^а, М. Стојановић^а

^а *Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Трг Доситеја Обрадовића 4, Нови Сад, Србија*
e-mail: miroslav.cvetinov@df.uns.ac.rs

Стварање отпадне муљне погаче је неизбежан део индустријског процеса полирања и брушења стакла. Муљна погача се користи како би се делимично заменио цемент у смешама за бетон, при чему се обезбеђује и значајно побољшање механичких карактеристика бетона [1]. Такође, као најзаступљенија ретка земља и агенс заfino полирање у индустрији обраде стакла, церијум оксид (CeO_2) се рециклирањем добија из отпадне муљне погаче настале након полирања, при чему му се додатно редукује цена [2]. Састав стакла, адитива и абразива дефинише садржај муљне погаче. Како расте удео осталих елемената у датој абразивној смеси, тако се смањују њена абразивна својства све до момента док не постане потпуно неупотребљива.

Како би одредили фазни састав, два узорка су испитана методом рендгенске дифракције на праху: отпадна муљна погача добијена након брушења стакла (Слика 1(а)) као и она добијена након полирања стакла (Слика 1(б)).



Слика 1. Дифрактограм X-зрака отпадне муљне погаче добијене након: (а) брушења стакла и (б) полирања стакла

Састав отпадне муљне погаче добијене брушењем стакла је: 93% силикатно стакло (аморфни SiO_2) и 7% калцит (CaCO_3). Муљна погача добијена након полирања стакла се састоји од CeO_2 и CeO_{2-x} који се формира при температури од 600°C када долази до делимичне редукције CeO_2 [3]. Обе муљне погаче су адекватна сировина за даље употребе: производњу бетона и рециклирање.

[1] G.M. Sadiqul Islam, M.H. Rahman et al, *Int J Sust Built Environ*, 6, 1 (2017) 37-44

[2] J. Lucas, P. Lucas, et al, *Rare Earths*, (2015) 191-212

[3] G. Montes-Hernandez, R. Chiriac et al, *Mat Chem Phys*, 172 (2016) 202-210

PHASE ANALYSIS OF WASTE SLURRIES OBTAINED AFTER GLASS GRINDING AND POLISHING PROCESS

M. Cvetinović^a, M. Stojanović^a

^a University of Novi Sad, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad, Serbia

e-mail: miroslav.cvetinovic@df.uns.ac.rs

Waste glass slurry, inevitable and abundant by-product of industrial glass grinding and polishing processes, is widely used as a cement additive and recyclable source of rare earth metals. As a partial replacement of cement in concrete, waste glass slurry provides significant strength gains in comparison to traditional concrete [1]. Moreover, as the most abundant rare earth metal and fine polishing agent in glass processing industry, cerium oxide (CeO_2) can be recycled from waste glass slurry obtained after glass polishing, further reducing its cost [2]. Compositions of glass, additives, flocculants and abrasives, define content of glass waste slurry. Enrichment of the abrasive with other elements weakens its abrasive power, rendering it unusable after some time.

In order to analyse contents of waste slurries obtained after: industrial glass grinding process (Fig.1(a)), and industrial glass polishing process (Fig.1(b)) we employed the method of X-ray diffraction.

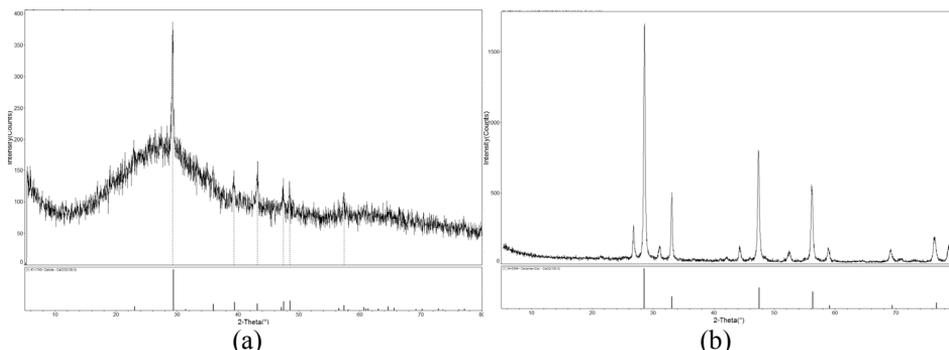


Figure 1. X-ray diffractograms of waste slurries obtained after: (a) glass grinding process and (b) glass polishing process

Waste glass slurry obtained after grinding process was determined to consist of 93 wt.% amorphous silica (SiO_2) and 7 wt.% calcite (CaCO_3). Waste glass slurry obtained after polishing process was composed of CeO_2 and CeO_{2-x} , which is formed at about 600°C when partial reduction of CeO_2 takes place [3]. Both waste glass slurries are adequate materials for further uses: concrete production and recycling.

[1] G.M. Sadiqul Islam, M.H. Rahman et al, *Int J Sust Built Environ*, 6, 1 (2017) 37-44

[2] J. Lucas, P. Lucas, et al, *Rare Earths*, (2015) 191-212

[3] G. Montes-Hernandez, R. Chiriac et al, *Mat Chem Phys*, 172 (2016) 202-210

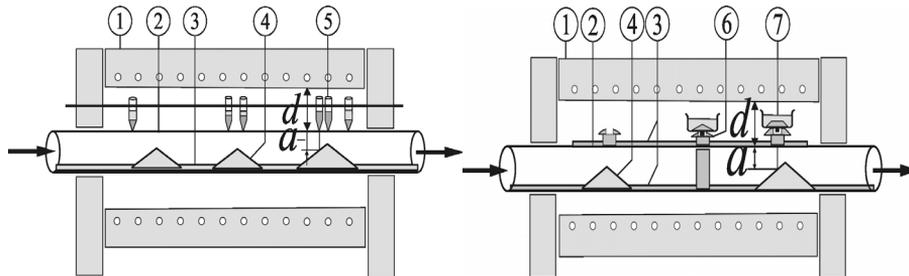
КРИСТАЛИЗАЦИОНИ МОСТ

Н. Даниловић^а, Љ. Кузмановић^а, М. Милошевић^а, А. Јанићијевић^б, М. Браловић^а

^аПриродно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, Радоја Домановића 12, 34000 Крагујевац, Србија; ^бТехнолошко-металуршки факултет, Универзитет у Београду, Карнегијева 4, 11000 Београд, Србија
e-mail: nebojsadanilovic01@gmail.com

У принципу, монокристали могу да буду добијени кристаллизацијом из чврсте, течне или гасовите фазе. У многим случајевима монокристали су добијени растом из растопа, који је у суштини хлађењем контролисан раст [1].

У претходном раду [2] описали смо модел ваздушно хлађене цеви са низом покретних прстенова ("кристалizaciona клупа") која је инсталирана у лабораторијској цилиндричној пећи. Овде смо описали побољшање унутрашњости хладњака, тј. ваздушно хлађене цеви са покретним "хладним праговима" ("кристалizacionи мост") (Сл.1). Побољшани хладњак је једноставнији за изградњу и руковање, и омогућава регулисање различитих путања и брзина ваздушне струје, тј. брзина кристализације. Хладњак омогућава лаку регулацију и симултане тестове различитих кристалizacionих параметара и кристалizacionу супстанци у лабораторијској цилиндричној пећи.



Слика 1. Кристалizacionи мост. (1) лабораторијска цилиндрична пећ, (2) ваздушно хлађена цев ("хладан мост"), (3) клизајућа шина, (4) покретни "хладни прагови", (5) група Таманових тест епрувета (6) покретни "хладни чепови", и (7) тигл.

Интервал брзине кристалizacionије у свакој Тамановој тест епрувети и тиглу може да буде регулисан помоћу попречног пресека ваздушне струје a . Градијент температуре може да буде регулисан помоћу растојања између ваздушно хлађене цеви и зида пећи d . Изведене су и нумерички анализирани релације између брзине кристалizacionије и параметара ваздушно хлађене цеви.

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

[2] B. Cabric, A. Janicijevic, N. Danilovic, *Crystallography Reports*, **58** (2013) 198-200

CRYSTALLIZATION BRIDGE

N. Danilović^a, L.J. Kuzmanović^a, M. Milosević^a, A. Janićijević^b, M. Bralović^a

^aFaculty of Sciences, University of Kragujevac, Radoja Domanovica 12, 34000 Kragujevac, Serbia, ^bFaculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: nebojsadanilovic01@gmail.com

In principle monocrystals can be obtained by crystallization from solid, liquid or gas phases. In many cases monocrystals are obtained by growing from the melt, which is in essence a controlled cooling growth [1].

In previous paper [2] we have described a model of an air cooled tube with a series of movable rings ("crystallization bench") installed in a laboratory tube furnace. Here we describe the improvement of the interior of the cooler, *i.e.* an air-cooled tube with movable "cold thresholds" ("crystallization bridge") (Fig. 1). The improved cooler is simpler to build and handle, and enables regulation of different paths and rates of airstream, *i.e.* crystallization rates. The cooler allows easy regulation and simultaneous tests of different crystallization parameters and crystallization of substances in laboratory tube furnace.

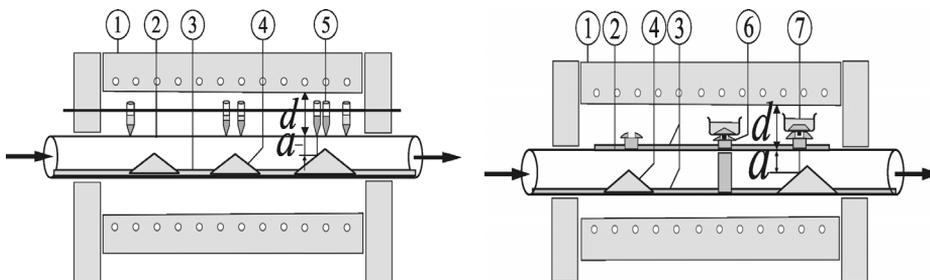


Figure 1. Crystallization bridge. (1) laboratory tube furnace, (2) air cooled tube ("cold bridge"), (3) slide bar, (4) movable "cold thresholds", (5) group of Tamman test tubes (6) movable "cold plugs", and (7) crucible.

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

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

[2] B. Cabric, A. Janicijevic, N. Danilovic, *Crystallography Reports.*, **58** (2013) 198-200

IN MEMORIAM

Dr Dejan Poleti (1952 – 2017)



Novembra 2017. godine iznenada je preminuo naš uvaženi profesor, kolega i prijatelj Dejan Poleti. Tokom svoje plodonosne pedagoške i naučne karijere, Dejan Poleti dao je izuzetno veliki doprinos u oblasti neorganske hemije i kristalografije. Ostaće upamćen u javnosti kao predan radu i s punim zalaganjem posvećen svom poslu, izvanredan profesor i uspešan naučnik, častan i vredan čovek.

Dejan Poleti rođen je 30. jula 1952. godine u Beogradu. Diplomirao je 1976, magistrirao 1980. i doktorirao 1988. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Od 1976. do 1989. godine bio je asistent-pripravnik i asistent, zatim docent, od 1994. godine vanredni profesor, a od 2003. godine redovni profesor na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu. Izvodio je nastavu na sledećim predmetima: Opšta hemija, Opšta hemija I i II na osnovnim akademskim studijama; Hemija čvrstog stanja, Odabrana poglavlja instrumentalne analize i Primenjena kristalografija na postdiplomskim studijama. Bio je autor i koautor dva udžbenika („Opšta hemija, II deo, hemija elemenata” i „Rendgenska strukturalna analiza”), kao i više praktikuma i zbirki zadataka iz Opšte hemije. Autor je priručnika za upotrebu Bruker difraktometra za monokristale „*A Beginner's Guide to the Bruker AXS Pack*”.

Dejan Poleti je bio mentor sedam doktorskih disertacija, pet magistarskih teza i četiri diplomska rada. Dobitnik je medalje Srpskog hemijskog društva za pregalaštvo i uspeh u hemiji 1991. godine.

U svom naučnom radu Dejan Poleti se bavio istraživanjima iz oblasti sinteze i karakterizacije kompleksnih jedinjenja, hemije čvrstog stanja i nauke o materijalima (spinel, pirohlori, oksidi, kompoziti, minerali). Istraživanja su, pre svega obuhvatala strukturalna ispitivanja monokristalnih i polikristalnih materijala metodama rendgenske strukturalne analize. Objavio je preko 140 naučnih radova u međunarodnim časopisima i više od 160 naučnih saopštenja, održao je 6 plenarnih predavanja u zemlji i inostranstvu, objavio 20 stručnih radova u časopisima za popularizaciju hemije. Učestvovao je u nekoliko međunarodnih projekata i oko 20 projekata iz oblasti osnovnih i primenjenih istraživanja finansiranih od strane odgovarajućeg ministarstva Republike Srbije. Ostvario je saradnju sa brojnim istraživačima u zemlji i inostranstvu.

Dejan Poleti je bio aktivan član Srpskog kristalografskog društva, gde se nalazio na funkciji potpredsednika u periodu od 1995. do 2004. godine. Takođe je bio član Matičnog naučnog odbora za hemiju, član Srpskog hemijskog društva i član Upravnog odbora Srpskog hemijskog društva. U okviru svoje delatnosti na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Dejan Poleti je aktivno učestvovao u radu različitih komisija, bio je član Saveta fakulteta i obavljao je dužnost šefa Katedre za opštu i neorgansku hemiju.

Dr. Dejan Poleti
(1952 – 2017)



In November 2017, our esteemed professor, colleague and friend Dejan Poleti suddenly passed away. During his productive pedagogical and scientific career, Dejan Poleti gave an exceptional contribution in the field of inorganic chemistry and crystallography. With his full dedication for work, he will be remembered as a remarkable professor and successful scientist, but above all, for being an honorable and hard-working man.

Dejan Poleti was born on July 30, 1952 in Belgrade. He graduated in 1976, got master degree in 1980 and PhD in 1988 at the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade. Before becoming the full professor at the Faculty of Technology and Metallurgy in 2003, he was the teaching assistant (1976–1989), assistant professor (1989–1994) and associate professor (1994–2003). He gave the following courses: General Chemistry, General Chemistry I and II in academic studies; Solid State Chemistry, Selected Chapters of Instrumental Analysis and Applied Crystallography in postgraduate studies. He was the author and the co-author of two textbooks ("General Chemistry, Part II, Chemistry of Elements" and "X-ray Structural Analysis"), as well as of several practices and workbooks of General Chemistry. He wrote the manual for the Bruker diffractometer for single crystals "*A Beginner's Guide to the Bruker AXS Pack*".

Dejan Poleti was the supervisor of seven doctoral dissertations, five master theses and four graduate theses. He won the Medal of the Serbian Chemical Society for zeal and success in chemistry in 1991.

In his scientific work Dejan Poleti was an expert in the field of synthesis and characterization of complex compounds, solid state chemistry and material science (spinel, pyrochlorines, oxides, composites, minerals). His research included the structural analysis of mono- and polycrystalline materials by X-ray structural analysis. He published over 140 scientific papers in international journals and over 160 conference publications, held 6 plenary lectures in Serbia and abroad, published 20 papers in journals on chemistry popularization. He participated in several international projects and around 20 projects in the field of basic and applied research funded by the Ministry of the Republic of Serbia. He collaborated with numerous researchers in the country and abroad.

Dejan Poleti was an active member of the Serbian Crystallographic Society, where he held the position of vice-president from 1995 to 2004. He was also a member of the Scientific Committee for Chemistry, a member of the Serbian Chemical Society and a member of the Board of the Serbian Chemical Society. As part of his work at the Faculty of Technology and Metallurgy, Dejan Poleti actively participated in the work of various commissions, he was a member of the Faculty Council, and he was the Head of the Department of General and Inorganic Chemistry.