

**Relazione scientifica sull'attività di ricerca svolta dal Dott. Igor Derd, Fruitore del Programma *Short-Term Mobility 2013*, dal 30 Settembre al 11 Ottobre 2013, presso l'Istituto di Cristallografia (IC), sede di Bari**

L'attività di ricerca svolta dal Dott. Igor Derd, Fruitore del Programma *Short-Term Mobility 2013*, dal 30 Settembre al 11 Ottobre 2013, presso l'Istituto di Cristallografia (IC) sede di Bari, ha riguardato l'uso del package *EXPO2013* [Altomare, A., Cuocci, C., Giacobazzo, C., Moliterni, A., Rizzi, R., Corriero, N. & Falcicchio, A. (2013). *J. Appl. Cryst.* **46**, 1231-1235] per lo studio strutturale, attraverso dati da diffrazione da polveri microcristalline, di materiali ibridi organico-inorganici di recente pubblicazione. **Tali materiali sono di notevole interesse scientifico e applicativo perché in essi si possono combinare favorevolmente le proprietà spesso dissimili delle due parti che si fondono su scala molecolare.** *EXPO2013* è la versione più recente di un pacchetto software, sviluppato da un gruppo di ricercatori dell'IC (di cui il proponente del programma *Short-Term Mobility 2013* fa parte). Esso è distribuito alle industrie e alla comunità scientifica nazionale ed internazionale ed è applicato in molteplici settori quali la chimica, la biologia strutturale, le scienze farmaceutiche, le scienze della terra, la scienza dei materiali. Gli obiettivi della ricerca svolta sono stati: 1) acquisire esperienza nella soluzione strutturale di materiali ibridi. Il Fruitore del presente Programma è esperto in tale settore; 2) individuare e correggere eventuali punti critici del processo di soluzione dei materiali sopra menzionati attraverso *EXPO2013*.

L'attività di ricerca del Dott. Derd si è articolata in tre fasi:

1. Analisi dei profili di diffrazione acquisiti presso laboratori esterni all'IC;
2. soluzione dei materiali ibridi organico-inorganici attraverso *EXPO2013*, facendo uso sia dei Metodi Diretti che dei metodi nello spazio diretto;
3. ottimizzazione delle strategie di soluzione.

In particolare, lo studio ha riguardato i seguenti composti disponibili su scala nanometrica: 1) Zn-biphenyldicarboxylate  $[Zn(BPDC)]^1$ ; 2)  $Cr(HL)Cl_3$   $HL=Hbdmpza^2$ ; 3)  $VO(C_{10}H_7COO)_2^3$ ; 4)  $VO(C_{14}H_9COO)_2^3$ , 5)  $VO(C_6H_5COO)_2^4$ . Le strutture cristalline di tali materiali sono state determinate in precedenza dal Dott. Derd, utilizzando la tecnica di diffrazione da polveri, attraverso dati da laboratorio o da sorgente di sincrotrone e combinando i metodi nello spazio diretto (Simulated Annealing), DFT e affinamento Rietveld con vincoli.

*EXPO2013* è stato utilizzato per la determinazione della cella cristallina, del gruppo spaziale e del modello strutturale dei suddetti composti. I risultati relativi alla fase 2. sono stati confrontati con quelli riportati nei lavori scientifici di cui il Fruitore del seguente Programma è coautore.

In primo luogo, abbiamo testato il composto Zn(BPDC) per il quale il processo di soluzione strutturale con *EXPO2013* è stato eseguito sia utilizzando i Metodi Diretti che la tecnica del simulated annealing. I modelli strutturali ottenuti da *EXPO2013* si sono rivelati in buon accordo con quelli ricavati dal Dott. Derd facendo uso di altri software. Essendo il lavoro scientifico in fase di preparazione, i risultati di *EXPO2013* hanno supportato positivamente i risultati già ottenuti.

Il processo di soluzione strutturale dei composti 3-5 è fallito a causa della modesta (in alcuni casi cattiva) qualità dei dati XRD dovuta alla bassa cristallinità dei composti. *EXPO2013* si è rivelato in questi casi inadeguato e si è ipotizzato che la buona riuscita del processo di soluzione necessita di informazioni e/o tecniche addizionali (Discrete Fourier Transform, DFT).

Per il campione 2 (il più complesso in termini di numero di atomi nell'unità asimmetrica), la soluzione *ab initio* con i Metodi Diretti in *EXPO2013* ha prodotto un modello strutturale in parziale sovrapposizione con quello riportato in letteratura. La soluzione attraverso la tecnica del Simulated Annealing in *EXPO2013* ha prodotto modelli strutturali poco attendibili e comunque diversi da quelli riportati in letteratura (il lavoro è in corso di stampa). Ciò ha condotto a pianificare una ottimizzazione della procedura di soluzione strutturale di *EXPO2013*, in particolare in caso di strutture complesse.

Un ulteriore obiettivo di questa visita di breve durata è stato quello di stabilire una cooperazione tra i gruppi di ricerca croato e italiano. E' stata programmata un'azione sinergica per una collaborazione scientifica futura finalizzata alla soluzione strutturale di nuovi materiali con struttura cristallina sconosciuta o dubbia. Tale collaborazione si concretizzerà con progetti di ricerca quando saranno disponibili i finanziamenti. Il Dott. Derd farà uso del software *EXPO2013* per lo studio di nuovi materiali e inviterà anche gli altri gruppi di ricerca con cui collabora ad utilizzarlo.

In sintesi, l'attività di ricerca, si è rivelata proficua tanto per il team ospitante che per l'ospite.

<sup>1</sup> Igor Djerdj et al., manuscript in preparation.

<sup>2</sup> Nives Kitanovski, Nataša Borsan, Marta Kasunič, Vojmir Francetič, Jasminka Popović, Igor Djerdj, Xavier Rocquefelte, Jan Reedijk and Bojan Kozlevčar, accepted for publication in Polyhedron.

<sup>3</sup> Igor Djerdj, Jasminka Popović, Jernej Stare, Gabriela Ambrožič, Srečo D. Škapin, Bojan Kozlevčar, Damir Pajić, Zvonko Jagličić, and Zorica Crnjak Orel, Nanocrystalline hybrid inorganic-organic one-dimensional chain system tailored with 2 and 3-phenyl rings monocarboxylic acids, *J. Mater. Chem.* **22** (2012), 20; 10255 - 10265.

<sup>4</sup> Igor Djerdj, Minhua Cao, Xavier Rocquefelte, Radovan Černý, Zvonko Jagličić, Denis Arčon, Anton Potočnik, Fabia Gozzo, Markus Niederberger, Structural Characterization of a Nanocrystalline Inorganic-Organic Hybrid with Fiber-Like Morphology and One-Dimensional Antiferromagnetic Properties, *Chem. Mater.* **21** (2009) 3356-3369.

In fede.

Bari, 14/10/2013

Firma  
Angela Altomare