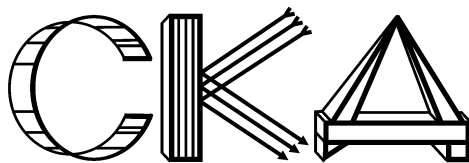


СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО

SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

**XVI КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**
Изводи радова

**XVI CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**
Abstracts



Дивчибаре – Divčibare
2009

XVI КОНФЕРЕНЦИЈА СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА
Изводи радова

XVI CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY
Abstracts

Издавач – Publisher:

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

За издавача – For the publisher:

Дејан Полети – Dejan Poleti

Технички уредници – Technical editors:

Ивана Вељковић – Ivana Veljković
Сабина Шутовић – Sabina Šutović

Издавање ове публикације омогућено је финансијском помоћи Министарства за науку и технологију Републике Србије
This publication is financially supported by the Ministry of Science and Technology of the Republic of Serbia

© Српско кристалографско друштво – Serbian Crystallographic Society

Штампа – Printing:

Развојно-истраживачки центар графичког инжењерства
Технолошко-металуршког факултета
Београд, Карнегијева 4
Research & Development Center of Graphical Engineering
Faculty of Technology and Metallurgy
Belgrade, Karnegijeva 4

Тираж – Copies: 100

Београд – Belgrade
2009



**XVI КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

**XVI CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

НАУЧНИ ОДБОР / SCIENTIFIC COMMITTEE:

- Дејан Полети, ТМФ, Београд / **Dejan Poleti**, TMF, Beograd
- Љиљана Карановић, РГФ, Београд / **Ljiljana Karanović**, RGF, Beograd
- Јелена Роган, ТМФ, Београд / **Jelena Rogan**, TMF, Beograd
- Снежана Зарић, ХФ, Београд / **Snežana Zarić**, HF, Beograd
- Александар Кременовић, РГФ, Београд / **Aleksandar Kremenović**, RGF, Beograd
- Агнеш Капор, ПМФ, Нови Сад / **Agneš Kapor**, PMF, Novi Sad
- Срђан Ракић, ПМФ, Нови Сад / **Srđan Rakić**, PMF, Novi Sad
- Братислав Антић, ИНН „ВИНЧА” / **Bratislav Antić**, INN „VINČA“
- Горан Богдановић, ИНН „ВИНЧА” / **Goran Bogdanović**, INN „VINČA“

ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР / ORGANIZING COMMITTEE:

- Александра Росић, РГФ, Београд / **Aleksandra Rosić**, RGF, Beograd
- Љиљана Карановић, РГФ, Београд / **Ljiljana Karanović**, RGF, Beograd
- Александар Кременовић, РГФ, Београд / **Aleksandar Kremenović**, RGF, Beograd
- Сабина Шутовић, РГФ, Београд / **Sabina Šutović**, RGF, Beograd
- Дејан Полети, ТМФ, Београд / **Dejan Poleti**, TMF, Beograd
- Јелена Роган, ТМФ, Београд / **Jelena Rogan**, TMF, Beograd
- Ивана Вељковић, ТМФ, Београд / **Ivana Veljković**, TMF, Beograd

CONTENTS - САДРЖАЈ

PLENARY LECTURES – ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

E. S. Bozin, A. S. Masadeh, Y. S. Hor, J. F. Mitchell, S. J. L. Billinge <i>DETAILED MAPPING OF THE LOCAL Ir⁴⁺ DIMERS IN THE METALLIC STATE OF CuIr₂S₄ THIOSPINEL BY X-RAY ATOMIC PAIR DISTRIBUTION FUNCTION MEASUREMENTS</i>	2
Е. С. Божин, А. С. Масадех, У. С. Хор, Ј. Ф. Митчелл, С. Ј. Л. Билинге <i>ДЕТАЉНО МАПИРАЊЕ ЛОКАЛНИХ Ir⁴⁺ ДИМЕРА У МЕТАЛИЧНОМ СТАЊУ CuIr₂S₄ ТИОСПИНЕЛА КОРИСТЕЊИ МЕРЕЊА РЕНДГЕНСКИМ ЗРАЦИМА И АНАЛИЗУ ФУНКЦИЈЕ ДИСТРИБУЦИЈЕ АТОМСКИХ ПАРОВА</i>	3
Horst Borrmann <i>RECENT DEVELOPMENTS ON X-RAY SOURCES AND OPTICS TO ADVANCE DIFFRACTION EXPERIMENTS IN THE HOME LAB</i>	4

ORAL PRESENTATIONS – САОПШТЕЊА

S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, B. J. Drakulić, A. Spasojević-de Biré, I. O. Juranić <i>KRISTALNA I ELEKTRONSKA STRUKTURA (E)-4-(2,4-DIIZOPROPILFENIL)-4-OKSO-2-BUTANOILNE KISELINE</i>	6
S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, B. J. Drakulić, A. Spasojević-de Biré, I. O. Juranić <i>KRISTALNA I ELEKTRONSKA STRUKTURA (E)-4-(2,4-DIIZOPROPILFENIL)-4-OKSO-2-BUTANOILNE KISELINE</i>	7
D. Ž. Veljković, G. V. Janjić, S. D. Zarić <i>CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS OF C-H...O INTERACTIONS BETWEEN WATER MOLECULE AND C₆-AROMATIC GROUP</i>	8
Д. Ж. Вељковић, Г. В. Јањић, С. Д. Зарић <i>КРИСТАЛОГРАФСКО И КВАНТНО-ХЕМИЈСКО ИСТРАЖИВАЊЕ C-H...O ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ НЕКООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА ВОДЕ И C₆-АРОМАТИЧНЕ ГРУПЕ</i>	9
S. Štović, Lj. Karanović, D. Poletić <i>A NEW INORGANIC-ORGANIC HYBRID COMPOUND, BIS(ETHYLENEDIAMMONIUM) catena-BIS(PHOSPHATO(V)) ZINCATE, (H₃NCH₂CH₂NH₃)₂[Zn(PO₄)₂]</i>	10
С. Штловић, Љ. Карановић, Д. Полети <i>НОВИ НЕОРГАНСКО-ОРГАНСКИ ХИБРИД БИС(ЕТИЛЕНДИАМОНИЈУМ) catena-БИС(ФОСФАТО(V)) ЦИНКАТ, (H₃NCH₂CH₂NH₃)₂[Zn(PO₄)₂]</i>	11

VI

J. Stojanović, T. Đorđević, Lj. Karanović <i>HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF</i> <i>[Zn(NH₃)₂(ZnPO₄)₂]</i>	12
J. Стојановић, Т. Ђорђевић, Љ. Карановић <i>ХИДРОТЕРМАЛНА СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА</i> <i>[Zn(NH₃)₂(ZnPO₄)₂]</i>	13
M. Mitrović, A. Žekić <i>INHERENT CHANGES OF CRYSTAL GROWTH RATE</i>	14
М. Митровић, А. Жекић <i>ИНХЕРЕНТНЕ ПРОМЕНЕ БРЗИНА РАСТА КРИСТАЛА</i>	15
A. Kremenović, P. Vulić, B. Antić, E. S. Božin, J. Blanuša <i>MAGNETIC STRUCTURE OF ZnFe₂O₄</i>	16
A. Kremenović, P. Vulić, B. Antić, E. S. Božin, J. Blanuša <i>MAGNETNA STRUKTURA ZnFe₂O₄</i>	17
J. Bezjak, A. Rečnik, B. Jančar, P. Boullay, D. Suvorov <i>THE CRYSTAL STRUCTURE OF α-Ba₄Nb₂O₉ AND POLYMORPHIC PHASE</i> <i>TRANSITIONS IN TETRABARIUM DINIOBATE (V)</i>	18
O. R. Klisurić, S. M. Stanković, D. V. Lazar, E. A. Đurendić, S. V. Dojčinović-Vujašković, M. N. Sakač, E. Đ. Jovin, V. V. Kojić, G. M. Bogdanović, L. Fabian, K. M. Penov-Gaši <i>STRUCTURAL ANALYSIS, ANTIOXIDANT AND CYTOTOXIC ACTIVITY OF NEWLY</i> <i>SYNTHESIZED SALICYLIC ACID DERIVATIVES</i>	20
O. R. Klisurić, S. M. Stanković, D. V. Lazar, E. A. Đurendić, S. V. Dojčinović-Vujašković, M. N. Sakač, E. Đ. Jovin, V. V. Kojić, G. M. Bogdanović, L. Fabian, K. M. Penov-Gaši <i>STRUKTURNA ANALIZA, ANTIOKSIDANTNA I CITOTOKSIČNA AKTIVNOST</i> <i>NOVOSINTETISANIH DERIVATA SALICILNE KISELINE</i>	21
I. Veljković, D. Poleti, J. Rogan, M. Zdujić, Lj. Karanović <i>NANOSIZED ANATASE OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS</i>	22
I. Veljković, D. Poleti, J. Rogan, M. Zdujić, Lj. Karanović <i>NANOSTRUKTURNI ANATAS DOBIJEN HIDROTHERMALNOM SINTEZOM</i>	23
J. Blanuša, E. S. Božin, A. Kremenović, B. Antić, P. Vulić, V. Vuković <i>MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF ZnFe₂O₄ NANOPARTICLE SPINEL</i>	24
J. Blanuša, E. S. Božin, A. Kremenović, B. Antić, P. Vulić, V. Vuković <i>MIKROSTRUKTURNA ANALIZA NANOČESTIČNOG SPINELA ZnFe₂O₄</i>	25

POSTER PRESENTATIONS – ПОСТЕРСКА СЕКЦИЈА

J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović <i>NEW POLYMERIC COPPER (II) COMPLEX CONTAINING ISOPHTHALATE ION</i> <i>AND 2,2'-DIPYRIDYLAMINE</i>	28
J. Rogan, D. Poleti, Lj. Karanović <i>NOVI POLIMERNI BAKAR(II)-KOMPLEKS SA IZOFTALAT-JONOM</i> <i>1 2,2'-DIPYRIDILAMINOM</i>	29

B. B. Zmejkovski, G. N. Kaluderović, S. Gómez-Ruiz, D. Steinborn, H. Schmidt, T. J. Sabo <i>CRYSTAL STRUCTURE OF TETRACHLORIDO (O,O'-DICYCLOPENTYL-(S,S)-ETHYLENEDIAMINE-N,N'-DI-2-PROPANOATE)PLATINUM(IV) COMPLEX</i>	30
B. B. Zmejkovski, G. N. Kaluderović, S. Gómez-Ruiz, D. Steinborn, H. Schmidt, T. J. Sabo <i>KRISTALNA STRUKTURA TETRAHLORIDO(O,O'-DICIKLOPENTIL-(S,S)-ETILENDIAMIN-N,N'-DI-2-PROPANOAT)PLATINA(IV) KOMPLEKSA</i>	31
D. P. Dimitrijević, R. D. Vukićević, M. D. Vukićević, S. Garsija-Granda, L. Menéndez-Taboada, S. R. Trifunović <i>THE CRYSTAL STRUCTURES OF (S)-PROPYL-2-(3-CHLOROPROPYLAMINO)-PROPANOATE AND (S)-BUTYL-2-(3-CHLOROPROPYLAMINO)-PROPANOATE</i>	32
D. P. Dimitrijević, R. D. Vukićević, M. D. Vukićević, S. Garsija-Granda, L. Menéndez-Taboada, S. R. Trifunović <i>KRISTALNE STRUKTURE (S)-PROPIL-2-(3-HLOROPROPILAMINO)-PROPANOATA I (S)-BUTIL-2-(3-HLOROPROPILAMINO)-PROPANOATA</i>	33
S. Šutović, Lj. Karanović, D. Poletić, T. Đorđević <i>SUBSTITUTIONAL AND POSITIONAL DISORDER IN $Sr_{2.87}Cu_{3.13}(PO_4)_4$</i>	34
S. Šutović, Lj. Karanović, D. Poletić, T. Đorđević <i>СУБСТИТУЦИОНА И ПОЗИЦИОНА НЕУРЕЂЕНОСТ У $Sr_{2.87}Cu_{3.13}(PO_4)_4$</i>	35
M. Vučinić-Vasić, A. Kremenović, A. S. Nikolić, V. Vuković, B. Antić <i>STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF CORE/SHELL NANOPARTICLES $Y_{2-x}Yb_xO_3$</i>	36
M. Vučinić-Vasić, A. Kremenović, A. S. Nikolić, V. Vuković, B. Antić <i>STRUKTURA I MIKROSTRUKTURA JEZGRO/OMOTAČ NANOČESTICA $Y_{2-x}Yb_xO_3$</i>	37
M. Cizler, G. V. Janjić, S. D. Zarić <i>CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATION OF C-H...O INTERACTIONS BETWEEN COORDINATED WATER MOLECULE AND C₆-AROMATIC GROUP</i>	38
M. Cizler, G. V. Janjić, S. D. Zarić <i>KRISTALOGRAFSKO ISPITIVANJE C-H...O INTERAKCIJA IZMEĐU KOORDINOVANOG MOLEKULA VODE I ARIIL GRUPE</i>	39
S. Z. Milić, G. V. Janjić, S. D. Zarić <i>THEORETICAL STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN WATER MOLECULE AND C₆-AROMATIC RINGS IN MUTUALLY PARALLEL ALIGNMENT</i>	40
S. Z. Milić, G. V. Janjić, S. D. Zarić <i>TEORIJSKO PROUČAVANJE INTERAKCIJA IZMEĐU MOLEKULA VODE I C₆-AROMATIČNIH PRSTENOVA SA MEĐUSOBNO PARALELNO ORIJENTACIJOM</i>	41
D. Vojislavljević, D. N. Sredojević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić <i>COMPARISON OF CHELATE-ARENE VERSUS ARENE-ARENE STACKING INTERACTIONS IN CRYSTAL STRUCTURES OF SQUARE-PLANAR TRANSITION METAL COMPLEXES</i>	42
D. Vojislavljević, D. N. Sredojević, Z. D. Tomić, S. D. Zarić <i>POREĐENJE HELAT-AREN I AREN-AREN STEKING INTERAKCIJA U KRISTALNIM STRUKTURAMA KVADRATNO-PLANARNIH KOMPLEKSA PRELAZNIH METALA</i>	43

PLENARY LECTURES

ПЛЕНАРНА ПРЕДАВАЊА

DETAILED MAPPING OF THE LOCAL Ir^{4+} DIMERS IN THE METALLIC STATE OF CuIr_2S_4 THIOSPINEL BY X-RAY ATOMIC PAIR DISTRIBUTION FUNCTION MEASUREMENTS

E. S. Bozin^{a,b}, A. S. Masadeh^c, Y.-S. Hor^d, J. F. Mitchell^d, S. J. L. Billinge^{a,b}

^aDepartment of Condensed Matter Physics and Materials Science Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA, ^bDepartment of Applied Physics and Applied Mathematics, Columbia University, New York, NY 10027, USA, ^cDepartment of Physics and Astronomy, Michigan State University, East Lansing, MI 48824, USA, and ^dMaterials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA
e-mail: eb2620@columbia.edu

Evolution of the short range structural signature of Ir^{4+} - Ir^{4+} dimer state in CuIr_2S_4 thiospinel has been studied across the metal-insulator phase transition as the metallic state is induced by temperature, Cr-doping, and x-ray irradiation. An atomic pair distribution function (PDF) based approach, that gives structural information on different length-scales, reveals that there are no local dimers that survive into the metallic phase when this is invoked by temperature and doping. Structural hysteresis associated with the dimer state is observed on cooling and warming cycles. At 100 K exposure to 98 keV x-ray beam melts the long range dimer order within a few seconds, while the short range dimer structure remains intact up to at least 60 Angstroms. Time permitting I will also present highlights on recent PDF results pertaining to disorder in a class of important thermoelectric materials.

EB and SJLB acknowledge support from the Office of Science, U.S. Department of Energy, under contract no. DE-AC02-98CH10886. Data were collected at the 6IDD beam line in the Midwest Universities Collaborative Access Team "MUCAT" sector at the APS. Use of the Advanced Photon Source was supported by the U.S. Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357. The MUCAT sector at the APS is supported by the U.S. DOE, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, through the Ames Laboratory under Contract No. W-7405-Eng-82.

**ДЕТАЉНО МАПИРАЊЕ ЛОКАЛНИХ Ir⁴⁺ ДИМЕРА У
МЕТАЛИЧНОМ СТАЊУ CuIr₂S₄ ТИОСПИНЕЛА КОРИСТЕЊИ
МЕРЕЊА РЕНДГЕНСКИМ ЗРАЦИМА И АНАЛИЗУ
ФУНКЦИЈЕ ДИСТРИБУЦИЈЕ АТОМСКИХ ПАРОВА**

Е. С. Божин^{a,b}, A. S. Masadeh^c, Y.-S. Hor^d, J. F. Mitchell^d, S. J. L. Billinge^{a,b}

*^aDepartment of Condensed Matter Physics and Materials Science Brookhaven National Laboratory, Upton, NY 11973, USA, ^bDepartment of Applied Physics and Applied Mathematics, Columbia University, New York, NY 10027, USA, ^cDepartment of Physics and Astronomy, Michigan State University, East Lansing, MI 48824, USA, and ^dMaterials Science Division, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA
e-mail: eb2620@columbia.edu*

Еволуција краткомерних структурних индикатора Ir⁴⁺-Ir⁴⁺ димер-стања у CuIr₂S₄ тиоспинелу детаљно је проучавана преко границе метал-изолатор фазног прелаза када је металично стање индуковано температуром, Cr-допирањем, и радијацијом рендгенских зрака. Приступ базиран на функцији дистрибуције атомских парова (ПДФ), који пружа структурне информације на различитим дужинским скалама, открива да локални димери не опстају у металичној фази када је ова индукована температуром и допирањем. При мерењима у циклусима хлађења и грејања примећен је структурни хистерезис повезан са димерним стањем. На температури од 100 К експозиција узорка рендгенским зрацима енергије 98 keV уклања дугодометно уређење димера у оквиру неколико секунди, док краткомерно уређена димерна структура остаје нетакнута на дужинској скали од најмање 60 ангстрема. Уколико то време буде дозвољавало, осврнућу се и на нове ПДФ резултате који се односе на неуређеност у класи важних термоелектричних материјала.

ЕБ и S.J.L.B се захваљују на финансијској подршци Канцеларије за науку департмана за енергију владе САД, под уговором број DE-AC02-98CH10886. Подаци су прикупљени на 6IDD експерименталној линији у оквиру "Midwest Universities Collaborative Access Team (MUCAT)" сектора на напредном извору фотона (APS). Коришћење напредног извора фотона је финансирано од стране Канцеларије за науку, канцеларије за основна енергетска истраживања департмана за енергију владе САД, кроз уговор број DE-AC02-06CH11357. MUCAT сектор при APS од стране Канцеларије за науку, канцеларије за основна енергетска истраживања департмана за енергију владе САД, преко лабораторије Ames кроз уговор број W-7405-Eng-82.

**RECENT DEVELOPMENTS ON X-RAY SOURCES AND OPTICS TO
ADVANCE DIFFRACTION EXPERIMENTS
IN THE HOME LAB**

Horst Borrmann

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

Besides higher brilliance the main advantage of synchrotron X-ray sources in contrast to generally available laboratory sources is the lack of broader energy dispersion. Some recent ideas and developments will be presented which show how new developments with X-ray sources but also with respective optical devices provided for dramatic advances with diffraction experiments, but without having to visit a synchrotron. A selection of structural investigations of quite diverse compounds will demonstrate how these developments allowed for major progress and even opened up new possibilities. Finally, fascinating results originating from a perfect interplay of phase contrast along with absorption contrast will be presented. These experiments are offering entirely new possibilities well beyond the typical structure investigation applying diffraction methods.

ORAL PRESENTATIONS

САОПШТЕЊА

CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURE OF (*E*)-4-(2,4-DIISOPROPYLPHENYL)-4-OXO-2-BUTENOIC ACID

S. B. Novaković ^a, G. A. Bogdanović ^a, B. J. Drakulić ^b, A. Spasojević-de Biré ^c,
I. O. Juranić ^d

^a“Vinča” Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia; ^bDepartment of Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia; ^cLaboratoire SPMS, UMR 8580 CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry, France; ^dFaculty of Chemistry, University of Belgrade, P.O. Box 158, 11001 Belgrade, Serbia

e-mail: snovak@vinca.rs

(*E*)-4-aryl-4-oxo-2-butenic acids exhibit antiproliferative action toward human cervix carcinoma HeLa cells [1]. (*E*)-4-(2,4-diisopropylphenyl)-4-oxo-2-butenic acid is a precursor of one of the most active mercapto derivative [2] that selectively suppress proliferation of neoplastic HeLa cells. It was observed that introduction of branched alkyl substituents on phenyl ring significantly increases cytostatic activity of the compounds. This can be related to the increased lipophilicity and thus to the non-polar and weak interactions which predominantly involve the aryl moiety. Here we present the results of the X-ray high resolution charge density study of (*E*)-4-(2,4-diisopropylphenyl)-4-oxo-2-butenic acid with the aim to gain more details about the electronic properties of the molecule as well as the electronic and topological characteristics of the intermolecular interactions. We employed: Hansen-Coppens multipole formalism [3], topological analysis of the total electron density based on the Bader's theory of Atoms in Molecules (AIM) [4] and analysis of the electrostatic potential [5].

- [1] (a) Z. Juranić, Lj. Stevović, B. Drakulić, T. Stanojković, S. Radulović, I. Juranić, *J. Serb. Chem. Soc.* 64 (1999), 505; (b) K. Bowden, A. DelPozzo, C. K. J. Duah, *Chem. Res.*, 377 (1990), 2801.
[2] B. J. Drakulić, Z. D. Juranić, T. P. Stanojković, I. O. Juranić, *J. Med. Chem.*, 48 (2005), 5600.
[3] (a) P. Coppens, *X-ray Charge Density and Chemical Bonding*; Oxford University press 1997.; (b) P. Coppens, *Acta Cryst.*, A54 (1998), 779; (c) T. S. Koritsanszky; P. Coppens, *Chem. Rev.*, 101 (2001), 1583.
[4] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Clarendon Press: New York, 1990.
[5] P. Politzer, D. G. Truhlar, *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*. Eds. Plenum, New York, 1981.

KRISTALNA I ELEKTRONSKA STRUKTURA (E)-4-(2,4-DIIZOPROPILFENIL)-4-OKSO-2-BUTANOILNE KISELINE

S. B. Novaković ^a, G. A. Bogdanović ^a, B. J. Drakulić ^b, A. Spasojević-de Biré ^c,
I. O. Juranić ^d

^aInstitut za nuklearne nauke „Vinča”, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku kondenzovane materije, P. P. 522, 11001 Beograd, Srbija; ^bDepartman za hemiju, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija; ^cLaboratory SPMS, UMR 8580 CNRS, Ecole Centrale Paris, 92295 Châtenay-Malabry, Francuska; ^dHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, P.P. 158, 11001, Beograd, Srbija
e-mail: snovak@vinca.rs

(E)-4-aril-4-okso-2-butanoilne kiseline pokazuju antiproliferativno dejstvo prema HeLa ćelijama humanog karcinoma grlića materice [1]. (E)-4-(2,4-diizopropilfenil)-4-okso-2-butanoilna kiselina je prekursor jednog od najaktivnijih merkaptoderivata koji selektivno zaustavlja proliferaciju HeLa ćelija [2]. Zapaženo je da prisustvo razgranatih alkilnih supstituenata na fenilnom prstenu značajno povećava citostatsku aktivnost ovih jedinjenja. Ovakvo ponašanje se može dovesti u vezu za povećanom lipofilnošću i slabim nepolarnim interakcijama koje prvenstveno uključuju arilni deo molekula. Ovde predstavljamo rezultate analize raspodele gustine naelektrisanja u molekulu (E)-4-(2,4-diizopropilfenil)-4-okso-2-butanoilne kiseline zasnovane na eksperimentu difrakcije rendgenskog zračenja visoke rezolucije. Analiza ima za cilj detaljan opis elektronske strukture molekula kao i elektronskih i topoloških karakteristika intermolekulskih interakcija. U analizi su primenjeni: Hansen-Kopensov multipol-formalizam [3], topološka analiza ukupne elektronske gustine zasnovana na Baderovoj teoriji „Atomi u molekulima” [4] i ispitivanje elektrostatičkog potencijala [5].

[1] (a) Z. Juranić, Lj. Stevović, B. Drakulić, T. Stanojković, S. Radulović, I. Juranić, *J. Serb. Chem. Soc.* 64 (1999), 505; (b) K. Bowden, A. DelPozzo, C. K. J. Duah, *Chem. Res.*, 377 (1990), 2801.

[2] B. J. Drakulić, Z. D. Juranić, T. P. Stanojković, I. O. Juranić, *J. Med. Chem.*, 48 (2005), 5600.

[3] (a) P. Coppens, *X-ray Charge Density and Chemical Bonding*, Oxford University press 1997.; (b) P. Coppens, *Acta Cryst.*, A54 (1998), 779; (c) T. S. Koritsanszky; P. Coppens, *Chem. Rev.*, 101 (2001), 1583.

[4] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: a Quantum Theory*, Clarendon Press: New York, 1990.

[5] P. Politzer, D. G. Truhlar, *Chemical Applications of Atomic and Molecular Electrostatic Potentials*. Eds. Plenum, New York, 1981.

CRYSTALLOGRAPHIC AND QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATIONS OF C-H...O INTERACTIONS BETWEEN WATER MOLECULE AND C₆-AROMATIC GROUP

D. Ž. Veljković^b, G. V. Janjić^b, S. D. Zarić^a

^aDepartment of Chemistry, University of Belgrade, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia; ^bIHTM, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: szaric@chem.bg.ac.yu

Noncovalent C-H...O interactions are of great importance in chemistry, biology and biochemistry. These interactions have been observed in various molecular systems and it is known that they play a prominent role in crystal packing and conformation control, as well as in stabilization of protein structures and DNA base pairs.

Here we present the results of geometrical analysis of intermolecular C-H...O interactions between C₆-aromatic group and non-coordinated water molecule in crystal structures archived in Cambridge Structural Database. We also carried out high level *ab initio* calculations. The investigation of interactions in crystal structures was based on geometrical analysis. Crystall structures involving non-coordinated water molecules and C₆-aryl groups were screened for intermolecular contacts. We searched for structures satisfying the geometric criteria for C-H...O interactions [1,2]. Among the CSD crystal structures we found 3576 short intermolecular contacts between water molecule and C₆-aromatic ring which satisfy these criteria. High level *ab initio* calculations were performed on water-benzene model system. It was observed that in C-H...O interactions between C₆-aromatic group and water molecule a linear alignment of donor carbon atom, hydrogen and acceptor oxygen atom is not favored, although this is characteristic for this type of noncovalent interactions in other systems. *Ab initio* calculations were in good agreement with geometrical analysis of crystallographic data. The visual analysis of structures and *ab initio* calculations showed that deviation from linear arrangement is a consequence of tendency of water molecule to make energetically more stable bifurcated interaction with two adjoining hydrogen atoms from aromatic group.

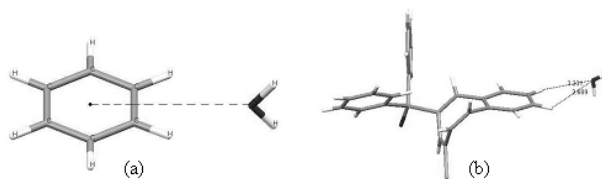


Fig. 1. Model of benzene–water system with the lowest energy (a) and one example of crystal structure with bifurcated interaction (b)

[1] T.Steiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993), 4540-4547.

[2] T.Steiner, *New J. Chem.*, (1998), 1099-1103.

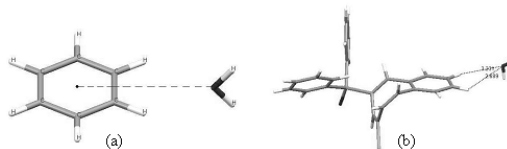
КРИСТАЛОГРАФСКО И КВАНТНО-ХЕМИЈСКО ИСТРАЖИВАЊЕ С–Н...О ИНТЕРАКЦИЈА ИЗМЕЂУ НЕКООРДИНОВАНОГ МОЛЕКУЛА ВОДЕ И С₆-АРОМАТИЧНЕ ГРУПЕ

Д. Ж. Вељковић^b, Г. В. Јањић^b, С. Д. Зарић^a

^aХемијски факултет, Студентски трг 16, 11000 Београд, Србија; ^bИХТМ, Његошева 12, 11000 Београд, Србија
e-mail: szaric@chem.bg.ac.yu

Нековалентне С–Н...О интеракције су од великог значаја у хемији, биологији и биохемији. Ове интеракције су примећене у различитим молекулским системима и познато је да имају важну улогу у кристалном паковању, контроли конформације, стабилизовању протеинских структура и парова азотних база у ДНК.

Овде смо приказали резултате геометријске анализе интермолекулских С–Н...О интеракција између С₆-ароматичне групе и некоординованог молекула воде у кристалним структурама које се налазе у Кембричкој бази кристалографских података. Такође су обављени и *ab initio* прорачуни високог нивоа. Проучавање интеракција у кристалним структурама базирали смо на геометријској анализи. Коришћене су само оне структуре које задовољавају критеријуме за С–Н...О интеракције [1,2]. У Кембричкој банци података пронашли смо 3576 међумолекулских контаката између воде и С₆-ароматичног прстена које задовољавају ове критеријуме. *Ab initio* прорачуни високог нивоа урађени су на модел систему вода–бензен. Примећено је да код С–Н...О интеракција између С₆-ароматичне групе и молекула воде није фаворизован линеаран распоред донорног угљениковог атома, водоника и акцепторског кисеоника воде, иако је то карактеристично за овај тип нековалентних интеракција у другим системима. *Ab initio* прорачуни су дали јако добра слагања са геометријском анализом кристалографских података. Визуелном анализом структура и *ab initio* прорачунима нађено је да је одступање од линеарног распореда последица тежње молекула воде да награди енергетски повољнију бифурковану интеракцију са два суседна водоникова атома ароматичне групе.



Слика 1. Модел система бензен–вода са најнижом енергијом (а) и пример кристалне структуре са бифуркованом интеракцијом (б)

[1] T. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993), 4540-4547.

[2] T. Steiner, *New J. Chem.*, (1998.), 1099-1103.

**A NEW INORGANIC-ORGANIC HYBRID COMPOUND,
BIS(ETHYLENEDIAMMONIUM) *catena*-BIS(PHOSPHATO(V))
ZINCATE, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$**

S. Šutović^a, Lj. Karanović^a, D. Poleti^b

^aLaboratory for Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia, ^bFaculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: sabinakovac@yahoo.com

The title compound $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$ crystallizes in the orthorhombic system, space group *Pccn* (56) and has a novel structure type. The colorless prismatic crystals were synthesized hydrothermally from a mixture of $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ and 1 ml of ethylenediamine in an aqueous medium. The crystal structure was determined using single-crystal X-ray diffraction data (CCD detector, $\text{MoK}\alpha$ radiation, 296 K, $\theta_{\text{max}} = 26.32^\circ$). The refinement on F^2 with 118 parameters and 1319 unique reflections yielded $R_1 = 0.0256$, $wR_2 = 0.0474$, and $R_1 = 0.0199$ for 1107 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$. *Crystal data*: $a = 17.2060(7)$, $b = 8.4950(3)$, $c = 8.7843(3)$ Å, $V = 1283.96(17)$ Å³, $Z = 4$.

The crystal structure consists of $[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]_n$ chains, running along the [001] direction, and diprotonated ethylenediammonium cations, H_2en^{2+} (Fig. 1). The zinc atom is

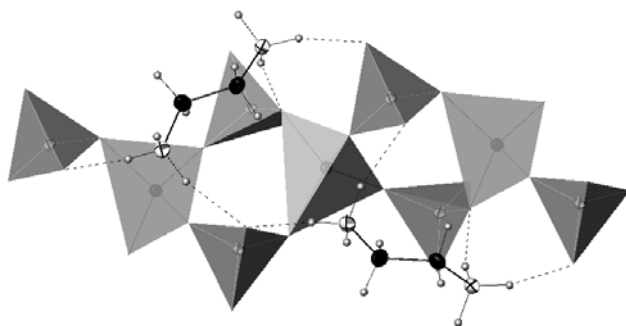


Fig. 1. The $[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]_n$ chains of ZnO_4 and PO_4 vertex-sharing tetrahedra with H_2en^{2+} cations.

coordinated by four oxygen atoms from PO_4 group providing a distorted tetrahedral geometry with an average Zn–O distance of 1.935(1) Å. The P exhibits nearly regular tetrahedral coordination with a mean P–O distance of 1.534(1) Å. Four alternating ZnO_4 and PO_4 vertex-sharing tetrahedra generate four-membered rings, which

further share common ZnO_4 tetrahedra making above-mentioned $[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]_n$ chains. In this way, each ZnO_4 tetrahedron is connected to four PO_4 tetrahedra and each PO_4 tetrahedron is connected to two ZnO_4 tetrahedra. The interchain space is filled by H_2en^{2+} cations that interconnect the adjacent chains through a network of hydrogen bonds. The H_2en^{2+} adopts *anti* conformation with a dihedral N1–C1–C2–N2 angle of $168.1(2)^\circ$ and central C1–C2 bond distance of 1.507(3) Å. Both N atoms act as triple hydrogen bond donors and are linked to 6 O atoms from adjacent inorganic chains.

НОВИ НЕОРГАНСКО–ОРГАНСКИ ХИБРИД БИС(ЕТИЛЕНДИАМОНИУМ) *catena*-БИС(ФОСФАТО(V))- ЦИНКАТ, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$

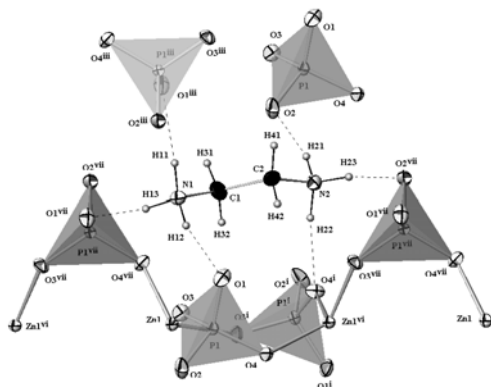
С. Шутовић^а, Љ. Карановић^а, Д. Полети^б

^аЛабораторија за кристалографију, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Бушина 7, 11000 Београд, Србија, ^бТехнолошко-металуришки факултет, Универзитет у Београду, Карнегијева 4, 11000 Београд, Србија
e-mail: sabinakovac@yahoo.com

Неорганско-органски хибрид, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$, кристалише у ромбичном систему, просторна група $R\bar{3}cn$ (56) и представља нови структурни тип. Безбојни призматични кристали овог једињења добијени су хидротермалном методом као производ реакције између $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 1 ml етилендиамина у води. Експериментални подаци прикупљени су на дифрактометру за моно-кристале (CCD детектор, МоКа рендгенско зрачење, 296 К, $\theta_{\text{max}} = 26,32^\circ$). Утацњавањем 118 параметара добијене су следеће вредности R -фактора: $R_1 = 0,0256$, $wR_2 = 0,0474$ за свих 1319 рефлексија и $R_1 = 0,0199$ за 1107 рефлексија са $I \geq 2\sigma(I)$. Јединична ћелија: $a = 17,2060(7)$, $b = 8,4950(3)$, $c = 8,7843(3)$ Å, $V = 1283,96(17)$ Å³, $Z = 4$.

Кристална структура једињења састоји се од $[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]_n$ ланаца, који се пружају дуж правца $[001]$, и двоструко протонованих катјона етилендиамина, H_2ep^{2+} . Четири атома кисеоника из PO_4 група граде око цинка неправилан тетраедар са просечним растојањем $\text{Zn}-\text{O} = 1,935(1)$ Å. Фосфор се јавља у готово идеалној тетра-

едарској координацији са просечним $\text{P}-\text{O}$ растојањем од 1,534(1) Å. Повезивањем два ZnO_4 и два PO_4 тетраедра настају четворочлани прстенови. Пошто прстенови имају заједничке ZnO_4 тетраедре долази до полимеризације у већ поменуте ланце $[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]_n$. На тај начин сваки ZnO_4 тетраедар повезан је са четири PO_4 тетраедра, док је сваки PO_4 тетраедар повезан са два ZnO_4 тетраедра преко заједничких кисеоника. Простор између ланаца испуњен је H_2ep^{2+} катјонима који повезују ланце преко мреже водоничних веза. H_2ep^{2+} има *anti* конформацију са торзионим углом $\text{N1}-\text{C1}-\text{C2}-\text{N2}$ од



Слика 1. Водоничне везе.

$168,1(2)^\circ$ и централним растојањем $\text{C1}-\text{C2}$ од 1,507 (3) Å. Оба атома азота понашају се као троструки донори водоничних веза и повезани су са 6 атома кисеоника из околних неорганских ланаца (сл. 1).

HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF [Zn(NH₃)₂(ZnPO₄)₂]

J. Stojanović^a, T. Đorđević^b, Lj. Karanović^c

^a*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Applied Mineralogy Unit, Franchet d'Esperey 86, 11000 Belgrade-P.O. Box 390, Serbia;* ^b*Institut für Mineralogie und Kristallographie-Geozentrum, Universität Wien, Althansstr. 14, A-1090 Wien, Austria;* ^c*Laboratory for Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia*
e-mail: j.stojanovic@itnms.ac.rs

Using a hydrothermal method (Teflon-lined steel autoclave, T = 493 K, 72 hours) the title compound crystallised as colourless, plate-like crystals up to 0,15 mm in length from an aqueous mixture of CdO, (NH₄)₂HPO₄ and 5ZnO·2CO₃·4H₂O. The qualitative EDX analysis confirmed the presence of Zn, P and N. The crystal structure was determined using single-crystal X-ray diffraction data (CCD detector, MoK α radiation, 298 K, $\theta_{\max}$ = 32.54 °). The refinement on F^2 (76 free parameters) yielded R_1 = 0.014, wR_2 = 0.035 using 1630 unique reflections; R_1 = 0.013 for 1484 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$. *Crystal data:* space group C2/c, a = 16.932(3), b = 5.0171(10), c = 10.564(2) Å, β = 91.27(3) °, V = 897.2(3) Å³, Z = 4.

Diamminebis(zincophosphato(V))zinc, [Zn(NH₃)₂(ZnPO₄)₂], is isomorphous with Be₃(AsO₄)₂·2H₂O [1] and Be₃(PO₄)₂·2H₂O [2].

The structure of [Zn(NH₃)₂(ZnPO₄)₂] can be divided into two parts: (I) P1O₄ and Zn2O₄ vertex-sharing tetrahedra arranged in the layers parallel to the (100) plane and (II) Zn1O₂(NH₃)₂ tetrahedra (Fig. 1). Two oxygen atoms (O2 and O3) from the Zn2O₄ tetrahedron make two Zn–O–P bridges, while two symmetry equivalents of triply coordinated O4, bridge two Zn2 and one P1. As a result, each O4 forms additional Zn2–O4–P1 and Zn2–O4–Zn2 links. Considering the network of Zn2–O and P1–O bonds, the layers can be described as composed of three- and four-membered rings of P1O₄ and Zn2O₄ tetrahedra. The two symmetry equivalents of O1 from Zn1O₂(NH₃)₂ tetrahedra are bonded to two neighboring P1 atoms forming two Zn1–O1–P1 linkages and connecting Zn1O₂(NH₃)₂ tetrahedra with *bc*-plane layers.

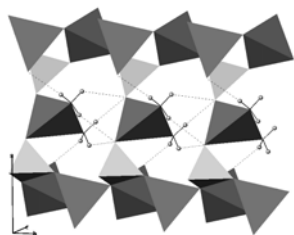


Fig. 1. The connection of Zn1O₂(NH₃)₂ tetrahedra with *bc*-plane layers (I).

The second author gratefully acknowledges the financial support of the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant T300-N19).

- [1] W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.*, 111 (1994), 224–228.
[2] T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, W. T. A. Harrison, *J. Solid State Chem.*, 146 (1999), 394–398.

ХИДРОТЕРМАЛНА СИНТЕЗА И КРИСТАЛНА СТРУКТУРА [Zn(NH₃)₂(ZnPO₄)₂]

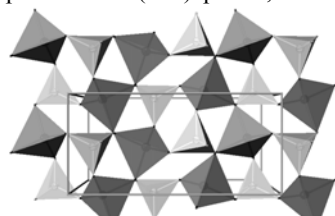
Ј. Стојановић^а, Т. Ђорђевић^б, Љ. Карановић^в

^аИнститут за технологију нуклеарних и других минералних сировина, Лабораторија за минералозна испитивања, Франије д'Епере 86, 11000 Београд, Србија; ^бInstitut für Mineralogie und Kristallographie-Geozentrum, Universität Wien, Althansstr. 14, A-1090 Wien, Austria; ^вЛабораторија за кристалографију, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Бушина 7, Београд 11000, Србија
e-mail: j.stojanovic@itnms.ac.rs

Безбојни табличасти кристали дужине до 0,15 mm добијени су као производ реакције CdO, (NH₄)₂HPO₄ и 5ZnO·2CO₃·4H₂O уз додатак дестиловане воде. Кристали су синтетисани хидротермалном методом у тефлонским судовима у аутоклавима Морејевог типа (493 K, 72 h). Квалитативна EDX анализа потврдила је присуство Zn, P и N. Прикупљени су дифракциони подаци на монокристалу (MoKα рендгенско зрачење, CCD равни детектор, 298 K, $\theta_{\max} = 32,54^\circ$) и одређена је структура. Утацнавањем 76 параметара добијени су следећи R-фактори: $R_1 = 0,014$, $wR_2 = 0,035$ за укупно 1630 рефлексија и $R_1 = 0,013$ за 1484 рефлексије са $I \geq 2\sigma(I)$. Кристалографски подаци: просторна група C2/c, $a = 16,932(3)$, $b = 5,0171(10)$, $c = 10,564(2)$ Å, $\beta = 91,27(3)^\circ$, $V = 897,2(3)$ Å³, $Z = 4$.

Диаминбис(цинкофосфато(V))цинк, [Zn(NH₃)₂(ZnPO₄)₂], изоморфан је са Be₃(AsO₄)₂·2H₂O [1] и Be₃(PO₄)₂·2H₂O [2].

Структура [Zn(NH₃)₂(ZnPO₄)₂] састоји се из два дела: (I) слојева који су паралелни са (100) равни, а састављени су од PO₄ и ZnO₄ тетраедара који деле



Слика 1. Тро- и четворочлани прстенови PO₄ и ZnO₄ тетраедара у слоју (I).

заједничке рогљеве и (II) ZnO₂(NH₃)₂ тетраедара. Два кисеоника (O2 и O3) који припадају ZnO₄ формирају два Zn–O–P моста, док су оба симетријска еквивалента O4 координирана за два Zn2 и један P1 и зато сваки O4 формира још Zn2–O4–P1 и Zn2–O4–Zn2 везе. Слојеви (I) могу да се опишу и као мрежа PO₄ и ZnO₄ тетраедара повезаних преко заједничких рогљева у трочлане и четворочлане прстенове (сл. 1). Оба атома O1 из ZnO₂(NH₃)₂, који су повезани са два суседна P1 атома, формирају две Zn1–O1–P1 везе и на тај начин повезују ZnO₂(NH₃)₂ тетраедре са слојевима.

Другопотписани аутор овог рада захваљује Научном фонду Републике Аустрије (FWF) (Пројекат T300-N19).

[1] W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.*, 111 (1994), 224–228.

[2] T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, W. T. A. Harrison, *J. Solid State Chem.*, 146 (1999), 394–398.

INHERENT CHANGES OF CRYSTAL GROWTH RATE

M. Mitrović, A. Žekić

Faculty of Physics, P. O. Box 368, 11001 Belgrade, Serbia

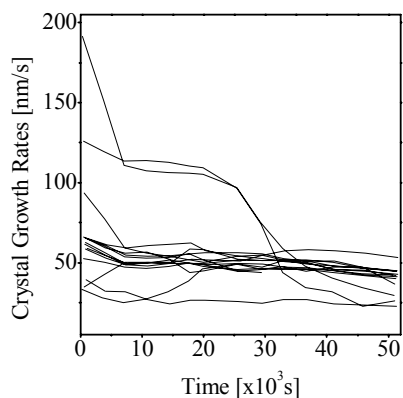
e-mail: andrijana@ff.bg.ac.rs

The growth rate changes inherent to a crystal and independent of growth conditions, have been observed previously, but did not attract a special attention, though they can have a significant influence on the conclusions concerning some additional parameters (impurities, stress, ultrasound, as well as electric and magnetic fields) affecting the growth rate.

Results of investigations of the growth rate changes, inherent to crystals and independent of external conditions are presented.

The authors of this paper have been made the first systematic study of the growth rate changes inherent to sodium chlorate crystals grown from aqueous solutions during four hours of growth [1], as well as the stability of growth rate [2]. In order to analyze sodium chlorate growth rate behavior after four hours of growth, the investigations were continued with longer times (up to 27 hours). To confirm the similar growth rate behavior of different substances, growth of potassium dihydrogen phosphate and Rochelle salt crystals are studied, too.

The growth rate changes of sodium chlorate crystals in [100] direction in a typical growth run is shown in Figure.



It is occurred that, in initial growth stage, there exist crystal growth rate changes independent of experimental conditions. In most cases the growth rates decrease with time. Tendency to growth rates leveling during the time has been occurred, too.

The results obtained are discussed in accordance with current crystal growth theories.

[1] M. M. Mitrović, A. A. Žekić, Z. Z. Baroš, *Chem. Phys. Lett.*, 464 (2008), 38.

[2] M. M. Mitrović, A. A. Žekić, Z. Z. Baroš, *Chem. Phys. Lett.*, 467 (2009), 299.

ИНХЕРЕНТНЕ ПРОМЕНЕ БРЗИНА РАСТА КРИСТАЛА

М. Митровић, А. Жекић

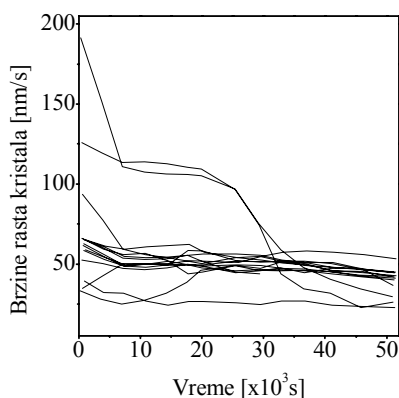
Физички факултет, п.п. 368, 11001 Београд, Србија
e-mail: andrijana@ff.bg.ac.rs

Инхерентне промене брзина раста кристала, које су независне од услова раста, проучаване су и раније, али им никада до сада није посвећена посебна пажња. Њихово проучавање је од посебног значаја с обзиром на чињеницу да могу значајно да утичу на резултате и закључке који следе из анализе утицаја различитих спољашњих параметара (примесе, напрезања, ултразвук, електрично и магнетно поље) на брзину раста кристала.

У раду су приказани резултати проучавања инхерентних промена брзина раста кристала независних од услова раста.

Аутори овог рада први су систематски анализирали инхерентне промене брзина раста кристала натријум-хлората из водених раствора током четири сата [1], као и стабилност брзина раста [2]. Ради анализе понашања брзина раста кристала натријум-хлората након овог времена, истраживања су настављена и праћен је раст кристала у знатно дужем периоду (експерименти су трајали до 27 сати). Ради потврде сличног понашања брзина раста различитих супстанци, експерименти су изведени и са кристалима калијум-дихидроген-фосфата и Рошелске соли.

На слици су приказане карактеристичне промене брзина раста кристала натријум-хлората у правцу [100] у једном од изведених експеримената.



Примећено је да се у почетном стадијуму раста брзине кристала мењају независно од експерименталних услова. У већини случајева брзине раста опадају са временом. Такође је примећена тенденција уједначавања брзина са временом.

Добијени резултати су дискутовани према актуелним теоријама раста кристала.

[1] M. M. Mitrović, A. A. Žekić, Z. Z. Baroš, *Chem. Phys. Lett.*, 464 (2008), 38.

[2] M. M. Mitrović, A. A. Žekić, Z. Z. Baroš, *Chem. Phys. Lett.*, 467 (2009), 299.

MAGNETIC STRUCTURE OF ZnFe_2O_4

A. Kremenović^a, P. Vulić^b, B. Antić^c, E. S. Božin^d, J. Blanuša^c

^aLaboratory of Crystallography, Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^bInstitute of Mineralogy and Petrography, Leopold–Franzens University Innsbruck, Innrain 52, 6020 Innsbruck, Austria; ^cLaboratory of Condensed Matter Physics, The Vinča Institute, PO Box 522, 11001 Belgrade, Serbia; ^dDepartment of Physics and Astronomy, 4250 Biomedical Physical Sciences, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 48824-2320, USA
e-mail: akremen@EUnet.rs

ZnFe_2O_4 spinel with pyrochlore sublattice of corner-sharing Fe-tetrahedra belongs to the group of frustrated magnetic materials [1]. For a normal ZnFe_2O_4 spinel, colinear and non colinear magnetic spin arrangements are indicated, which could be equally compatible with neutron diffraction powder intensities observed at 5 K. It is well established that the material orders at 10 K into a ground state which can be described by an ordering vector $\mathbf{k} = (0\ 0\ 1/2)$ and a magnetic structure involving 32 spins [2]. The results of refinement of the non colinear magnetic structure model, described by König et al. [2], on the basis of TOF neutron data collected at 5 K at SEPD instrument at IPNS at Argonne National Laboratory [3] will be presented. Rietveld refinement was performed using the program FULLPROF [4].

Work at Columbia University was supported by the Office of Science, U.S. Department of Energy, under contract No. DE-AC02-98CH10886.

- [1] J. E. Greedan, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001), 37-53.
- [2] U. König, E. F. Bertaut, Y. Gros, M. Mitrikov, G. Chol, *Sol. Stat. Commun.*, 8 (1970), 759-764.
- [3] J. D. Jorgensen, J. Faber Jr, J. M. Carpenter, R. K. Crawford, J. R. Haumann, R. L. Hitterman, R. Kleb, G. E. Ostrowski, F. J. Rotella, T. G. Worlton, *J. App. Cryst.*, 22 (1989), 321-333.
- [4] J. Rodríguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*, 26 (2001), 12-19.

MAGNETNA STRUKTURA ZnFe_2O_4

A. Kremenović^a, P. Vulić^b, B. Antić^c, E. S. Božin^d, J. Blanuša^c

^aLaboratorija za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija; ^bInstitute of Mineralogy and Petrography, Leopold–Franzens University Innsbruck, Innrain 52, 6020 Innsbruck, Austria; ^cLaboratorija za fiziku kondenzovanog stanja, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, p.p. 522, 11001 Beograd, Srbija; ^dDepartment of Physics and Astronomy, 4250 Biomedical Physical Sciences, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 48824-2320, USA
e-mail: akremen@EUnet.rs

Spinel sastava ZnFe_2O_4 pripada grupi frustriranih magnetnih materijala sa podrešetkom pirohlornog tipa u kojoj su Fe-tetraedri povezani preko zajedničkih rogljeva [1]. Za normalni spinel sastava ZnFe_2O_4 neutronske difraktogram praha na 5 K može se opisati kolinearnim i nekolinearnim modelom uređenja magnetnih spinova. Poznato je da se ovaj materijal na 10 K uređuje u osnovno stanje, koje se može opisati propagacionim vektorom $\mathbf{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$ i magnetnom strukturom koja sadrži 32 spina [2]. Biće prikazani rezultati utačnjavanja nekolinearnog modela magnetne strukture, koji su opisali König i dr. [2], primenjenog na TOF neutronske podatke prikupljene na 5 K na instrumentu SEPD, IPNS u Argonne National Laboratory [3]. Ritveldovo utačnjavanje obavljeno je pomoću kompjuterskog programa FULLPROF [4].

Rad na Univerzitetu Columbia finansiran je od strane Office of Science, U.S. Department of Energy, ugovor br. DE-AC02-98CH10886.

[1] J. E. Greedan, *J. Mater. Chem.*, 11 (2001), 37-53.

[2] U. König, E. F. Bertaut, Y. Gros, M. Mitrikov, G. Chol, *Sol. Stat. Commun.*, 8 (1970), 759-764.

[3] J. D. Jorgensen, J. Faber Jr, J. M. Carpenter, R. K. Crawford, J. R. Haumann, R. L. Hitterman, R. Kleb, G. E. Ostrowski, F. J. Rotella, T. G. Worlton, *J. App. Cryst.*, 22 (1989), 321-333.

[4] J. Rodríguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*, 26 (2001), 12-19.

THE CRYSTAL STRUCTURE OF α -Ba₄Nb₂O₉ AND POLYMORPHIC PHASE TRANSITIONS IN TETRABARIUM DINIOBATE (V)

J. Bezjak ^a, A. Rečnik ^b, B. Jančar ^a, P. Boullay ^c, D. Suvorov ^a

^aAdvanced Materials Department, Jožef Stefan Institute, Jamova cesta 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia; ^bDepartment for Nanostructured Materials, Jožef Stefan Institute, Jamova cesta 39, SI-1000 Ljubljana, Slovenia; ^cLaboratoire CRISMAT UMR CNRS 6508, 6 Boulevard Marechal Juin, 14050 Caen Cedex 4, France
e-mail: jana.bezjak@ijs.si

In recent decades perovskite-related materials and their structural modifications have found numerous applications in microwave technologies. Among these, B-site cation deficient hexagonal perovskite with a composition based on complex oxides containing transition metals in oxidation states with a d^0 electronic configuration offer a lot of potential in material design. Several compounds of this type have been reported within the BaO-rich part of the BaO-Nb₂O₅ binary system. These include Ba₃Nb₂O₈ and Ba₄Nb₂O₉. While Ba₃Nb₂O₈, which forms through a reaction between Ba₅Nb₄O₁₅ and Ba₄Nb₂O₉, is known to crystallize in the palmierite-type structure [1], the crystal structure of Ba₄Nb₂O₉ has not yet been solved. For this reason the Ba₄Nb₂O₉ was synthesized via conventional solid-state processing [2-3] and studied by thermal analyses (DTA and DSC), high-temperature X-ray powder diffractometry and high-temperature transmission electron microscopy. The results confirmed the existence of only two stable Ba₄Nb₂O₉ polymorphs. The low-temperature α -modification is observed below 1176°C, while the γ -modification is thermodynamically stable above this temperature [3].

Our study was divided into two parts: understanding the polymorphic phase transitions in Ba₄Nb₂O₉ as a function of temperature and atmosphere, which may be of crucial importance for understanding the crystal structure of individual Ba₄Nb₂O₉ polymorphs and consequently their dielectric properties, and resolving the crystal structure of α -Ba₄Nb₂O₉.

Electron diffraction studies revealed the similarities of the ED patterns of α -Ba₄Nb₂O₉ with those of the cation-deficient hexagonal perovskite Ba₈Ti_{2.75}Nb_{4.125}Lu_{0.125}O₂₄ [4], implying that Ba₄Nb₂O₉ may crystallize in a hexagonal perovskite-like crystal structure. According to the stoichiometry of Ba₄Nb₂O₉ and the discrepancy in the distance between the Ba-O layers along the hexagonal c -axis with respect to the interlayer distance in the conventional hexagonal perovskite-type structures, we proposed a structural model closely related to the 2H-type perovskite crystal structure composed of alternating Ba₃O₉ and oxygen-deficient Ba₃O₆ layers along the c -axis, where Nb atoms occupy the face-sharing octahedra, while the trigonal prismatic sites remain empty.

The proposed model for α -Ba₄Nb₂O₉ is in a good agreement with the experimental HRTEM images and SAED patterns. The HT-TEM analyses revealed that both Ba₄Nb₂O₉ polymorphs appears to be structurally related, implying that only minor structural

perturbations are involved in the polymorphic phase-transformation processes in this system.

- [1] E. Gracia-González, M. Parras, J. M. González-Calbert, *Chem. Mater.*, 12 (2000), 2485-2489.
- [2] J. Bezjak, B. Jančar, A. Rečnik, D. Suvorov, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008), 2771-2776.
- [3] J. Bezjak, A. Rečnik, B. Jančar, Ph. Boullay, E. I. Radosavljević, D. Suvorov, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 92 (2009), 1806-1812.
- [4] G. Trolliard, N. Teneze, Ph. Boullay, D. Mercurio, *J. Solid State Chem.*, 177 (2004), 1188-1196.

STRUCTURAL ANALYSIS, ANTIOXIDANT AND CYTOTOXIC ACTIVITY OF NEWLY SYNTHESIZED SALICYLIC ACID DERIVATIVES

O. R. Klisurić^a, S. M. Stanković^a, D. V. Lazar^a, E. A. Đurendić^b,
S. V. Dojčinović-Vujašković^b, M. N. Sakač^b, E. Đ. Jovin^b, V. V. Kojić^c,
G. M. Bogdanović^c, L. Fabian^d, K. M. Penov-Gaši^b

^aDepartment of Physics, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Serbia; ^bDepartment of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Serbia; ^cOncology Institute of Vojvodina, Institutski put 4, 21204 Sremska Kamenica, Serbia; ^dCambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England
e-mail: olivia@uns.ac.rs

Intracellular accumulation of reactive oxygen species such as superoxide anion, hydrogen peroxide, hydroxyl radical and peroxy radical, can arise from toxic insults or normal metabolic processes. These species may perturb the cell's natural antioxidant defense systems, resulting in damage to all of the major classes of biological macromolecules [1]. Furthermore, radical reactions play a significant role in the development of life-limiting chronic diseases such as cancer, hypertension, arteriosclerosis and rheumatism [2]. For that reason the search for new molecules with antioxidant properties is a very active domain of research. On the other hand, some salicylic acid derivatives exhibit cytotoxicity against PC-3 (prostate cancer cells) [3], MCF-7 (human breast adenocarcinoma ER+cells) [4], MDA-MB 231 (human breast adenocarcinoma ER-cells) [4] and other tumor cell lines.

In order to investigate the antioxidant and cytotoxic activities we synthesized six mono-, bis- and tris-derivatives of salicylic acid. Structures of three of these compounds: N-(2-hydroxybenzoyl)-2,2'-bis(2-hydroxybenzoyloxy)diethylamine (1), 2,2',2''-tris(2-hydroxybenzoyloxy)triethylamine (3), N-phenyl-2,2'-bis(2-hydroxybenzoyloxy)diethylamine (5), were confirmed by X-ray structural analysis. Besides, we discussed the hydrogen bonds involved and performed molecular mechanics calculations (MMC) for their crystalline states.

Comparison of crystal and MMC structures for these three compounds (1, 3 and 5) revealed that the intramolecular hydrogen bonds play an important role, stabilizing conformation of the most part of the molecule. The antioxidant activity and cytotoxicity of the synthesized derivatives were evaluated in a series of *in vitro* tests. The newly synthesized compounds exhibited strong activity against hydroxyl radical, as well as promising lipid peroxidation inhibition. Also, compounds 1, 3 and 5 efficiently inhibited the growth of PC3 cells.

- [1] W. Dröge, *Physiol. Rev.* 82 (2002), 47-95.
- [2] M. Valko, D. Leibfritz, J. Moncol, M. T. D. Cronin, M. Mazur, J. Telser, *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 39 (2007), 44-84.
- [3] R. Rotem, Y. Tzivony, E. Flescher, *Prostate* 42 (2000), 172-180.
- [4] I. Ott, K. Schmidt, B. Kircher, P. Schumacher, T. Wiglenda, R. J. Gust, *Med. Chem.* 48 (2005), 622-629.

STRUKTURNA ANALIZA, ANTIOKSIDANTNA I CITOTOKSIČNA AKTIVNOST NOVOSINTETISANIH DERIVATA SALICILNE KISELINE

**O. R. Klisurić^a, S. M. Stanković^a, D. V. Lazar^a, E. A. Đurendić^b,
S. V. Dojčinović-Vujašković^b, M. N. Sakač^b, E. Đ. Jovin^b, V. V. Kojić^c,
G. M. Bogdanović^c, L. Fabian^d, K. M. Penov-Gaši^b**

^aDepartman za fiziku, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 4, 21000 Novi Sad, Srbija; ^bDepartman za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, 21000 Novi Sad, Srbija; ^cInstitut za onkologiju Vojvodine, Institutski put 4, 21204 Sremska Kamenica, Srbija; ^dCambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, England

e-mail: olivia@uns.ac.rs

Intracelularna akumulacija reaktivnog kiseonika u obliku superoksidnog anjona, hidrogen peroksida, hidroksilnih radikala i peroksidnih radikala, može da nastane kako iz toksičnih poremećaja tako i iz normalnih metaboličkih procesa. Ovi oblici reaktivnog kiseonika mogu da poremete prirodni antioksidantni ćelijski sistem i tako oštete osnovne biološke makromolekule [1]. Takođe, radikali vrlo često igraju jednu od osnovnih uloga u razvoju teških bolesti kao što su rak, hipertenzija, arterioskleroza i reumatizam [2]. Zato su istraživanja koja vode do novih antioksidantnih jedinjenja veoma aktivno naučno polje. Sa druge strane neki derivati salicilne kiseline pokazuju citotoksičnu aktivnost u odnosu na PC-3 (ćelije raka prostate) [3], MCF-7 (ćelije humanog adeno karcinoma dojke ER+ćelije) [4], MDA-MB 231 (ćelije humanog adeno karcinoma dojke ER-ćelije) [4] i druge ćelije.

Da bismo ispitali njihovu antioksidantnu i citotoksičnu aktivnost, sintetizovano je šest mono-, bis- i tris-derivata salicilne kiseline. Strukture tri od šest novosintetisanih jedinjenja: N-(2-hidroksibenzoil)-2,2'-bis(2-hidroksibenzoiloksi)dietilamin (1), 2,2',2''-tris(2-hidroksibenzoiloksi)trietilamin (3), N-fenil-2,2'-bis(2-hidroksibenzoiloksi)dietilamin (5), potvrđene su strukturnom rendgenskom analizom. Pored toga, diskutovali smo ulogu vodoničnih veza i napravili molekularno mehaničke proračune (MMC) za kristalno stanje ovih jedinjenja (1, 3 i 5).

Upoređivanje kristalnih i MMC struktura jedinjenja 1, 3 i 5, pokazalo je da intramolekularne vodonične veze igraju značajnu ulogu u stabilizovanju konformacije velikog dela molekula. Antioksidantna i citotoksična aktivnost novosintetisanih derivata određena je u nizu *in vitro* testova. Ova jedinjenja pokazuju jaku aktivnost prema hidroksilnim radikalima, kao i značajnu lipid peroksidnu inhibiciju. Takođe, jedinjenja 1, 3 i 5 efikasno inhibiraju rast PC3 ćelija.

[1] W. Dröge, *Physiol. Rev.* 82 (2002), 47-95.

[2] M. Valko, D. Leibfritz, J. Moncol, M. T. D. Cronin, M. Mazur, J. Telser, *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 39 (2007), 44-84.

[3] R. Rotem, Y. Tzivony, E. Flescher, *Prostate* 42 (2000), 172-180.

[4] I. Ott, K. Schmidt, B. Kircher, P. Schumacher, T. Wiglenda, R. J. Gust, *Med. Chem.* 48 (2005), 622-629.

NANOSIZED ANATASE OBTAINED BY HYDROTHERMAL SYNTHESIS

I. Veljković ^a, D. Poleti ^a, J. Rogan ^a, M. Zdujić ^b, Lj. Karanović ^c

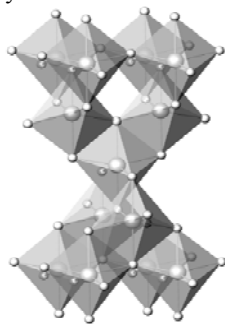
^aFaculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^bInstitute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts, 11000 Belgrade, Knez Mihailova 35, 11000 Belgrade, Serbia; ^cLaboratory for Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: ivana@tmf.bg.ac.rs

Since Fujishima and Honda discovered the phenomenon of photocatalytic water splitting under UV light on a TiO₂ electrode [1] much work has been devoted to the research of this material. TiO₂ occurs in three main forms, as anatase, rutile and brookite, but only anatase (see Figure) shows advanced photocatalytic properties.

In anatase, absorption of high energy photons leads to the charge separation due to promotion of electrons to the conduction band and generation of holes in the valence band. If electrons are used in an outer circuit we speak about a photovoltaic solar cell.

Photocatalysis is a well-known process mostly employed to degrade or transform organic and inorganic compounds, and it depends on catalyst surface area, availability of active sites, pore sizes, number and nature of trapped sites, as well as adsorption/desorption characteristics. In order to obtain the highest performance, the main challenge for researchers is to find new methods for anatase preparation enabling a balance between two major parameters, surface area and crystallinity.

In this work we tried to obtain a photocatalitically active TiO₂ by low temperature hydrothermal oxidation of previously mechanochemically prepared cubic TiO or commercial, monoclinic TiO (Aldrich). Hydrothermal syntheses were performed in a Teflon lined stainless steel bomb (V = 70 cm³) at 200 °C in 0.01 or 1 mol dm⁻³ KOH solution for 12, 24, 2×24, 48 and 96 h using different amounts of starting powders.



Crystal structure of anatase (TiO₂)

The prepared samples were characterized by XRD, TG/DTA, SEM, EDS and particle size analysis. Also, the photocatalytic properties of selected samples were investigated by degradation of C.I. Reactive Orange 16 dye under UV illumination.

In the case of cubic TiO the oxidation takes place easily and more than 90 mas.% of monoxide is transformed to anatase with an average particle size of about 100 nm. Monoclinic TiO phase is more inert for such an oxidation reaction since less than 20 mas.% of the sample is converted to anatase. Moreover, it is noticed that hydrothermal oxidation does not depend on duration of treatment and amount of titanium monoxide used.

[1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 37 (1972), 238.

NANOSTRUKTURNI ANATAS DOBIJEN HIDROTHERMALNOM SINTEZOM

I. Veljković ^a, D. Poleti ^a, J. Rogan ^a, M. Zdujić ^b, Lj. Karanović ^c

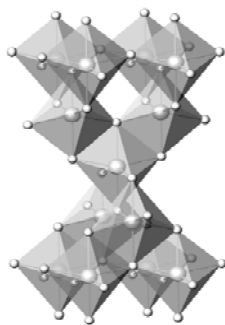
^aTehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; ^bInstitut tehničkih nauka Srpske akademije nauka i umetnosti, Knez Mihailova 35, 11000 Beograd, Srbija; ^cLaboratorija za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Dušina 7, 11000 Beograd, Srbija
e-mail: ivana@tmf.bg.ac.rs

Od kako su Fudžišima (Fujishima) i Honda (Honda) otkrili mogućnost fotokatalitičkog razlaganja vode UV zracima na elektrodi od TiO₂ [1], ovaj materijal privlači veliku pažnju istraživača. TiO₂ se javlja u tri osnovne modifikacije, kao anatas, rutil i brukit, ali samo anatas (v. sliku) ispoljava zadovoljavajuća fotokatalitička svojstva.

Apsorpcijom fotona visoke energije dolazi do razdvajanja naelektrisanja usled prelaska elektrona u provodnu traku i nastanka šupljina u valentnoj traci anatasa. Ukoliko se elektroni koriste u spoljašnjem kolu dobija se fotonaponska solarna ćelija.

Fotokataliza je dosta ispitivan proces, koji se uglavnom koristi za razgradnju organskih i neorganskih jedinjenja, a zavisi od svojstava katalizatora kao što su specifična površina, dostupnost aktivnih mesta, veličine pora, broja i prirode blokiranih mesta i karakteristika procesa adsorpcije/desorpcije. Glavni izazov pred istraživačima jeste pronalaženje novih metoda sinteze anatasa kojima bi se uravnotežila dva najuticajnija faktora, specifična površina i kristaliničnost, a da bi se postigle što bolje osobine fotokatalizatora.

Cilj ovog rada bilo je dobijanje fotokatalitički aktivnog TiO₂ niskotemperaturnom hidrotermalnom oksidacijom polazeći od mehanohemijski pripremljenog kubnog TiO ili komercijalnog, monokliničnog TiO (Aldrich). Hidrotermalne sinteze su izvođene u čeličnom autoklavu sa teflonskom posudom ($V = 70 \text{ cm}^3$) na 200 °C u rastvoru KOH koncentracije 0,01 ili 1 mol dm^{-3} , tokom 12, 24, 2×24, 48 i 96 h uz promenu količine polaznog praha.



Kristalna struktura
anatasa (TiO₂)

Uzorci su okarakterisani XRD, TG/DTA, SEM i EDS analizom, kao i određivanjem veličine čestica. Pored toga, fotokatalitičke osobine odabranih uzoraka ispitivane su praćenjem razgradnje azo boje C.I. Reactive Orange 16 i poređenjem sa komercijalnim prahom Degussa P25.

U slučaju kubnog TiO dolazi do znatne oksidacije tako da preko 90 mas.% uzorka prelazi u anatas, dok je monoklinični TiO mnogo inertniji i oksidiše se manje od 20 mas.% uzorka. Pored toga, primećeno je da reakcija hidrotermalne oksidacije ne zavisi od dužine tretmana, niti od količine početnog praha.

[1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 37 (1972), 238.

MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF ZnFe_2O_4 NANOPARTICLE SPINEL

J. Blanuša^a, E. S. Božin^b, A. Kremenović^c, B. Antić^c, P. Vulić^d, V. Vuković^e

^aLaboratory of Condensed Matter Physics, The Vinca Institute, PO Box 522, 11001 Belgrade, Serbia, ^bDepartment of Physics and Astronomy, 4250 Biomedical Physical Sciences, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 48824-2320, USA, ^cLaboratory of Crystallography, Faculty of Mining and Geology, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia, ^dInstitute of Mineralogy and Petrography, Leopold–Franzens University Innsbruck, Innrain 52, 6020 Innsbruck, Austria; ^eTechnical School “New Belgrade”, Omladinskih Brigada 25, 11070 Belgrade, Serbia
e-mail: blanusa@vinca.rs

The comparative study of structure and microstructure of nanosized and bulk ZnFe_2O_4 spinel powders was conducted by using the synchrotron data, and the combination of two methods: by Rietveld Full Profile analysis and Pair Distribution Function (PDF). The complete experimental data obtained from synchrotron radiation consists of four data sets obtained from: as-prepared nanoparticle sample (S1), samples annealed at 400 °C (S2), 500 °C (S3) and the bulk sample (S4). The focus of this study was to determine the cation distribution (the degree of inversion between Zn and Fe sites), lattice constant, particle size and microstrain contribution in the samples, and to track their changes with annealing temperature. Final results have shown a good agreement between two applied methods. The results of Rietveld refinements showed that cation distribution changes from partially inverse in S1 to normal spinel distribution in S4. Rietveld refinement was performed using the program FULLPROF [1].

Work at Columbia University was supported by the Office of Science, U.S. Department of Energy, under contract no. DE-AC02-98CH10886.

[1] J. Rodríguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*, 26 (2001), 12-19.

MIKROSTRUKTURNA ANALIZA NANOČESTIČNOG SPINELA ZnFe_2O_4

J. Blanuša^a, E. S. Božin^b, A. Kremenović^c, B. Antić^a, P. Vulić^d, V. Vuković^e

^aLaboratorija za fiziku kondenzovanog stanja, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, p.p. 522, 11001 Beograd, Srbija; ^bDepartment of Physics and Astronomy, 4250 Biomedical Physical Sciences, Michigan State University, East Lansing, Michigan, 48824-2320, USA; ^cLaboratorija za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija; ^dInstitute of Mineralogy and Petrography, Leopold–Franzens University Innsbruck, Innrain 52, 6020 Innsbruck, Austria; ^eTehnička škola „Novi Beograd“, Omladinskih Brigada 25, 11070 Beograd, Srbija
e-mail: blanusa@vinca.rs

Uporedna strukturna i mikrostrukturalna analiza nanočestičnih i sinterovanog spinela sastava ZnFe_2O_4 sprovedena je korišćenjem dva različita pristupa: Ritveldovom metodom i pomoću funkcije distribucije parova (PDF). Upotrebom sinhrotronskog zračenja dobijeni su difraktogrami četiri uzorka: nanočestičnog (S1), uzoraka sporo zagrevanih do 400 °C (S2) i 500 °C (S3), kao i sinterovanog uzorka (S4). Određena je katjonska distribucija (stepen inverzije između Zn i Fe), konstante rešetke, veličine kristalita i mikro-naprezanja uz praćenje njihovih promena sa temperaturom zagrevanja. Konačni rezultati pokazali su dobro slaganje između dve primenjene metode analize. Rezultati Ritveldovog utičnjavanja pokazali su da se katjonska distribucija menja od delimično inverzne u uzorku S1 do normalne u S4. Ritveldovo utičnjavanje obavljeno je pomoću kompjuterskog programa FULLPROF [1].

Rad na Univerzitetu Columbia finansiran je od strane Office of Science, U.S. Department of Energy, ugovor br. DE-AC02-98CH10886.

[1] J. Rodríguez-Carvajal, *Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter*, 26 (2001), 12-19.

POSTER PRESENTATIONS

ПОСТЕРСКА СЕКЦИЈА

NEW POLYMERIC COPPER(II) COMPLEX CONTAINING ISOPHTHALATE ION AND 2,2'-DIPYRIDYLAMINE

J. Rogan^a, D. Poleti^a, Lj. Karanović^b

^a*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia;* ^b*Laboratory for Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia*
e-mail: rogan@tmf.bg.ac.rs

The title polymeric complex, $\{[\text{Cu}(\text{ipht})(\text{dipya})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, is a new example of ternary transition metal complexes containing dianion of isophthalic (1,3-benzenedicarboxylic) acid, ipht, and 2,2'-dipyridylamine, dipya, as aromatic diamine ligand.

In the obtained complex, the dipya is a usual chelating ligand, while ipht anion acts as bridging tridentate ligand with monodentately and chelately coordinated COO groups forming zigzag chains. Cu(II) ions are in a very deformed trigonal bipyramidal environment consisting of two N atoms from dipya and three O atoms from ipht ligands. The shortest intrachain Cu–Cu distance is about 8.0 Å.

There are two hydrogen bonds in the complex, one (O5–H1O5...O3) involves uncoordinated H₂O molecule and the other (N3–H13...O3) connects adjacent chains. Free O3 atom from monodentate COO group acts as double hydrogen bond acceptor from H₂O molecule and the amine H atom of dipya. Therefore through hydrogen bonds and π - π interactions the zigzag chains are stacked into three-dimensional architecture in the lattice (Fig. 1). The shortest distances between C atoms from neighboring dipya ligands are 3.304(4) and 3.434(4) Å confirming π - π interactions.

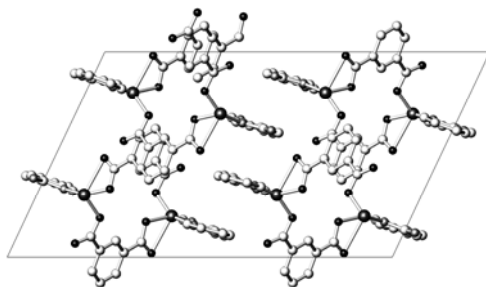


Figure 1. View of the unit cell along *b*-axis (*a*-axis horizontal).

Crystal data: C₁₈H₁₅CuN₃O₅, $M_r = 416.87$, monoclinic, space group *C2/c*, $a = 23.2351(11)$, $b = 11.7216(4)$, $c = 13.7825(7)$ Å, $\beta = 115.285(6)^\circ$, $V = 3394.1(3)$ Å³, $Z = 8$, $F(000) = 1704$, $\rho_x = 1.632$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.324$ mm⁻¹. The refinement on F^2 (244 parameters) yielded $R_1 = 0.043$, $wR_2 = 0.077$, $S = 0.96$ for all data, and $R_1 = 0.030$ for 2466 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$.

NOVI POLIMERNI BAKAR(II)-KOMPLEKS SA IZOFTALAT-JONOM I 2,2'-DIPIRIDILAMINOM

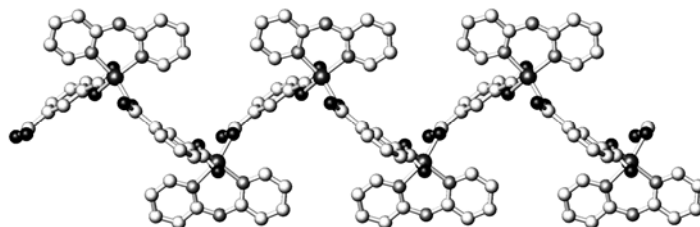
J. Rogan^a, D. Poleti^a, Lj. Karanović^b

^aTehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11000 Beograd, Srbija; ^bLaboratorija za kristalografiju, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu, Dušina 7, 11000 Beograd, Srbija
e-mail: rogan@tmf.bg.ac.rs

Navedeni polimerni kompleks, $\{[\text{Cu}(\text{ipht})(\text{dipya})]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$, predstavlja novi primer ternernog kompleksa prelaznih metala sa dianjonom izoftalne (1,3-benzendikarboksilne) kiseline, ipht, i 2,2'-dipiridilaminom, dipya, kao aromatičnim diaminskim ligandom.

U dobijenom kompleksu dipya je helatni ligand, dok se ipht-anjon ponaša kao mostovni tridentatni ligand sa monodentatno i helatno koordiniranim COO-grupama, što daje cik-cak lance (slika 1). Cu(II)-joni su u vrlo deformisanom trigonalno-bipiramidalnom okruženju koje čine dva atoma N iz dipya i tri atoma O iz ipht liganada. Najkraće Cu–Cu rastojanje unutar lanaca iznosi oko 8,0 Å.

Postoje dve vodonične veze, jedna (O5–H1O5...O3) uključuje nekoordinirani molekul H₂O, a druga (N3–H13...O3) spaja susedne lance. Slobodni atom O3 iz monodentatne COO-grupe ponaša se kao dvostruki akceptor vodonične veze preko molekula H₂O i aminskog atoma H iz dipya. Tako se cik-cak lanci drže vodoničnim vezama i π - π interakcijama gradeći trodimenzionalnu arhitekturu u rešetki. Najkraća rastojanja između C atoma iz susednih dipya liganada iznose 3,304(4) i 3,434(4) Å potvrđujući π - π interakcije.



Slika 1. Prikaz cik-cak lanca posmatrano duž *c*-ose (*a*-osa je vertikalna).

Kristalografski podaci: C₁₈H₁₅CuN₃O₅, $M_r = 416,87$, monoklinični sistem, prostorna grupa $C2/c$, $a = 23,2351(11)$, $b = 11,7216(4)$, $c = 13,7825(7)$ Å, $\beta = 115,285(6)^\circ$, $V = 3394,1(3)$ Å³, $Z = 8$, $F(000) = 1704$, $\rho_x = 1,632$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1,324$ mm⁻¹. Utačnjavanje sa F^2 (244 parametra) dalo je $R_1 = 0,043$, $wR_2 = 0,077$, $S = 0,96$ za sve podatke, i $R_1 = 0,030$ za 2466 refleksija sa $I \geq 2\sigma(I)$.

CRYSTAL STRUCTURE OF TETRACHLORIDO(*O,O'*- DICYCLOPENTYL-(*S,S*)-ETHYLENEDIAMINE-*N,N'*-DI-2- PROPANOATE)PLATINUM(IV) COMPLEX

B. B. Zmejkovski ^a, G. N. Kaluđerović ^{a,b}, S. Gómez-Ruiz ^c, D. Steinborn ^b,
H. Schmidt ^b, T. J. Sabo ^d

^aDepartment of Chemistry, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Studentski Trg 12-16, 11000 Belgrade, Serbia; ^bInstitut für Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle, Germany; ^cDepartamento de Química Inorgánica y Analítica, E.S.C.E.T., Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Madrid, Spain; ^dFaculty of Chemistry, University of Belgrade, P.O. Box 158, 11001 Belgrade, Serbia
e-mail: bokilik@chem.bg.ac.rs

Tetrachlorido(*O,O'*-dicyclopentyl-(*S,S*)-ethylenediamine-*N,N'*-di-2-propanoate) platinum(IV), [PtCl₄{(*S,S*)-cPe₂eddiP}], (cPe = C₅H₉, eddiP = ethylenediamine-*N,N'*-di-2-propanoate) was synthesized by analogous method described for similar compounds [1]. Crystals suitable for X-ray analysis were obtained by slowly combining of low concentration water solutions of Na₂[PtCl₆] and the ligand *O,O'*-dicyclopentyl-(*S,S*)-ethylenediammonium-*N,N'*-di-2-propanoate dichloride. After a few days yellow transparent needles were observed.

Crystallographic data: C₁₈H₃₂Cl₄N₂O₄Pt, orthorhombic system, chiral space group *P*2₁2₁2₁, *a* = 10.8935(2) Å, *b* = 14.4989(2) Å, *c* = 15.1823(3) Å, α = β = γ = 90°, *V* = 2397.95(7) Å³, *Z* = 4, *D_c* = 1.876 Mg/m³, μ(MoKα) = 6.323 mm⁻¹, *F*(000) = 1328. Data collection: 2.68 < θ < 30.51°, no. of parameters: 212, *R* = 0.0397, *wR*2 = 0.0824 for 6022 reflections with *I* > 2σ(*I*).

The ligand is coordinated via two nitrogen atoms to the platinum atom. Four chlorine atoms complete the inner complex sphere (Figure 1). The Pt–N and Pt–Cl distances are in the expected range for diaminetetrachloroplatinum(IV) and related complexes [1,2].

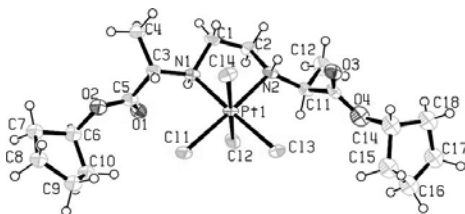


Figure 1. Crystal structure of [PtCl₄{(*S,S*)-cPe₂eddiP}]

[1] B. B. Krajčinović, G. N. Kaluđerović, D. Steinborn, H. Schmidt, Ch. Wagner, Ž. Žižak, Z. D. Juranić, S. R. Trifunović, T. J. Sabo, *J. Inorg. Biochem.*, 102 (2008) 892–900.

[2] B. B. Zmejkovski, G. N. Kaluđerović, S. Gómez-Ruiz, Ž. Žižak, D. Steinborn, H. Schmidt, R. Paschke, Z. D. Juranić, T. J. Sabo, *Eur. J. Med. Chem.*, in press.

KRISTALNA STRUKTURA TETRAHLORIDO(*O,O'*-DICIKLOPENTIL-(*S,S*)-ETILENDIAMIN-*N,N'*-DI-2-PROPANOAT)PLATINA(IV) KOMPLEKSA

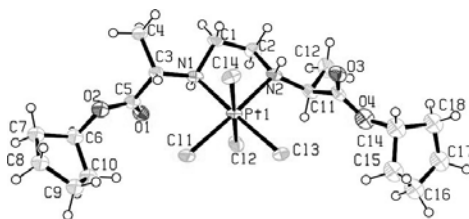
B. B. Zmejovski ^a, G. N. Kaluđerović ^{a,b}, S. Gómez-Ruiz ^c, D. Steinborn ^b,
H. Schmidt ^b, T. J. Sabo ^d

^aCentar za hemiju, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12-16, 11000 Beograd, Srbija; ^bInstitut für Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120 Halle, Germany; ^cDepartamento de Química Inorgánica y Analítica, E.S.C.E.T., Universidad Rey Juan Carlos, 28933 Móstoles, Madrid, Spain; ^dHemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu, P.P. 158, 11001 Beograd, Srbija
e-mail: bokilik@chem.bg.ac.rs

Tetrahlorido(*O,O'*-diciklopentil-(*S,S*)-etilendiamin-*N,N'*-di-2-propanoat)platina(IV), [PtCl₄{(*S,S*)-cPe₂eddip}], (cPe = C₅H₉, eddip = etilendiamin-*N,N'*-di-2-propanoat) sintetisan je na sličan način kao i srodna jedinjenja opisana u literaturi [1]. Kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su sporim mešanjem vodenih rastvora niskih koncentracija Na₂[PtCl₆] i liganda *O,O'*-diciklopentil-(*S,S*)-etilendiamonijum-*N,N'*-di-2-propanoat dihlorida. Posle nekoliko dana primećene su žute, providne iglice.

Kristalografski podaci: C₁₈H₃₂Cl₄N₂O₄Pt, ortorombični sistem, hiralna prostorna grupa *P*2₁2₁2₁, *a* = 10,8935(2) Å, *b* = 14,4989(2) Å, *c* = 15,1823(3) Å, α = β = γ = 90°, *V* = 2397,95(7) Å³, *Z* = 4, *D*_c = 1,876 Mg/m³, μ(MoKα) = 6,323 mm⁻¹, *F*(000) = 1328. Opseg: 2,68 < θ < 30,51 °, broj parametara: 212, *R* = 0,0397, *wR*2 = 0,0824 za 6022 refleksije sa *I* > 2σ(*I*).

Ligand je koordinovan sa dva atoma azota za atom platine. Četiri atoma hlora dopunjavaju unutrašnju sferu kompleksa (slika 1). Dužine veza Pt–N i Pt–Cl nalaze se u očekivanom opsegu za diamintetrahloroplatina(IV) i slične komplekse [1,2].



Slika 1. Kristalna struktura [PtCl₄{(*S,S*)-cPe₂eddip}]

[1] B. B. Krajčinović, G. N. Kaluđerović, D. Steinborn, H. Schmidt, Ch. Wagner, Ž. Žižak, Z. D. Juranić, S. R. Trifunović, T. J. Sabo, *J. Inorg. Biochem.*, 102 (2008) 892–900.

[2] B. B. Zmejovski, G. N. Kaluđerović, S. Gómez-Ruiz, Ž. Žižak, D. Steinborn, H. Schmidt, R. Paschke, Z. D. Juranić, T. J. Sabo, *Eur. J. Med. Chem.*, in press.

THE CRYSTAL STRUCTURES OF (S)-PROPYL-2-(3-CHLOROPROPYLAMINO)-PROPANOATE AND (S)-BUTYL-2-(3-CHLOROPROPYLAMINO)-PROPANOATE

**D. P. Dimitrijević^a, R. D. Vukićević^a, M. D. Vukićević^b, S. Garsija-Granda^c,
L. Menéndez-Taboada^c, S. R. Trifunović^a**

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Science, University of Kragujevac, R. Domanovića 12, P. O. Box 60, 34000, Kragujevac, Serbia; ^bFaculty of Medicine, S. Markovića, Kragujevac, Serbia; ^cUniversity of Oviedo. Fac.Chemistry, Spain
e-mail: srecko@kg.ac.rs

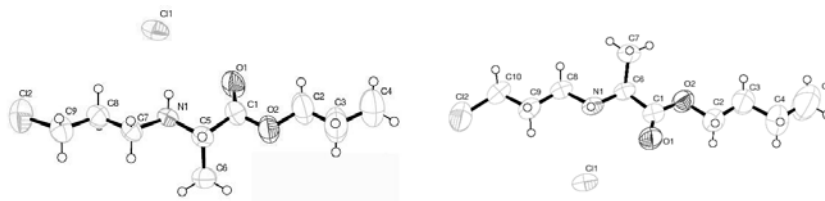
In reaction of 2(*S*)-(2-oxotetrahydro-1,3-oxazin-3-yl)-propionic acid and absolute 1-propanol [saturated with HCl(g)], (*S*)-propyl-2-(3-chloropropylamino)-propanoate was obtained. In order to get crystals for X-ray structure analysis, the white powder was resolved in small amount of dry 1-propanol and left for several days. Crystals of (*S*)-butyl-2-(3-chloropropylamino)-propanoate were obtained in the same way as (*S*)-propyl-2-(3-chloropropylamino)-propanoate with dry 1-butanol [saturated with HCl(g)] used instead dry 1-propanol.

Crystallographic data for (*S*)-propyl-2-(3-chloropropylamino)-propanoate: formula C₉H₁₈NO₂ClHCl, monoclinic sistem, space group *P*2₁, *a* = 5.4456(3), *b* = 10.0655(5), *c* = 12.2423(8) Å, β = 96.997(6)°, *V* = 666.04(7) Å³, *Z* = 2, μ(CuKα) = 4.23 mm⁻¹, *T* = 293 K, crystal size 0.09×0.07×0.02 mm, No. of parameters: 131, *R*1 = 0.048 (for 1848 reflections with *I* > 2σ(*I*)).

A strong intermolecular hydrogen bond between C(5)–H(5)...O(1) (H–A = 2.49 Å) exists in the crystal.

Crystallographic data for (*S*)-butyl-2-(3-chloropropylamino)-propanoate: formula C₁₀H₂₀NO₂ClHCl, orthorhombic system, space group *P*2₁2₁2, *a* = 7.2650(4), *b* = 14.8864(7), *c* = 13.3082(10) Å, *V* = 1439.28(15) Å³, *Z* = 4, μ(CuKα) = 3.94 mm⁻¹, *T* = 293 K, crystal size 0.19×0.06×0.04 mm, No. of parameters: 140, *R*1 = 0.051 (for 2226 reflections with *I* > 2σ(*I*)).

A strong intermolecular hydrogen bond between C(10)–H(10)A...O(1) (H–A = 2.50 Å) exists in the crystal.



KRISTALNE STRUKTURE (S)-PROPIL-2-(3-HLOROPROPILAMINO)-PROPANOATA I (S)-BUTIL-2-(3-HLOROPROPILAMINO)-PROPANOATA

**D. P. Dimitrijević^a, R. D. Vukićević^a, M. D. Vukićević^b, S. Garsija-Granda^c,
L. Menéndez-Taboada^c, S. R. Trifunović^a**

^aDepartman za hemiju, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Kragujevcu, R. Domanovića 12, P. O. Box 60, 34000, Kragujevac, Srbija; ^b Medicinski fakultet, S. Markovića, Kragujevac, Srbija; ^c University of Oviedo. Faculty of Chemistry, Spain
e-mail: srecko@kg.ac.rs

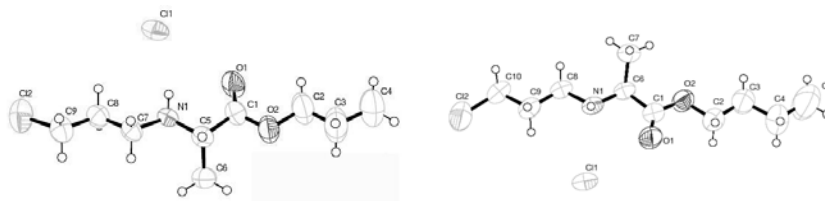
U reakciji 2(S)-(2-oxotetrahydro-1,3-oxazin-3-yl)-propionske kiseline i apsolutnog 1-propanola (zasićenog sa gasovitim hlorovodonikom) dobijen je (S)-propil-2-(3-hloropropilamino)-propanoat. Kristali pogodni za rendgensku strukturnu analizu dobijeni su rastvaranjem (S)-propil-2-(3-hloropropilamino)-propanoata u maloj količini apsolutnog 1-propanola i stajanjem rastvora nekoliko dana. Kristali (S)-butil-2-(3-hloropropilamino)-propanoata dobijeni su na isti način kao (S)-propil-2-(3-hloropropilamino)-propanoata korišćenjem 1-butanola [zasićenog sa HCl(g)] umesto apsolutnog 1-propanola.

Kristalografski podaci za (S)-propil-2-(3-hloropropilamino)-propanoat: formula $C_9H_{18}NO_2ClHCl$, monoklinični sistem, prostorna grupa $P2_1$, $a = 5,4456(3)$, $b = 10,0655(5)$, $c = 12,2423(8)$ Å, $\beta = 96,997(6)^\circ$, $V = 666,04(7)$ Å³, $Z = 2$, $\mu(CuK\alpha) = 4,23$ mm⁻¹, $T = 293$ K, veličina kristala $0,09 \times 0,07 \times 0,02$ mm, br. parametara: 131, $R1 = 0,048$ (za 1848 refleksije u opsegu $I > 2\sigma(I)$).

U kristalu postoji jaka intermolekularna vodonična veza C(5)–H(5)...O(1) (H–A = 2,49 Å)

Kristalografski podaci za (S)-butil-2-(3-hloropropylamino)-propanoat: formula $C_{10}H_{20}NO_2ClHCl$, ortorombični sistem, prostorna grupa $P2_12_12_1$, $a = 7,2650(4)$, $b = 14,8864(7)$, $c = 13,3082(10)$ Å, $V = 1439,28(15)$ Å³, $Z = 4$, $\mu(CuK\alpha) = 3,94$ mm⁻¹, $T = 293$ K, veličina kristala $0,19 \times 0,06 \times 0,04$ mm, br. parametara: 140, $R_{int} = 0,036$ (za 2226 refleksija sa $I > 2\sigma(I)$).

U kristalu postoji jaka intermolekularna vodonična veza C(10)–H(10)A...O(1) (H–A = 2,50 Å)



SUBSTITUTIONAL AND POSITIONAL DISORDER IN $\text{Sr}_{2.87}\text{Cu}_{3.13}(\text{PO}_4)_4$

S. Šutović^a, Lj. Karanović^a, D. Poleti^b, T. Đorđević^c

^aLaboratory for Crystallography, Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^bFaculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, 11000 Belgrade, Serbia; ^cInstitut für Mineralogie und Kristallographie-Geozentrum, Universität Wien, Althansstr. 14, A-1090 Wien, Austria
e-mail: sabinakovac@yahoo.com

The title compound crystallised as light blue needle like crystals up to 0.1 mm in length from a mixture of $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. It was prepared by hydrothermal method in an aqueous medium ($t = 200^\circ\text{C}$, 9 days, $\text{pH} = 8$, Teflon-lined steel autoclave). The structure was solved using single-crystal X-ray diffraction data (CCD detector, $\text{MoK}\alpha$ radiation, 25°C , $\theta_{\text{max}} = 26.1^\circ$). Crystal data: $a = 9.2077(18)$, $b = 4.9369(10)$, $c = 15.074(3)$ Å, $\beta = 92.15(3)^\circ$, $V = 684.8(2)$ Å³, $Z = 2$. The refinement on F^2 in space group $P2_1/n$ (127 free parameters, 1397 unique reflections) yielded $R_1 = 0.0451$, $wR_2 = 0.0782$, and $R_1 = 0.0369$ for 1175 observed reflections with $I \geq 2\sigma(I)$.

The main building units of the $\text{Sr}_{2.87}\text{Cu}_{3.13}(\text{PO}_4)_4$ are Cu_3O_{12} groups (Fig. 1) interconnected by PO_4 tetrahedra. They make layers parallel to the (101) plane with mostly Sr cations situated between them. The crystal structure of isomorphous $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, was recently reported in $P2_1/c$ from X-ray powder diffraction data [1], as well as in $C2/c$ with a double unit cell from single crystal data [2]. This reinvestigation showed that the special Sr1 site is occupied by 87(3) % Sr + 13 % Cu. In addition, Sr2

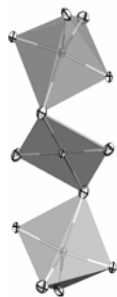


Fig. 1. The Cu_3O_{12} group.

cations are split into two positions, a main site at the general Sr2a position and a less occupied Sr2b site [10 %], which is displaced for 0.48 Å along the b -axis. Such substitutional and positional disorders were not observed in literature [1 & 2]. The Sr1/Cu11 is surrounded by six O atoms forming a 4+2 coordination polyhedron, which can be described as an elongated octahedron. The coordination number of Sr2a is nine and the coordination polyhedron has the form of an approximate tricapped trigonal prism. The Sr2b cations are coordinated by seven O atoms that form an irregular 5+2 coordination polyhedron. The Cu1, located at an inversion centre, is coordinated by four O atoms forming a slightly distorted square-planar coordination, while Cu2 is in square pyramidal [4+1] coordination (Fig. 1). Both P atoms exhibit a usual tetrahedral coordination by four O. Bond valence calculations indicate the interactions to further ligands for Cu1, Cu2 and Sr2b.

The fourth author gratefully acknowledges the financial support of the Austrian Science Foundation (FWF) (Grant T300-N19).

[1] A. A. Belik, A. P. Malakho, B. I. Lazoryak, S. S. Khasanov, *J. Solid State Chem.*, 163 (2002), 121-131.

[2] H. Effenberger, *J. Solid State Chem.*, 142 (1999), 6-13.

СУПСТИТУЦИОНА И ПОЗИЦИОНА НЕУРЕЂЕНОСТ У $\text{Sr}_{2.87}\text{Cu}_{3.13}(\text{PO}_4)_4$

С. Шутовић^а, Љ. Карановић^а, Д. Полети^б, Т. Ђорђевић^в

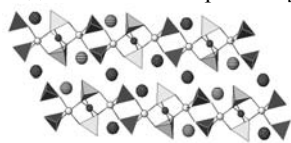
^аЛабораторија за кристалографију, Рударско-геолошки факултет, Универзитет у Београду, Бушина 7, 11000 Београд, Србија, ^бТехнолошко-металушки факултет, Универзитет у Београду, Карнегијева 4, 11000 Београд, Србија, ^вInstitut für Mineralogie und Kristallographie-Geozentrum, Universität Wien, Althansstr. 14, A-1090 Wien, Austria

e-mail: sabinakovac@yahoo.com

Стронцијум-бакар(II)-фосфат добијен је хидротермалном методом (тефлонски суд, челични аутоклав, 9 дана загревања на 200 °C, pH = 8) из смеше $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и дестиловане воде у облику светлоплавих игличастих кристала величине до 0,1 mm. Експериментални подаци прикупљени су на дифрактометру са CCD детектором (МоКа зрачење, 25 °C, $\theta_{\text{max}} = 26,1^\circ$).

Кристалографски подаци: $a = 9,2077(18)$, $b = 4,9369(10)$, $c = 15,074(3)$ Å, $\beta = 92,15(3)^\circ$, $V = 684,8(2)$ Å³, $Z = 2$. Утацјавањем у просторној групи $P2_1/n$ (127 параметара, 1397 независних рефлексија) добијене су следеће вредности R -фактора: $R_1 = 0,0451$, $wR_2 = 0,0782$ и $R_1 = 0,0369$ за 1175 рефлексија са $I \geq 2\sigma(I)$.

Основну градивну јединку једињења представљају Cu_3O_{12} -групе које су повезане са PO_4 -тетраедрима и формирају слојеве паралелне са равни $(10\bar{1})$. Између слојева су смешени углавном катјони Sr (сл. 1). Структура изоморфног $\text{Sr}_3\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_4$, већ је описана раније, и то у просторној групи $P2_1/c$ из података за поликристални узорак [1], и у просторној групи $C2/c$ са двоструко већом јединичном ћелијом из података за монокристал [2]. У овом раду нађено је да се у специјалном положају,



Слика 1. Слојеви нормално на b -осу са Sr1/Cu11, Sr2a и Sr2b.

осим Sr1, налази и 13 % Cu, док је положај Sr2 подељен на два: на Sr2a у коме је 90 % Sr и на Sr2b у коме је 10 % Sr, а који је померен дуж b -осе за 0,48 Å. Оваква супституциона и позициона неуређеност није примењена у литератури [1 и 2]. Sr1/Cu11 је координиран са четири O на краћем и два на дужем растојању који формирају издужени октаедар. Sr2a има координацију 9 у облику троструко крунисане тригоналне призме, док је Sr2b у неправилној 5+2 координацији. Cu1 (КБ=4) је у квадратно-планарној, а Cu2 (КБ=5) у квадратно-пирамидалној координацији. Атоми фосфора су у уобичајено правилној тетраедарској координацији. Суме валенци веза за Cu1, Cu2 и Sr2b, указују на постојање интеракција и са даљим лигандима.

Четврти аутор овог рада захваљује се Научном фонду Аустрије (FWF) (Пројекат T300-N19).

[1] A. A. Belik, A. P. Malakho, B. I. Lazoryak, S. S. Khasanov, *J. Solid State Chem.*, 163 (2002), 121-131.

[2] H. Effenberger, *J. Solid State Chem.*, 142 (1999), 6-13.

STRUCTURE AND MICROSTRUCTURE OF CORE/SHELL NANOPARTICLES $Y_{2-x}Yb_xO_3$

M. Vučinić-Vasić^a, A. Kremenović^{b,c}, A. S. Nikolić^d, V. Vuković^e, B. Antić^e

^aFaculty of Technical Sciences, University of Novi Sad, Trg D. Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia; ^bFaculty of Mining and Geology, Laboratory for Crystallography, University of Belgrade, Đušina 7, 11000 Belgrade, Serbia; ^cInstitute of Nuclear Sciences "Vinča", Solid State Physics Laboratory, P. O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia; ^dFaculty of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, University of Belgrade, P. O. Box 158, 11001 Belgrade, Serbia; ^eSchool of Technics "Novi Beograd", Omladinskih brigada 25, 11070 Novi Beograd, Serbia
e-mail: milicavv@uns.ac.rs

Rare earth oxide nanoparticles of $Y_{2-x}Yb_xO_3$ ($x = 0.06, 0.10, 0.20, 0.40$) were synthesized by thermal degradation of acetylacetonato complexes ($Y(acac)_3$ and $Yb(acac)_3$). X-ray powder diffraction data (XRPD) of all samples were collected on a PANalytical X'pert PRO MPD diffractometer in reflection mode using $CuK\alpha_1$ radiation. High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) measurements of the samples were carried out using a JEOL 2010F electron microscopy. The Raman spectra of $Y_{2-x}Yb_xO_3$ were measured in the backscattering configuration using micro-Raman Jobin Yvon T64000 system.

From crystallographic and Raman results it was possible to conclude that the particles are core/shell structured with cubic crystalline core and monoclinic like disordered shell. Crystal structure refinement of the core showed that Yb^{3+} occupy preferently $8b$ Wyckoff position (C_{3i}) in the space group $Ia\bar{3}$ for low Yb^{3+} concentrations, while for 20 at.% Yb^{3+} a random distribution was found. Microstructure parameters, crystallite size and microstrain, in nanosized oxides, were obtained from X-ray powder diffraction data as well as from HRTEM. It was shown that the particles are monodisperse with narrow size distribution in all samples.

STRUKTURA I MIKROSTRUKTURA JEZGRO/OMOTAČ NANOČESTICA $Y_{2-x}Yb_xO_3$

M. Vučinić-Vasić^a, A. Kremenović^{b,c}, A. S. Nikolić^d, V. Vuković^e, B. Antić^e

^aFakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu, Trg D. Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Srbija; ^bRudarsko-geološki fakultet, Laboratorija za kristalografiju, Univerzitet u Beogradu, Đušina 7, 11000 Beograd, Srbija; ^cInstitut za nuklearne nauke „Vinča“, Laboratorija za fiziku kondenzovane materije, p. fah. 522, 11001 Beograd, Srbija; ^dHemijski fakultet, Departman za neorgansku hemiju, Univerzitet u Beogradu, p. fah 158, 11001 Beograd, Srbija; ^eTehnička škola „Novi Beograd“, Omladinskih brigada 25, 11070 Novi Beograd, Srbija
e-mail: milicavv@uns.ac.rs

Nanočestični oksidi retkih zemalja $Y_{2-x}Yb_xO_3$ ($x = 0,06, 0,10, 0,20, 0,40$) sintetisani su termičkom dekompozicijom acetylacetonato kompleksa $(Y(acac)_3$ i $Yb(acac)_3$). Difraktogrami praha svih uzoraka snimljeni su pomoću PANalytical X'pert PRO MPD difraktometra u refleksionoj geometriji koristeći $CuK\alpha_1$ zračenje. Uzorci su snimljeni i pomoću transmissionog elektronskog mikroskopa visoke rezolucije JEOL 2010F. Ramanovi spektri uzoraka $Y_{2-x}Yb_xO_3$ snimljeni su pomoću mikro-Raman Jobin Yvon T64000 sistema, koristeći povratno zračenje.

Analizom difraktograma praha i Ramanovih spektara zaključeno je da čestice uzoraka poseduju izraženu jezgro/omotač strukturu, kao i da je struktura jezgra kubna dok je struktura omotača najverovatnije monoklinična. Utačnjavanjem kristalne strukture, koristeći difraktograme praha ustanovljeno je da Yb^{3+} joni preferentno zauzimaju $8b$ Vikofove (Wyckoff) položaje (C_{3i}) u prostornoj grupi $Ia\bar{3}$ za male koncentracije Yb^{3+} , dok je pri koncentraciji od 20 at.% Yb^{3+} jona nađena slučajna distribucija. Mikrostrukturni parametri, veličina kristalita i mikronaprezanje, takođe su određeni iz difrakcionih podataka, kao i na osnovu snimaka dobijenih elektronskim mikroskopom. Pokazano je da su svi uzorci monodisperzni sa uskom distribucijom veličine čestica.

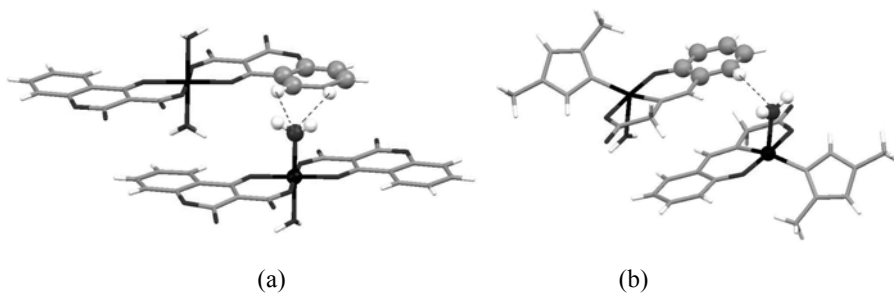
CRYSTALLOGRAPHIC INVESTIGATION OF C–H...O INTERACTIONS BETWEEN COORDINATED WATER MOLECULE AND C₆-AROMATIC GROUP

M. Cizler ^a, G. V. Janjić ^b, S. D. Zarić ^a

^aDepartment of Chemistry, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia; ^bIHTM, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: szaric@chem.bg.ac.yu

The interactions of coordinated water molecules and π -system of C₆-aromatic group, called metal ligand aromatic cation– π interactions (MLAC π) were recognized and studied in crystal structures of metalloproteins and metal complexes [1,2]. However, aqua ligand and C₆-aromatic group can also form C–H...O interaction, where water molecule is hydrogen atom acceptor.

In this work we present the results for intermolecular C–H...O interactions between coordinated water molecules and C₆-aromatic groups. Investigation of interactions was based on statistical analysis of crystal structures and high level *ab initio* calculations. The statistical study is based on the crystal structures archived in the Cambridge Structural Database. We searched for structures satisfying the geometric criteria for C–H...O interactions. By searching crystal structures from CSD we found 604 structures with 746 intermolecular interactions where aqua ligand is hydrogen atom acceptor. *Ab initio* calculations were done on the water-benzene model systems based on the geometries observed in the crystal structures. *Ab initio* calculations showed that bifurcated C–H...O interaction (Fig. a) is more stable. This is a consequence of tendency of water molecule to make energetically more stable interaction with two adjoining hydrogen atoms from aromatic group. The geometric analysis showed that linear arrangement is favored in crystal structures (Fig. b). The visual analysis of structures showed that the reason for linear arrangement is steric effect, because interacting groups are usually voluminous.



[1] S. D. Zarić, D. Popović, E. W. Knapp, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000), 213.

[2] M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001), 2143.

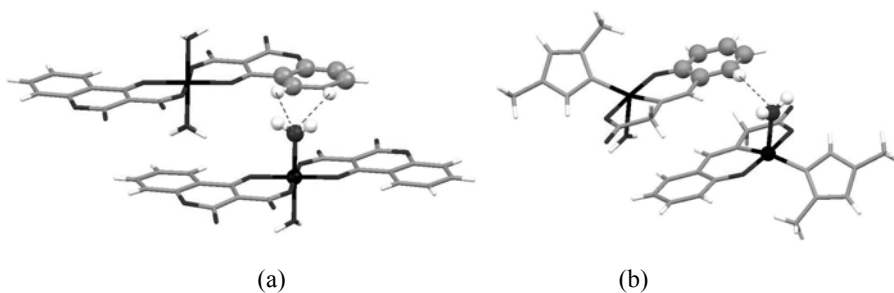
KRISTALOGRAFSKO ISPITIVANJE C–H...O INTERAKCIJA IZMEĐU KOORDINOVANOG MOLEKULA VODE I ARIL GRUPE

M. Cizler ^a, G. V. Janjić ^b, S. D. Zarić ^a

^aDepartman za hemiju, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia; ^bIHTM, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: szaric@chem.bg.ac.yu

U kristalnim strukturama metaloproteina i kompleksa metala uočene su i ispitivane [1,2] interakcije koordinovanog molekula vode i π -sistema C₆-aromatične grupe, koje se nazivaju metal ligand aromatične katjon – π interakcije (MLAC π). Međutim, akva ligand i C₆-aromatična grupa mogu da grade i C–H...O interakcije, u kojima je molekul vode akceptor atoma vodonika.

U ovom radu, prikazaćemo rezultate za međumolekulske C–H...O interakcije. Istraživanje je zasnovano je na statističkoj analizi kristalnih struktura i na *ab initio* proračunima. U statističkoj analizi koristili smo strukture koje su arhivirane u Kembričkoj kristalografskoj bazi podataka i to samo one koje zadovoljavaju geometrijske kriterijume za C–H...O interakcije. Korišćenjem ovih kriterijuma, u bazi smo pronašli 604 kristalne strukture, sa 746 interakcija, u kojima je akva ligand akceptor atoma vodonika. *Ab initio* proračuni su urađeni na modelima voda-benzen dimera, čija geometrija je dobijena na osnovu statističke analize. Proračuni su pokazali da je favorizovana bifurkovana interakcija (slika a). Ovakva orijentacija je posledica težnje molekula da gradi energetski stabilnije interakcije sa dva susedna vodonikova atoma aril grupe. Međutim, geometrijska analiza pokazuje da je favorizovana linearna orijentacija (slika b). Pregledom struktura, zaključili smo da je razlog linearnog rasporeda sterna uticaj, jer su interagujuće grupe obično voluminozne.



[1] S. D. Zarić, D. Popović, E. W. Knapp, *Chem. Eur. J.*, 6 (2000), 213.

[2] M. K. Milčić, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2001), 2143.

THEORETICAL STUDY OF INTERACTIONS BETWEEN WATER MOLECULE AND C₆-AROMATIC RINGS IN MUTUALLY PARALLEL ALIGNMENT

S. Z. Milić^a, G. V. Janjić^b, S. D. Zarić^a

^aDepartment of Chemistry, Studentski trg 16, 11000 Belgrade, Serbia, ^bIHTM, Njegoševa 12, 11000 Belgrade, Serbia
e-mail: szaric@chem.bg.ac.yu

The conformations of molecules in crystal structures depend on the interactions with the solvent, in particular with water molecules. The interactions of water molecule with the π -electrons of aromatic groups could play important roles in crystal packing. The investigation of OH/ π interactions between water molecule and the aromatic groups of amino acids in crystal structures of proteins confirmed a relatively frequent occurrence of these interactions [1].

In this paper we present the intermolecular interactions of water molecule where one of the O–H bonds or the whole molecule is parallel to the C₆-aromatic rings. The results were obtained by analyzing the interactions in crystal structures from the Cambridge Structural Database (CSD) and by *ab initio* calculations of the benzene-water dimer model systems including the CCSD(T) level of electron correlation correction. In our previous work horizontal distance of 2.0 Å was used as a geometric criterion [2]. Here, during the search this parameter was extended to 2.5 Å, in order to determine if there are interactions in the area beyond 2.0 Å. A survey of crystal structures revealed that the total number of parallel contacts is 893. By searching the CSD 134 contacts with the parallel alignments of the whole water molecule were found and also 481 contacts with parallel alignment of the O–H₁ bond. The analysis of the geometries showed that most water molecules are positioned just outside the ring – above the region of the C–H bonds. A significant number of structures was found in the region of the horizontal distance of 2.0 – 2.5 Å in the new search. The *ab initio* calculations were done on a number of model systems with the parallel alignment of the whole water molecule and with one of the O–H bonds parallel to the ring plane. The calculations were performed at the MP2 and CCSD(T) levels using different basis sets. For all model systems the calculated normal distances are shorter for the water molecule above the C–H region (3.0 – 3.3 Å) than above the ring (3.4 – 3.6 Å). The calculated normal distances are in agreement with the distances observed for similar interactions in the crystal structures.



[1] T. Steiner, *Biophys.Chem.*, 95 (2002), 195-201.

[2] B. D. Ostojić, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Chem. Commun.*, 48 (2008), 6546-6548.

TEORIJSKO PROUČAVANJE INTERAKCIJA IZMEĐU MOLEKULA VODE I C₆-AROMATIČNIH PRSTENOVA SA MEĐUSOBNO PARALELNO ORIJENTACIJOM

S. Z. Milić^a, G. V. Janjić^b, S. D. Zarić^a

^aHemijski fakultet, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Srbija, ^bIHTM, Njegoševa 12, 11000 Beograd, Srbija
e-mail: szaric@chem.bg.ac.yu

Konformacije molekula u kristalnim strukturama u dobroj meri zavise od interakcija sa rastvaračem, pogotovo sa vodom. Interakcije molekula vode sa π -elektronima imaju važnu ulogu u kristalnim strukturama. Istraživanje OH/ π interakcija između molekula vode i aromatičnih grupa iz amino kiselina u kristalnim strukturama proteina potvrđuju prisustvo ovih interakcija[1].

U ovom radu ispitane su intermolekulske interakcije molekula vode gde su jedna ili obe O–H veze paralelne sa C₆-aromatičnim prstenom. Rezultati su dobijeni analizom kristalnih struktura arhiviranih u Kembričkoj bazi podataka (CSD) i pomoću *ab initio* proračuna na model sistemima benzen-voda dimera, uključujući i CCSD(T) nivo elektronske korelacione korekcije. U našem prethodnom radu kao geometrijski kriterijum korišćeno je horizontalno rastojanje od 2,0 Å [2]. Ovde je pretraga urađena sa povećanjem ovog parametra na 2,5 Å, u cilju da se odredi da li postoje interakcije preko 2,0 Å. Tokom pretrage kristalnih struktura nađeno je ukupno 893 kontakta sa paralelnom orijentacijom. Nađeno je 134 kontakta gde je ceo molekul vode paralelno orijentisan, a takode i 481 kontakt gde je samo O–H_i veza paralelno orijentisana. Analiza geometrija pokazuje da je većina molekula vode smeštena tačno izvan prstena, u oblasti iznad C–H veza. U novoj pretrazi nađen je značajan broj struktura u intervalu gde je horizontalno rastojanje između 2,0 i 2,5 Å. *Ab initio* proračuni su urađeni na velikom broju model sistema sa paralelnom orijentacijom ili celog molekula vode ili jedne O–H veze sa ravni prstena. Proračuni su rađeni na MP2 i CCSD(T) nivoima, koristeći razne bazis setove. U svim model sistemima izračunata normalna rastojanja su kraća za molekule vode koji su iznad C–H regiona (3,0 – 3,3 Å) nego iznad prstena (3,4 – 3,6 Å). Izračunata normalna rastojanja u skladu su sa rastojanjima primećenim u kristalnim strukturama.



[1] T. Steiner, *Biophys.Chem.*, 95 (2002), 195-201.

[2] B. D. Ostojić, G. V. Janjić, S. D. Zarić, *Chem. Commun.*, 48 (2008), 6546-6548.

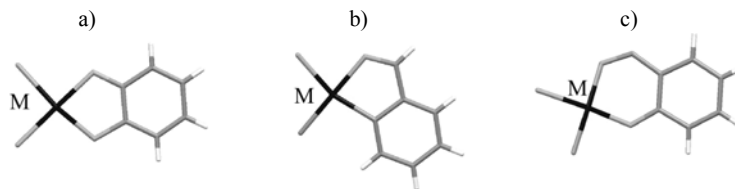
COMPARISON OF CHELATE-ARENE VERSUS ARENE-ARENE STACKING INTERACTIONS IN CRYSTAL STRUCTURES OF SQUARE-PLANAR TRANSITION METAL COMPLEXES

D. Vojislavljević ^a, D. N. Sredojević ^a, Z. D. Tomić ^b, S. D. Zarić ^a

^aDepartment of Chemistry, Studentski trg 16, 11 000 Belgrade, Serbia, ^b"Vinča" Institute of Nuclear Sciences, Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics, 11001 Belgrade, P. O. Box 522, Serbia
e-mail: szaric@chem.bg.ac.yu

It was shown that chelate rings with delocalized π -bonds can be involved in noncovalent interactions in ways similar to aromatic organic molecules [1-3]. Chelate rings can be involved in CH- π interactions as hydrogen acceptors with organic moieties and in stacking interactions with C₆-aromatic rings [3]. Our previous results showed that the geometry of the stacking interaction between C₆-aromatic and chelate rings is similar to the geometry of the stacking interaction of two benzene rings [2].

In this work we analyzed trends of C₆-aromatic group to make stacking interactions with chelate rings or with other C₆-aromatic group. The statistical investigations were performed on three fragments (a, b, c) in which C₆-aromatic group is condensed with chelate ring. We only looked for such interactions in which distances between centroids of two C₆-aromatic groups and between centroids of chelate and C₆-aromatic rings are less than 5 Å. By searching crystal structures from CSD we found interactions in 48, 43 and 50 structures that include first (a), second (b), and third fragment (c), respectively. We calculated the distances between centroid of two C₆-aromatic rings and distances between C₆-aromatic and chelate rings. Parameter Δ present the difference of these two distances ($\Delta = C_{ff} - C_{hf}$), and in most cases has positive values. This indicates that stacking interactions between chelate and phenyl rings are more numerous than stacking interactions between two C₆-aromatic groups.



[1] Z. D. Tomić, S. B. Novaković, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004), 2215-2218.

[2] Z. D. Tomić, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *Crystal Growth & Design.*, (2005), 29-31.

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

POREĐENJE HELAT-AREN I AREN-AREN STEKING INTERAKCIJA U KRISTALNIM STRUKTURAMA KVADRATNO-PLANARNIH KOMPLEKSA PRELAZNIH METALA

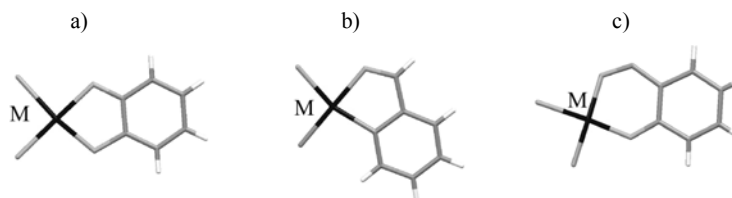
D. Vojislavljević ^a, D. N. Sredojević ^a, Z. D. Tomić ^b, S. D. Zarić ^a

^aHemijski fakultet, Studentski trg 16, 11000 Beograd, Srbija; ^b„Vinča“ Institut nuklearnih nauka, Laboratorija za teorijsku fiziku i fiziku čvrstog stanja, 11001 Beograd, p.p. 522, Srbija

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

Pokazano je da helatni prstenovi sa delokalizovanim π -vezama mogu biti uključeni u nekovalentne interakcije koje su karakteristične za organske aromatične molekule [1-3]. Helatni prstenovi mogu graditi CH- π interakcije kao akceptori vodonika sa organskim ligandima i steking interakcije sa C₆-aromatičnim prstenovima [3]. Podaci pokazuju da je geometrija steking interakcija između fenil i helatnih prstenova slična geometriji dva benzenova prstena [3].

U ovom radu analizirali smo tendencije C₆-aromatične grupe za građenje steking interakcija sa helatnim odnosno drugim C₆-aromatičnim prstenovima. Statistička ispitivanja su rađena na tri fragmenta (a, b, c) u kojima je C₆-aromatična grupa kondenzovana sa helatnim prstenom. Tražili smo one interakcije u kojima su rastojanja između centara dve C₆-aromatične grupe kao i rastojanja između centra helatnog i C₆-aromatičnog prstena manja od 5 Å. Pretragom kristalnih struktura iz CSD-a, pronađene su interakcije u 48 struktura koje sadrže prvi (a), 43 struktura koje sadrže drugi (b) i 50 struktura koje sadrže treći fragment (c). Posmatrali smo rastojanja između centara dva C₆-aromatična prstena i rastojanja između C₆-aromatičnog i helatnog prstena. Parametar Δ predstavlja razliku između ova dva rastojanja ($\Delta = C_{ff} - C_{hf}$), i u najvećem broju primera ima pozitivnu vrednost. Ovo ukazuje na to da su steking interakcije između helatnih i fenil prstenova brojnije u odnosu na steking interakcije između dve C₆-aromatične grupe.



[1] Z. D. Tomić, S. B. Novaković, S. D. Zarić, *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004), 2215-2218.

[2] Z. D. Tomić, D. N. Sredojević, S. D. Zarić, *Crystal Growth & Design.*, (2005), 29-31.

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

Small Molecule
& Protein Ready



oxford diffraction

Now a part of Varian, Inc.



SuperNova™

The Fastest, Most Intense
Dual Wavelength X-ray System

- Automatic wavelength switching between Mo and Cu X-ray micro-sources
- 50W X-ray sources provide up to 3x more intensity than a 5kW rotating anode
- Fastest, highest performance CCD.
Large area 135mm Atlas™ or highest sensitivity Eos™ – 330 (e-/X-ray Mo) gain
- Full 4-circle kappa goniometer
- AutoChem™, automatic structure solution and refinement software
- Extremely compact and very low maintenance

driving X-ray innovation

www.oxford-diffraction.com sales@oxford-diffraction.com



VARIAN