

СРПСКО КРИСТАЛОГРАФСКО ДРУШТВО
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

XXVI КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА

Изводи радова

26th CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

Abstracts

Сребрно језеро – Silver Lake
2019.

XXVI KONFERENCIJA SRPSKOG KRISTALOGRAFSKOG DRUŠTVA

Изводи радова

26th CONFERENCE OF THE SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY

Abstracts

Издавач - Publisher:

– Српско кристалографско друштво

Ђушина 7, 11000 Београд, Србија, тел. 011-3336-701

– Serbian Crystallographic Society

Đušina 7, 11 000 Belgrade, Serbia, phone: +381 11 3336 701

За издавача – For the publisher:

Јелена Роган – Jelena Rogan

Уредник – Editor:

Александра Дапчевић – Aleksandra Dapčević

Технички уредник – Technical editor:

Лидија Радовановић – Lidija Radovanović

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

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

© Српско кристалографско друштво – Serbian Crystallographic Society

ISBN 978-86-912959-5-0

ISSN 0354-5741

Штампа – Printing:

Технолошко-металуршки факултет, Развојно-истраживачки центар Графичког инжењерства, Карнегијева 4, Београд, Србија

Faculty of Technology and Metallurgy, Research and Development Centre of Printing Technology, Karnegijeva 4, Belgrade, Serbia

Тираж – Copies: 100

Београд – Belgrade

2019.

**XXVI КОНФЕРЕНЦИЈА
СРПСКОГ КРИСТАЛОГРАФСКОГ ДРУШТВА**

**26th CONFERENCE OF THE
SERBIAN CRYSTALLOGRAPHIC SOCIETY**

НАУЧНИ ОДБОР / SCIENTIFIC COMMITTEE:

др Љиљана Карановић, РГФ Београд / dr Ljiljana Karanović, RGF Beograd
др Оливера Клисурић, ПМФ Нови Сад / dr Olivera Klisurić, PMF Novi Sad
др Марко Родић, ПМФ Нови Сад / dr Marko Rodić, PMF Novi Sad
др Срећко Трифуновић, ПМФ Крагујевац / dr Srećko Trifunović, PMF Kragujevac
др Јелена Роган, ТМФ Београд / dr Jelena Rogan, TMF Beograd
др Горан Богдановић, ИНН „ВИНЧА” / dr Goran Bogdanović, INN "Vinča"
др Наташа Јовић-Орсини, ИНН „ВИНЧА” / dr Nataša Jović-Orsini, INN "Vinča"
др Снежана Зарић, ХФ Београд / dr Snežana Zarić, HF Beograd
др Катарина Анђелковић, ХФ Београд / dr Katarina Anđelković, HF Beograd
др Братислав Антић, ИНН „ВИНЧА” / dr Bratislav Antić, INN "Vinča"
др Мирјана Милић, ИНН „ВИНЧА” / dr Mirjana Milić, INN "Vinča"
др Александра Дапчевић, ТМФ Београд / dr Aleksandra Dapčević, TMF Beograd
др Предраг Вулић, РГФ Београд / dr Predrag Vulić, RGF Beograd
др Тамара Тодоровић, ХФ Београд / dr Tamara Todorović, HF Beograd
др Слађана Новаковић, ИНН „ВИНЧА” / dr Slađana Novaković, INN "Vinča"
др Сабина Ковач, РГФ Београд / dr Sabina Kovač, RGF Beograd
др Александар Кременовић, РГФ Београд / dr Aleksandar Kremenović, RGF Beograd

ОРГАНИЗАЦИОНИ ОДБОР / ORGANIZATION COMMITTEE:

др Александар Кременовић, РГФ Београд / dr Aleksandar Kremenović, RGF Beograd
др Предраг Вулић, РГФ Београд / dr Predrag Vulić, RGF Beograd
др Сабина Ковач, РГФ Београд / dr Sabina Kovač, RGF Beograd
маст. геол. Предраг Дабић, РГФ Београд / Predrag Dabić, RGF Beograd
др Јелена Роган, ТМФ Београд / dr Jelena Rogan, TMF Beograd
др Александра Дапчевић, ТМФ Београд / dr Aleksandra Dapčević, TMF Beograd
др Лидија Радовановић, ИЦ ТМФ Београд / dr Lidiја Radovanović, IC TMF Beograd
Војана Симовић, дипл. инж, ИМСИ Београд / Voјana Simović, IMSI Beograd

KOMPLEKSI ELEMENATA d-BLOKA SA AROMATIČNIM O,O- I N,N-DONORSKIM LIGANDIMA: SINTEZA, STRUKTURA, SVOJSTVA I PRIMENA

L. Radovanović^a, A. Dapčević^b, J. Rogan^b

^a *Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija;* ^b *Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija*
e-mail: lradovanovic@tmf.bg.ac.rs

Reakcijom izmene liganada različitim metodama sinteze dobijeno je 22 ternarna kompleksa elemenata d-bloka [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II)] sa anjonima aromatičnih polikarboksilnih kiselina (ftalne, izoftalne, tereftalne i piromelitne) kao O,O-donorskim ligandima i aromatičnim N,N-donorskim ligandima kao što su 2,2'-dipiridilamin i 2,2'-bipirimidin [1–5]. Trinaest kompleksa sintetisano je u monokristalnom obliku, dok su ostala jedinjenja mikrokristalna. Prema vrsti centralnog atoma, u obliku monokristala dobijeno je pet Mn(II)-, dva Co(II)-, jedan Ni(II)-, dva Cu(II)-, dva Zn(II)-kompleksa, kao i bimetalni Mn(II)–Cu(II)-kompleks. Kristalne strukture ovih jedinjenja određene su rendgenskom strukturnom analizom. Strukturne karakteristike kompleksa detaljno su opisane i međusobno su upoređene. Sintetisani kompleksi ispitani su infracrvenom spektroskopijom (IC), a neki su dodatno podvrgnuti kvantno-hemijskim proračunima, simultanoj termogravimetrijskoj, diferencijalnoj termijskoj i diferencijalnoj skenirajućoj kalorimetrijskoj analizi (TG/DTA/DSC), elementarnoj analizi, magnetnim merenjima na sobnoj i niskim temperaturama, energetske disperzivnoj i atomskoj apsorpcionoj spektroskopiji (EDS i AAS) i merenju fotoluminescencije. Za pojedine komplekse ispitana je i antimikrobna aktivnost. Na osnovu rezultata IC-, ED- i AA-spektroskopije, elementarne i TG/DSC-analize, magnetnih merenja i boje određene su formule mikrokristalnih kompleksa i pretpostavljena je njihova struktura.

Kod kompleksa dobijenih u obliku monokristala razmatrani su parametri koji dovode do strukturnih različitosti, kao što su dužine veza i uglovi, koordinacioni broj jona metala, način koordinacije O,O- i N,N-donorskih liganada i uticaj nekovalentnih interakcija na geometriju i pakovanje molekula [1–5]. Koordinacioni brojevi d-elemenata su različiti i nalaze se u opsegu od 5 do 7. Kod većine kompleksa O,O-donorski ligandi imaju mostovnu ulogu sa različitim načinima koordinacije COO⁻-grupa, u rasponu od bis-monodentatnog do heksadentatnog vezivanja. Kod tri jedinjenja ovi ligandi nisu koordinirani za jone metala, već učestvuju u građenju vodoničnih veza. Dobijeni kompleksi su mononuklearni, binuklearni i polimerni, a supramolekulsko 3D umrežavanje postiže se vodoničnim vezama i slabijim nekovalentnim interakcijama (C–H \cdots π , π - π , C–H \cdots N i C–H \cdots O) između 1D lanaca ili 2D slojeva.

Pretragom Kembričke kristalografske baze podataka utvrđene su orijentacije COO⁻-grupa kod benzen-dikarboksilat kompleksa [1]. Energije tri poziciona izomera benzen-dikarboksilat-jona izračunate su pomoću Møller-Plesset perturbacione teorije

drugog reda i tri hibridne HF/DFT metode sa 6-311G** baznim setom. Rezultati analiza dekompozicije lokalnih molekularskih orbitala i prirodnih vezujućih orbitala pokazali su odlično slaganje eksperimentalne i izračunate geometrije, čime je dokazano da je planarna konformacija energetski najpovoljnija kod anjona tereftalne i izoftalne kiseline, dok su kod anjona ftalne kiseline COO⁻-grupe zarotirane i formiraju komplementarne uglove u odnosu na benzenski prsten u najstabilnijoj konformaciji.

Termička stabilnost, magnetna, fotoluminescentna svojstva i antimikrobna aktivnost pojedinih kompleksa detaljno su analizirani i povezani sa njihovim strukturnim karakteristikama. Merenja magnetne susceptibilnosti pokazala su da većina ispitanih kompleksa ima paramagnetna svojstva, sa izuzetkom jednog Co(II)-kompleksa kod kojeg su nađene feromagnetne interakcije, što je dovedeno u vezu sa formiranjem lanaca između molekula u kristalnom pakovanju. Ispitivanja fotoluminescencije Zn(II)-kompleksa pokazala su da su ovi kompleksi optički aktivni, s tim da je najjači intenzitet fotoluminescencije utvrđen za kompleks kod kojeg postoji veći broj nekovalentnih interakcija u strukturi. Antimikrobna svojstva Zn(II)-kompleksa ispitana su *in vitro* na Gram-pozitivne bakterije (*Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis*, *Listeria monocytogenes* i *Staphylococcus aureus*), Gram-negativne bakterije (*Esheria coli*, *Pseudomonas aeruginosa* i *Salmonella enteritidis*) i gljivicu *Candida albicans* i pokazano je da Zn(II)-kompleks sa izoftalat-jonom ima najbolju aktivnost na bakterije *Listeria monocytogenes* i *Esheria coli* [2]. Diskutovana je veza između antimikrobne aktivnosti kompleksa i njihovih kristalnih struktura.

- [1] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, N. Begović, *Inorg. Chim. Acta*, **445** (2016) 46–56.
- [2] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M. Milutinović, M.V. Rodić, *Polyhedron*, **112** (2016) 18–26.
- [3] D. Poleti, J. Rogan, M. V. Rodić, L. Radovanović, *Acta Crystallogr.*, **C71** (2015) 110–115.
- [4] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, Z. Jagličić, *J. Serb. Chem. Soc.*, **82** (2017) 1247–1258.
- [5] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, Z. Jagličić, *Acta Chim. Slo.*, **65** (2018) 191–198.

COMPLEXES OF d-BLOCK ELEMENTS WITH AROMATIC O,O- AND N,N-DONOR LIGANDS: SYNTHESIS, STRUCTURE, PROPERTIES AND APPLICATIONS

L. Radovanović^a, A. Dapčević^b, J. Rogan^b

^a *Innovation Centre of the Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade, Serbia;* ^b *Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, Belgrade, Serbia*
e-mail: lradovanovic@tmf.bg.ac.rs

A series of 22 d-block element complexes [Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II)] containing anions of aromatic polycarboxylate acids (phthalic, isophthalic, terephthalic and pyromellitic) as O,O-donor ligands and aromatic N,N-donor ligands such as 2,2'-dipyridylamine and 2,2'-bipyrimidine, has been obtained by ligand exchange reaction using different synthetic methods [1–5]. Thirteen complexes were obtained as single crystals, while the others were microcrystalline. According to the type of central atom, five Mn(II), two Co(II), one Ni(II), two Cu(II), two Zn(II) complexes, and bimetallic Mn(II)–Cu(II) complex were synthesized in form of single crystals. The structures of these compounds were determined by single-crystal X-ray analysis. Structural properties of complexes were discussed in detail and compared. All complexes were characterized by infrared (IR) spectroscopy, while some of them were also subjected to the quantum-chemical calculations, simultaneous thermogravimetry, differential thermal analysis and differential scanning calorimetry (TG/DTA/DSC analysis), elemental analysis, magnetic measurements at room and low temperatures, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), atomic absorption spectroscopy (AAS) and photoluminescence measurements. Antimicrobial activity was also investigated for some complexes. Based on the results of IR, EDS and AAS spectroscopy, elemental and TG/DSC analyses, magnetic measurements and color, the formulae of microcrystalline complexes were determined and the structures were assumed.

The parameters that affect structural diversities, such as bond lengths and angles, the coordination number of metal ions, the coordination mode of O,O- and N,N-donor ligands and the influence of non-covalent interactions on geometry and crystal packing were considered for the complexes in form of single crystals [1–5]. The coordination numbers of d-elements are different and range from 5 to 7. In most of compounds, O,O-donor ligands have the bridging role with different coordination modes of COO⁻ groups, *i.e.* from bis monodentate to hexadentate. These ligands are counter ions only in three compounds and are involved in the hydrogen bonds. The complexes are mononuclear, binuclear and polymeric, and supramolecular 3D networking is achieved by hydrogen bonds and weak non-covalent interactions (C–H··· π , π - π , C–H···N and C–H···O) between 1D chains or 2D layers.

Based on search of the Cambridge Structural Database, the orientations of COO⁻ groups in benzenedicarboxylate complexes were determined [1]. The energies of three positional isomers of benzenedicarboxylate ions were calculated using the second-order

Møller-Plesset perturbation theory and three hybrid HF/DFT methods with 6-311G** basis set. Results of Localized Molecular Orbital Energy Decomposition and Natural Bond Orbital analyses have shown that experimental and calculated geometries are in agreement, indicating that the terephthalate and isophthalate anions prefer the planar conformation, while COO⁻ groups are inclined and make complementary angles relative to the aromatic rings in the phthalate anions.

Thermal stability, magnetic, photoluminescent and antimicrobial properties of some complexes have been analyzed in detail and correlated with their structural features. Magnetic susceptibility measurements have shown that the most of complexes exhibit paramagnetic behavior, with the exception of one ferromagnetic Co(II) complex, which is related to the formation of chains between molecules in the crystal packing. The photoluminescence investigation has shown the optical activity of Zn(II) complexes with the strongest intensity of photoluminescence for the complex with the increased number of noncovalent interactions in structure. The antimicrobial behaviour of Zn(II) complexes were tested *in vitro* against Gram-positive bacteria (*Bacillus subtilis*, *Enterococcus faecalis*, *Listeria monocytogenes* and *Staphylococcus aureus*), Gram-negative bacteria (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Salmonella enteritidis*) and yeast *Candida albicans* and it has been shown that Zn(II) complex with isophthalate ion exhibited the best activity against *Listeria monocytogenes* and *Escherichia coli* [2]. The relationship between the antimicrobial behavior of complexes and their crystal structures is discussed.

- [1] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, N. Begović, *Inorg. Chim. Acta*, **445** (2016) 46–56.
- [2] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M. Milutinović, M.V. Rodić, *Polyhedron*, **112** (2016) 18–26.
- [3] D. Poleti, J. Rogan, M.V. Rodić, L. Radovanović, *Acta Crystallogr.*, **C71** (2015) 110–115.
- [4] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, Z. Jagličić, *J. Serb. Chem. Soc.*, **82** (2017) 1247–1258.
- [5] L. Radovanović, J. Rogan, D. Poleti, M.V. Rodić, Z. Jagličić, *Acta Chim. Slo.*, **65** (2018) 191–198.