

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ  
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ  
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА**

**ПРЕДМЕТ:** Извештај Комисије за преглед и оцену докторске дисертације **Тање М. Кешкић**, дипломирани хемичар, мастер инжењер технологије.

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду - Хемијског факултета, одржаној 13.07.2023. године (одлука бр. 493/7) одређени смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације **Тање М. Кешкић**, дипломираног хемичара, мастер инжењера технологије, пријављене под насловом:

**„Структура, природа везе и магнетне особине бинуклеарних комплекса  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  са хидразонским лигандима “**

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној дана 28.1.2021. године, на захтев Хемијског факултета, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације (евиденциони број 61206-3960/4-20).

Комисија је докторску дисертацију прегледала и Наставно-научном већу Универзитета у Београду - Хемијског факултета подноси следећи

**ИЗВЕШТАЈ**

**А. Приказ садржаја дисертације**

Докторска дисертација **Тање М. Кешкић** написана је на 93 стране А4 формата (фонт *Times New Roman*; величина 12 pt; проред 1; маргине 2 cm) и садржи 52 слика, 5 шема и 5 табела. Рад обухвата следећа поглавља: Увод (1 страна), Општи део (12 страна), Експериментални део (8 страна), Резултати и дискусија (36 страна), Закључак (1 страна) и Литература (17 страна, 166 цитата). Поред наведеног, дисертација садржи Захвалницу (1 страна), Сажетак на српском и енглеском језику (по 1 страну), Списак објављених и саопштених радова проистеклих из дисертације (1 страна), Прилог (16 страна), Изјаву о ауторству (1 страна), Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране).

У **УВОДУ** су дефинисани предмет и циљ истраживања, који се пре свега односе на испитивање координационе способности хидразонских лиганата и карактеризацију координационих једињења са Cu(II) и Ni(II), добијених у оквиру тезе. У уводу је такође дат опис и садржај поглавља ове дисертације.

У **ОПШТЕМ ДЕЛУ** дат је преглед литературе у коме су описане основне карактеристике и природа везе хидразонских лиганата и Жираровог Т реагенса, као и структурна разноврсност мононукларних и бинукларних комплекса ових лигандних система са јонима *d*-метала. Дат је опис квантномеханичке методе (теорија функционала густине - DFT), које се користе заједно са експерименталним подацима за расветлење природе хемијске везе и стабилности комплекса, као и објашњење магнетних особина бинуклеарних комплекса.

У **ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОМ ДЕЛУ** описане су синтезе два хидразонска лиганата и шест комплекса у чијој се структури налазе наведени лиганди, детаљно су описане технике и методе које су коришћене за структурну карактеризацију, теоријске прорачуне и испитивање магнетних особина.

У **РЕЗУЛТАТИМА И ДИСКУСИЈИ** детаљно су продискутовани резултати истраживања. Представљени су резултати рендгенске структурне анализе синтетисаних комплекса, теоријских прорачуна као и резултати испитивања магнетних особина.

У **ЗАКЉУЧКУ** су сумирани најважнијих резултата остварених током израде докторске дисертације.

У **ЛИТЕРАТУРИ** се налазе 166 референце из области које дисертација садржи, а наведене су на основу редоследа појављивања у тексту.

## **Б. Кратак опис постигнутих резултата**

У оквиру ове докторске дисертације, кандидаткиња је синтетисала и структурно окарактерисала два лиганата: (*E*)-*N,N,N*-тримети-2-оксо-2-(2-(1-(пиридин-2-ил)етилиден(хидразинил)етан-1-аминијум-хлорид (HL<sup>1</sup>Cl) и (*E*)-*N,N,N*-триметил-2-оксо-2-(2-(1-(тиазол-2-ил)етилиден)хидразинил)етан-1-аминијум хлорид (HL<sup>2</sup>Cl). Лиганд HL<sup>1</sup>Cl добијен је у кондензационој реакцији 2-ацетилпиридина и Жираровог Т реагенса, а лиганд HL<sup>2</sup>Cl у кондензационој реакцији 2-ацетилтиазола и Жираровог Т реагенса (обе реакције су рађене у молском односу 1 : 1). Структурна карактеризација добијених једињења урађена је на основу резултата добијених елементалном анализом, IC и NMR спектроскопијом. Са добијеним лигандима синтетисано је укупно шест комплекса: два мононуклеарна [CuL<sup>1</sup>Cl]BF<sub>4</sub> (**1**) и [CuL<sup>1</sup>Cl]NO<sub>3</sub> (**2**), и четири бинуклеарна комплекса [Cu<sub>2</sub>L<sup>1,2</sup>Cl<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**3**), [Ni<sub>2</sub>L<sup>1,2</sup>(μ-1,1-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·6H<sub>2</sub>O (**4**), [Ni<sub>2</sub>L<sup>2,2</sup>(μ-1,1-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (**5a**) и [Ni<sub>2</sub>L<sup>2,2</sup>(μ-1,1-N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (**5b**). Код свих комплекса **1–5** лиганди HL<sup>1</sup>Cl и HL<sup>2</sup>Cl координовани су тридентатно преко NNO доносног сета атома у депротонаном, формално неутралном, цвитер-јонском облику. Сви комплекси добијени су у форми монокристала и стога

окарактерисани рендгенском структурном анализом. Комплекси **2**, **4**, **5a** и **5b** окарактерисани су елементалном анализом и ИС спектроскопијом. Стабилност добијених комплекса (**1–5**) објашњена је квантномеханичким прорачунима заснованим на теорији функционала густине (DFT прорачуни), чији резултати су били у складу са експерименталним подацима. Хемијска веза проучавана је методом анализе декомпозиције енергије (EDA), анализом електронске густине (квантна теорија атома у молекулу), као и молекулско-орбиталном теоријом. Допринос ковалентности анализиран је моделом природних орбитала хемијске валенце (NOVC). Код бинуклеарних комплексе **4**, **5a** и **5b** урађени су квантномеханички прорачуни магнетних особина, заснована на израчунавању константе купловања ( $J$ ) применом приступа нарушене симетрије у оквиру Теорије функционала густине (енгл. *broken symmetry*, BS-DFT). Израчунате  $J$  вредности су у сагласности са експериментално добијеним подацима и указују на феромагнетни тип интеракције између металних центара у бинуклеарним комплексима.

У реакцији лиганда  $HL^1Cl$  са солима метала  $Cu(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  у моларном односу 1 : 1 у метанолу, добијени су мононуклеарни комплекси  $[CuL^1Cl]BF_4$  (**1**) и  $[CuL^1Cl]NO_3$  (**2**), као и бинуклеарни  $[Cu_2L^1_2Cl_2](BF_4)_2$  (**3**) комплекс. Геометрија око  $Cu(II)$  јона код мононуклеарних комплекса (**1** и **2**) може бити описана као искривљено квадратно-планарна и као искривљено квадратно-пирамидална, што зависи од природе везивања  $BF_4^-$  и  $NO_3^-$  за  $Cu(II)$  јона. Координациона геометрија зависи од тога да ли  $BF_4^-$  и  $NO_3^-$  посматрамо као контра-јоне или као лиганде. Геометрија око  $Cu(II)$  јона у комплексу **3** може се описати као искривљено квадратно-пирамидална. За мононуклеарне комплексе **1** и **2** проучаване су интеракције између  $[CuL^1Cl]^+$  комплексне јединице и најближег анјона (контра јона) присутног у кристалним структурама **1** и **2**, док су за бинуклеарни комплекс **3** проучаване интеракције између две мономерне јединице  $[CuL^1Cl]^+$  присутне у кристалној структури **3**. DFT прорачуни су показали да у случају мононуклеарних комплекса **1** и **2**, постоји слаба координативна веза између централног металног јона  $Cu(II)$  и анјона  $BF_4^-$  и  $NO_3^-$  која је изразитог јонског карактера. Ова веза је толико слаба у раствору, тако да кондуктометрија не би помогла у одређивању тачне структуре у чврстом стању мононуклеарних комплекса **1** и **2**. Код комплекса **3** DFT прорачуни су показали да комплекс постоји као бинуклеарна врста, код које су два  $Cu(II)$  јона међусобно повезана месним  $Cl^-$  лигандима и да  $BF_4^-$  анјон није укључен у координацију са  $Cu(II)$ .

Бинуклеарни комплекс  $Ni(II)$  (**4**), неутрални димер формуле  $[Ni_2L^1_2(\mu-1,1-N_3)_2(N_3)_2] \cdot 6H_2O$ , добијен је у реакцији лиганда  $HL^1Cl$ ,  $Ni(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  и  $NaN_3$  у вишку, у смеси растварача метанол/вода. Геометрија око јона  $Ni(II)$  може се описати као деформисана октаедарска. У кристалима комплекса **4**, димери су састављени у тродимензионалну супрамолекуларну структуру кроз слабе интермолекуларне водоничне везе. DFT прорачуни базирани на кристалној структури комплекса **4** показали су да независно од примењених функционала, између металних центара постоји феромагнетно купловање. Израчуната константа купловања,  $J$ , у сагласности је са феромагнетним бинуклеарним тетраазидо комплексима  $Ni(II)$  сличних структура.

У реакцији лиганда  $\text{HL}^2\text{Cl}$  са солима метала  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaN}_3$  у моларном односу 1: 1: 3 у смеши растварача метанол/ацетонитрил добија се бинуклеарни двоструки („енд-он“, ЕО) азидо премошћени  $\text{Ni}(\text{II})$  комплекс **5b**, састава  $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu-1,1-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Заједно са комплексом **5b**, у истом раствору  $\text{Ni}(\text{II})$  формира се и комплекс састава  $[\text{Ni}_2\text{L}^2_2(\mu-1,1-\text{N}_3)_2(\text{N}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  **5a**, који настаје у траговима (визуелно је пронађено мало кристала). Лиганд  $\text{HL}^2\text{Cl}$  у комплексима **5a** и **5b** координован је у цвитер-јонском облику као тридентатни лиганд преко тиазолног и иминског атома азота и енолатног атома кисеоника. Геометрија око јона  $\text{Ni}(\text{II})$  може се описати као деформисана октаедарска. У кристалима комплекса **5a** и **5b**, димери су састављени у тродимензионалну супрамолекуларну структуру кроз слабе интермолекуларне водоничне везе. Дужине веза и растојања између металних центара  $\text{Ni}(\text{II}) \cdots \text{Ni}(\text{II})$  као и константе купловања,  $J$ , у бинуклеарним комплексима **5a** и **5b** уклапају се у опсег вредности добијених за феромагнетно спрегнуте бинуклеарне тетраазидо  $\text{Ni}(\text{II})$  комплексе са тридентатним или бис-тридентатним лигандима. Детаљно BS-DFT испитивање показало је важност избора DFT функционала приликом теоријског израчунавања параметра  $J$  код „end-on“ азидо мосних бинуклеарних  $\text{Ni}(\text{II})$  комплекса. У комплексима **5a** и **5b** магнетна интеракција израчуната је према DFT приступу са мета-хибридним M06-2X и двоструко хибридном B2PLYP и PWPB95 функционалима.

## В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Истраживање комплекса  $d$ -метала са хидразонским лигандима, последњих деценија, предмет су све већег броја студија. Хидразонски лиганди поседују јединствене карактеристике – могу се координовати за велики број различитих металних јона, координација је могућа преко различитих донорских атома, у различитим оксидационим стањима, а значајни су и по томе што могу да учествују у грађењу и мононуклеарних и бинуклеарних комплекса. У литератури, истражени су разни метални комплекси са хидразонима, а посебно интересовање је било за хидразонске лиганде са  $-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$  групом, који настаје кондензацијом алдехида или кетона са различитим хидразидима. Жираров Т реагенс (триметиламиноацетохидразид-хлорид) је један од често коришћених хидразонских лиганада због своје способности да формира хидразоне растворљиве у води. Различити начини координације азидног јона и његова способност да пропагира магнетну интеракцију између парамагнетних центара учинили су овај лиганд привлачним за многе студије<sup>1,2</sup>. Азидни анјон је добар мосни лиганд за  $\text{M}(\text{II})$  јоне попут  $\text{Cu}(\text{II})$ <sup>3,4</sup>  $\text{Ni}(\text{II})$ <sup>2,4</sup> и  $\text{Mn}(\text{II})$ <sup>2</sup>. Посебну пажњу привлаче комплекси прелазних метала који поседују мосне лиганде, јер изучавања ових комплекса омогућава разумевање везе између њихове структуре и магнетних својстава<sup>3</sup>. И са експерименталног и са теоријског аспекта, проучавање магнетних својстава комплекса је значајно, због потенцијалне примене, развоја и дизајнирања нових материјала са жељеним магнетним својствима<sup>5</sup>. Ово је велики изазов у неорганској хемији, јер дизајн лиганада омогућава контролу особина комплексних једињења<sup>6</sup>. Одређивање и решавање кристалне структуре уз помоћ теоријских прорачуна се користи као моћна стратегија за напредак у кристалном инжењерству. Теоријски приступ применом различитих квантномеханичких метода, доприноси развоју одговарајуће методологије за предвиђање и рационализацију електронске структуре комплекса прелазних метала<sup>6</sup>. У литератури се све

више у прорачунима комплекса прелазних метала користи Теорија функционала густине (DFT), где се корелација електрона укључује преко апроксимативних функционала<sup>7,8</sup>. DFT прорачуни примењују се за објашњење стабилности добијених бинуклеарних комплекса као и за објашњење порекла магнетних особина и анализу хемијске везе у добијеним комплексима. Значајан недостатак свих метода заснованих на теорији функционала густине је не постојање универзалног функционала, зависност резултата од избора примењених апроксимативних функционала и ограничен избор апроксимација на одређен тип проблема и одређен тип хемијских система. Ипак, ова метода омогућава добру прецизност прорачуна, има важну примену за израчунавања константе купловања у бинуклеарним комплексима и карактеризацију њихових магнетних особина и својстава<sup>8-10</sup>. С обзиром на то да универзални функционал не постоји, валидација постојећих функционала за прецизно одређивање основног стања и других величина је од велике важности, у чему се огледа и допринос ове докторске дисертације.

## Литература

- [1] Milica R. Milenković, Božidar Čobeljić, Katarina Anđelković, and Iztok Turel. 2018. Molecular Structures and Spin-States of Pseudohalide Metal Complexes with Hydrazones of Girard's T Reagent. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, 7 (February 2018), 838–846. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201701387>
- [2] Joan Ribas, Albert Escuer, Montserrat Monfort, Ramon Vicente, Roberto Cortés, Luis Lezama, and Teófilo Rojo. 1999. Polynuclear NiII and MnII azido bridging complexes. Structural trends and magnetic behavior. *Coordination Chemistry Reviews* 193–195, (October 1999), 1027–1068. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00051-X](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00051-X)
- [3] Li-Fang Zhang, Ming-Ming Yu, Zhong-Hai Ni, Ai-Li Cui, and Hui-Zhong Kou. 2011. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a one-dimensional copper(II) polymer bridged by different double end-on azide bridges. *Journal of Molecular Structure* 1006, 1–3 (December 2011), 629–634. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.10.017>
- [4] Magdy Shebl, Akila A. Saleh, Saied M. E. Khalil, Magdah Dawy, and Amira A. M. Ali. 2021. Synthesis, spectral, magnetic, DFT calculations, antimicrobial studies and phenoxazinone synthase biomimetic catalytic activity of new binary and ternary Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes of a tridentate ONO hydrazone ligand. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 51, 2 (February 2021), 195–209. DOI: <https://doi.org/10.1080/24701556.2020.1770794>
- [5] Rodrigo A. de Souza, Alessandra Stevanato, Oswaldo Treu-Filho, Adelino V.G. Netto, Antonio E. Mauro, Eduardo E. Castellano, Iracilda Z. Carlos, Fernando R. Pavan, and Clarice Q.F. Leite. 2010. Antimycobacterial and antitumor activities of Palladium(II) complexes containing isonicotinamide (isn): X-ray structure of trans-[Pd(N3)2(isn)2]. *European Journal of Medicinal Chemistry* 45, 11 (November 2010), 4863–4868. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2010.07.057>

[6] G. Li, D. Zhu, X. Wang, Z. Su, M. R. Bryce, Dinuclear metal complexes: multifunctional properties and applications. Chem. Soc. Rev. 49 (2020) 765–838. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8cs00660a>

[7] D. J. Durand, N. Fey, Computational Ligand Descriptors for Catalyst Design. Chem. Rev. 119 (2019) 6561–6594. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00588>

[8] D. Zhang, D. G. Truhlar, Spin Splitting Energy of Transition Metals: A New, More Affordable Wave Function Benchmark Method and Its Use to Test Density Functional Theory. J. Chem. Theory Comput. 16 (2020) 4416–4428. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00518>

[9] K.A. Moltved, K.P. Kepp, Chemical Bond Energies of 3d Transition Metals Studied by Density Functional Theory. J. Chem. Theory Comput. 14 (2018) 3479–3492. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.8b00143>

[10] G. David, N. Guihéry, N. Ferré, What Are the Physical Contents of Hubbard and Heisenberg Hamiltonian Interactions Extracted from Broken Symmetry DFT Calculations in Magnetic Compounds? J. Chem. Theory Comput. 13 (2017) 6253–6265. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.7b00976>

## **Г. Објављени и саопштени радови који чине део дисертације**

Из резултата ове дисертације су проистекла три рада у међународним научним часописима са SCI листе (један рад категорије M21, један рад категорије M22 и један рад категорије M23).

### *M21 – Радови објављени у врхунским међународним часописима*

1. **Tanja Keškić**, Božidar Čobeljić, Maja Gruden, Katarina Anđelković, Andrej Pevec, Iztok Turel, Dušanka Radanović, Matija Zlatar, “What Is the Nature of Interactions of  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{ClO}_4^-$  to Cu(II) Complexes with Girard’s T Hydrazine? When Can Binuclear Complexes Be Formed?” - Crystal Growth & Design, 19, 8, (2019) 4810-4821. DOI: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.9b00760>

### *M22 – Радови објављени у истакнутим међународним часописима*

1. **Tanja Keškić**, Zvonko Jagličić, Andrej Pevec, Božidar Čobeljić, Dušanka Radanović, Maja Gruden, Iztok Turel, Katarina Anđelković, Ilija Brčeski, Matija Zlatar, Synthesis, Synthesis, X-ray structures and magnetic properties of Ni(II) complexes of heteroaromatic hydrazine, Polyhedron, Volume 191, 15 November (2020), 114802. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114802>

### *M23 – Радови објављени у међународним часописима*

1. **Tanja Keškić**, Dušanka Radanović, Andrej Pevec, Iztok Turel, Maja Gruden, Katarina Anđelković, Dragana Mitić, Matija Zlatar, Božidar Čobeljić, Synthesis, X-ray structure and DFT calculation of magnetic properties of binuclear Ni(II) complex with tridentate hydrazone-based ligand, J. Serb. Chem. Soc. 85 (2020) 1–13. DOI: <https://doi.org/10.2298/JSC200625038K>

Поред наведених публикација и саопштења који су проистекли из ове дисертације, кандидаткиња је коаутор на још четири рада (категирије M21, M22, M23 и M51), 6 саопштења (2 из категорије M33 и 4 из категорије M34).

#### **Д. Провера оригиналности докторске дисертације**

Оригиналност ове докторске дисертације проверена је 25.7.2023. на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018.). Помоћу програма *iThenticate* је утврђено да количина подударача текста износи 16%. Овај степен подударности је последица цитата, личних имена/звања, библиографских података у коришћеној литератури, тзв. општих места и података, као и претходно публикованих резултата истраживања кандидата који су проистекли из ове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8 Правилника, Комисија сматра да извештај о провери оригиналности докторске дисертације кандидаткиње Тање М. Кешкић указује на оригиналност докторске дисертације, те да су у потпуности испоштована академска правила цитирања.

#### **Ђ. Закључак**

На основу приказаних резултата, Комисија је закључила да је у поднетој докторској дисертацији под називом „**Структура, природа везе и магнетне особине бинуклеарних комплекса Cu(II) и Ni(II) са хидразонским лигандима**”, кандидаткиња Тања М. Кешкић дипломирани хемичар, мастер инжињер технологије, успешно одговорила на задате циљеве у оквиру којих је синтетисала и потпуно окарактерисала шест нових комплексних једињења са хидразонским лигандима применом елементалне анализе, ИС и NMR спектроскопије и рендгенске структурне анализе. Такође, коришћењем квантномеханичких прорачуна (теорија функционала густине - DFT) заједно са експерименталним подацима дато је објашњење природе хемијске везе и стабилности комплекса, као и порекло магнетних особина и магнетна својстава добијених једињења.

Постигнути резултати, у оквиру поднете докторске дисертације, објављени су у три научна рада, на којима је кандидаткиња први аутор, један рад у врхунском међународном часописима категорије M21, један у истакнутом међународном часопису категорије M22 и један у међународном часопису категорије M23.

Комисија сматра да постигнути резултати поднети у приложеној докторској дисертацији представљају значајан допринос у области истраживања комплексних једињења и њихове потенцијалне примене. На основу свега наведеног, а у складу са Законом о високом образовању, Статутом Универзитета у Београду – Хемијског факултета, Комисија сматра да су испуњени сви услови за одбрану докторске дисертације и са задовољством предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду - Хемијског факултета да поднету докторску дисертацију Тања М. Кешкић, под насловом „**Структура, природа везе и магнетне особине бинуклеарних комплекса Cu(II) и Ni(II) са хидразонским лигандима**”, прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

Београду, 31.07.2023.

#### КОМИСИЈА:

---

1. Др Божидар Чобелић, ванредни професор  
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

---

2. др Маја Груден Павловић, редовни професор,  
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

---

3. др Душанка Радановић, научни саветник  
Универзитет у Београду - Институт за хемију, технологију и металургију  
Институт од националног значаја за Републику Србију