


ПРИМЉЕНО: 01.07.2014.			
Орг. јед.	Број	ПРИЛОГ	ВРЕДНОСТ
03	680/1	-	-

Иштван М. Станојевић


НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКОГ ФАКУЛТЕТА
У КРАГУЈЕВЦУ И СТРУЧНОМ ВЕЋУ ЗА ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКЕ
НАУКЕ УНИВЕРЗИТЕТА У КРАГУЈЕВЦУ

Предмет: Извештај комисије за оцену и одбрану докторске
дисертације **Иване М. Станојевић**

На седници Наставно-научног већа Природно-математичког факултета у Крагујевцу, одржаној 28. 05. 2014. године (Одлука број: 520/V-3), одређени смо у комисију за подношење извештаја о урађеној докторској дисертацији под насловом:

**„Синтеза и карактеризација неких метал(II) и метал(III) комплекса са
диаминополикарбоксилатним лигандима“**

кандидаткиње **Иване М. Станојевић**.

Ивана М. Станојевић је поднела рукопис своје докторске дисертације Наставно-научном већу Природно-математичког факултета на оцену. Пошто смо прегледали рукопис и дали одређене сугестије, које је **Ивана М. Станојевић** прихватила и кориговала у тексту дисертације, подносимо Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Крагујевцу следећи

ИЗВЕШТАЈ

1. Значај и допринос докторске дисертације

Диаминополикарбоксилатни лиганди, који у односу на edta лиганд (edta је етилендиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат) имају продужен диамински или карбоксилатни низ, су веома погодни за комплексирање различитих јона метала.

У односу на edta, лиганд 1,3-pdta (1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетат), садржи продужен диамински низ за једну -CH₂- групу и при координовању за јон метала, у зависности од његовог јонског радијуса и наелектрисања (јонски радијус за M²⁺ = 0,83 - 1,14 Å, за M³⁺ = 0,68 - 0,80 Å), може да гради комплексе који показују

структурну разноврсност. Ранија истраживања су показала да 1,3-pdta лиганд има могућност грађења веома стабилних комплекса са великим бројем јона метала ($M = \text{Fe(III)}, \text{Co(III)}, \text{Cr(III)}, \text{Rh(III)}, \text{V(III)}, \text{Ga(III)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}, \text{Mg(II)}, \text{Ca(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}$ и Mn(II)).

Последњих неколико деценија предмет интензивних изучавања координационих хемичара су лиганди 1,3-pdta-типа, који у односу на 1,3-pdta лиганд имају структурне промене у карбоксилатном низу. Ове структурне промене се огледају у томе да је једна или више карбоксилатних група 1,3-pdta лиганда продужена за по једну $-\text{CH}_2-$ групу, при чему овако добијени лиганди могу да граде мешовите петочлане (глицинато) и шесточлане (β -аланинато) хелатне прстенове, на пример: 1,3-пропандиамин- N,N,N' -триацетат- N' -моно-3-пропионат, 1,3-pd3ap; 1,3-пропандиамин- N,N' -диацетат- N,N' -ди-3-пропионат, 1,3-pddadp; 1,3-пропандиамин- N -моноацетат- N,N,N' -три-3-пропионат, 1,3-pda3p). Због различите оријентације петочланих и шесточланих карбоксилатних прстенова око октаедра ови лиганди могу да граде већи број геометријских изомера. Изучавања у области координационе хемије лиганата 1,3-pdta-типа су дала одговоре на многа питања која се односе на то како електронска конфигурација и величина јона метала, затим структура лиганда, односно број петочланих и шесточланих карбоксилатних прстенова у хелатном систему, утичу на стабилност комплекса, дистрибуцију геометријских изомера, напон хелатног система и спектроскопске карактеристике комплекса метала. Претходно поменута изучавања се односе на лиганде 1,3-pdta-типа са структурним променама у карбоксилатном низу, док су резултати испитивања лиганата овог типа са структурним променама у 1,3-пропандиаминском низу веома оскудни. Имајући у виду ову чињеницу, у оквиру ове докторске дисертације су синтетисани и структурно окарактерисани комплекси метала са хексадентатним (1,3-пентандиамин- N,N,N',N' -тетраацетат, 1,3-pndta) и пентадентатним (1,3-пентандиамин- N,N,N' -триацетат, 1,3-pnd3a) лигандима који у односу на структурно аналогне 1,3-pdta и 1,3-pd3a (1,3-пропандиамин- N,N,N' -триацетат) лиганде имају етил-супституент на α -угљениковом атому 1,3-пропандиаминског низа. За очекивати је да ће овај супституент имати значајан утицај на грађење комплекса метала, дистрибуцију геометријских изомера, паковање комплексног ањона и катјона у кристалној решетки, различит напон и конформацију хелатних прстенова, различите дужине веза и различите величине углова веза у испитиваним комплексним системима. Изоловани $M(\text{II})$ и $M(\text{III})$ комплекси са

претходно поменути лигандима су окарактерисани применом спектроскопских и рендгеноструктурних метода.

Постигнути научни резултати у оквиру ове докторске дисертације, који се односе на синтезу и структурну карактеризацију комплекса Sr(II), Cu(II), Ni(II) и Cr(III) са лигандима 1,3-pdta- и 1,3-pd3a-типа, биће од изузетног значаја за структурну координациону хемију.

2. Оцена оригиналности научног рада

Резултати постигнути у оквиру ове докторске дисертације представљају оригиналан допринос изучавању координационе хемије комплекса метала са диаминополикарбоксилатним лигандима. За карактеризацију комплекса употребљене су NMR, IR и електронске апсорпционе спектроскопске методе, док су кристалне структуре комплекса одређене методом дифракције рендгенских зрака са кристала. Оригиналност и научна вредност резултата који су приказани у овој докторској дисертацији се огледа у следећим чињеницама:

1) Применом рендгенске структурне анализе одређена је структура $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_2\text{O}\}_n$ комплекса. Нађено је да се у координационој сфери сваког Sr(II) јона, поред четири молекула воде, налазе један атом азота и четири атома кисеоника карбоксилних група које потичу из 1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато лиганда (1,3-pdta). У $\{[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\text{H}_2\text{O}\}_n$ комплексу, два Sr(II) јона су међусобно повезани преко диаминског ланца 1,3-pdta лиганда. Такође, на основу резултата дифракције рендгенских зрака са прахова и резултата IR спектроскопије за различите M(II)-1,3-pdta комплексе, утврђен је начин координације 1,3-pdta лиганда у зависности од величине централних јона метала, као и тип комплекса који при томе настаје.

2) Синтетизовани су и спектроскопски (UV-Vis и IR спектри) окарактерисани комплекси никла(II) и бакра(II) са хексадентатним (\pm)-1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (1,3-pndta) и пентадентатним (\pm)-1,3-пентандиамин-*N,N,N'*-триацетато (1,3-pnd3a) лигандима. Ови лиганди су структурно слични са раније описаним хексадентатним 1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (1,3-pdta) и пентадентатним 1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетато (1,3-pd3a) лигандима. Резултати рендгенске структурне анализе добијени за 1,3-pndta-Ni(II) комплекс указују да присуство етил-супституента на α -угљениковом атому 1,3-пентандиаминског прстена доприноси стварању новог хиралног центра, што има за последицу грађење изомера ($\Delta\Delta$ (R) и

$\Delta\Delta$ (S)) који се разликују у конфигурацији овог центра (R или S). Утврђено је да δ увијена форма леђног диаминског прстена условљава Δ конфигурацију, док је у случају λ увијене форме овог прстена потврђена Δ конфигурација 1,3-pndta-Ni(II) комплекса. Поређењем испитиваног 1,3-pndta-Ni(II) комплекса са структурно аналогним 1,3-pdta-Ni(II) комплексом нађено је да присуство етил-супституента у 1,3-pndta-Ni(II) комплексу утиче на дужину Ni-N и Ni-O веза, као и на ефикасност паковања, нарушавајући C_2 молекулску симетрију присутну у 1,3-pdta-Ni(II) комплексу. Електронски апсорпциони и инфра-црвени спектри хексадентатних (Mg[Ni(1,3-pndta)]·10H₂O и Mg[Cu(1,3-pndta)]·7H₂O) и пентадентатних (Mg[Ni₂(1,3-pnd3a)₂]·8H₂O и Mg[Cu₂(1,3-pnd3a)₂]·7H₂O) комплекса су поређени са одговарајућим спектрима аналогних Mg[Ni(1,3-pdta)]·8H₂O и Mg[Cu(1,3-pdta)]·8H₂O, и Mg[Cu₂(1,3-pd3a)₂]·7H₂O комплекса познатих кристалних структура.

3) Синтетизована су три хром(III) комплекса са хексадентатно координованим (\pm)-1,3-пентандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (1,3-pndta) лигандом и Na⁺, K⁺ и Ca²⁺ јонима као контра-катјонима. Комплекси су окарактерисани применом рендгенске структурне анализе и спектроскопских метода (¹H NMR, IR и UV-Vis). Испитивани су утицаји контра-катјона и супституисаног диаминског прстена на степен хидратације и паковање комплекса у кристалу. Нађено је да различити начини мостног везивања карбоксилних група за Cr(III) и K⁺, Na⁺ и Ca²⁺ јоне утичу на формирање 3D, 2D и 1D полимерних структура у испитиваним 1,3-pndta-Cr(III) комплексима. Електронски апсорпциони и ¹H NMR спектри 1,3-pndta-Cr(III) комплекса су поређени са одговарајућим спектрима 1,3-pdta-Cr(III) комплекса познатих кристалних структура.

Оригиналност и актуелност резултата из ове докторске дисертације верификована је објављивањем **три научна рада** у међународним часописима (један из категорије **M21** и два из категорије **M22**), као и два саопштења на научним конференцијама у земљи (категорија **M64**).

Из свега наведеног може се закључити да је поднета докторска дисертација резултат оригиналног научног рада кандидаткиње у области неорганске хемије.

3. Преглед остварених резултата кандидата у области неорганске хемије

Ивана М. Станојевић је до сада постигла значајне резултате у научно-истраживачком раду. Постигнути резултати су штампани у облику **три научна рада**

(један из категорије **M21** и два из категорије **M22**) и два саопштења на научним конференцијама у земљи (категирија **M64**).

3.1. Научни радови објављени у међународним научним часописима

3.1.1. U. Rychlewska, B. Warzajtis, D. D. Radanović, N. S. Drašković, I. M. Stanojević, M. I. Djuran

Structural diversification of coordination mode of divalent metals with 1,3-propanediaminetetraacetate (1,3-pdta): the missing crystal structure of the s-block metal complex $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Polyhedron, **30** (2011) 983-989.

M21

ISSN: 0277-5387

DOI:10.1016/j.poly.2010.12.045

I.F. = 2,207 (2009)

3.1.2. N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, I. M. Stanojević, M. I. Djuran

Synthesis and spectral characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with the hexadentate (\pm)-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand and its pentadentate derivative. Stereospecific formation and crystal structure of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Polyhedron, **43** (2012) 185-193.

M22

ISSN: 0277-5387

DOI:10.1016/j.poly.2012.06.013

I.F. = 2,057 (2011)

3.1.3. B. Warzajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, N. S. Radulović, M. I. Djuran

Carboxylato-bridged polymeric complexes of chromium(III) with the hexadentate (\pm)-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand carrying different counter ions. Stereospecific formation and crystal structures of $\text{Na}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ca}[\text{Cr}(1,3\text{-pndta})]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Polyhedron, **67** (2014) 270-278.

M22

ISSN: 0277-5387

DOI: 10.1016/j.poly.2013.09.009

I.F. = 1,813 (2012)

3.2. Саопштења на националним научним конференцијама

3.2.1. D. M. Gurešić, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, M. I. Djuran

Syntheses and characterisation of copper(II) complexes with 1,3-pentanediaminetetraacetate ligand

48th Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad, Serbia, April 17-18, 2010, NH-01.

M64

- 3.2.2. I. M. Stanojević, N. S. Drašković, U. Rychlewska, D. D. Radanović, M. I. Djuran**
Syntheses and characterisation of nickel (II) complexes with
1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand
49th Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, Serbia, May 13-14, 2011,
NH-10. M64

4. Оцена испуњености обима и квалитета у односу на пријављену тему

Комисија је закључила да су сви задаци који су предвиђени приликом пријаве теме за израду докторске дисертације под насловом “Синтеза и карактеризација неких метал(II) и метал(III) комплекса са диаминополикарбоксилатним лигандима“, по обиму и квалитету добијених научних резултата, у потпуности остварени, као и да резултати приказани у овој дисертацији представљају оригинални научни допринос.

5. Научни резултати поднете докторске дисертације

Научни резултати из ове докторске дисертације публиковани су у оквиру 3 (три) научна рада (један из категорије **M21** и два из категорије **M22**) и два саопштења на научним конференцијама у земљи (категиорија **M64**):

5.1. Научни радови објављени у међународним научним часописима

- 5.1.1. U. Rychlewska, B. Warzajtis, D. D. Radanović, N. S. Drašković, I. M. Stanojević, M. I. Djuran**
Structural diversification of coordination mode of divalent metals with 1,3-propanediaminetetraacetate (1,3-pdta): the missing crystal structure of the s-block metal complex $[\text{Sr}_2(1,3\text{-pdta})(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Polyhedron, **30** (2011) 983-989. **M21**
ISSN: 0277-5387
DOI:10.1016/j.poly.2010.12.045
I.F. = 2,207 (2009)
- 5.1.2. N. S. Drašković, D. D. Radanović, U. Rychlewska, B. Warzajtis, I. M. Stanojević, M. I. Djuran**
Synthesis and spectral characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with the hexadentate (\pm)-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand and its pentadentate derivative. Stereospecific formation and crystal structure of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,3\text{-pndta})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Polyhedron, **43** (2012) 185-193. **M22**
ISSN: 0277-5387
DOI:10.1016/j.poly.2012.06.013
I.F. = 2,057 (2011)

5.1.3. B. Waržajtis, U. Rychlewska, D. D. Radanović, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, N. S. Radulović, M. I. Djuran

Carboxylato-bridged polymeric complexes of chromium(III) with the hexadentate (\pm)-1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand carrying different counter ions. Stereospecific formation and crystal structures of Na[Cr(1,3-pndta)]·H₂O, K[Cr(1,3-pndta)]·H₂O and Ca[Cr(1,3-pndta)]₂·4H₂O

Polyhedron, **67** (2014) 270-278.

M22

ISSN: 0277-5387

DOI: 10.1016/j.poly.2013.09.009

I.F. = 1,813 (2012)

5.2. Саопштења на националним научним конференцијама

5.2.1. D. M. Gurešić, I. M. Stanojević, N. S. Drašković, M. I. Djuran

Syntheses and characterisation of copper(II) complexes with 1,3-pentanediaminetetraacetate ligand

48th Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad, Serbia, April 17-18, 2010, NH-01.

M64

5.2.2. I. M. Stanojević, N. S. Drašković, U. Rychlewska, D. D. Radanović, M. I. Djuran

Syntheses and characterisation of nickel (II) complexes with 1,3-pentanediamine-*N,N,N',N'*-tetraacetate ligand

49th Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, Serbia, May 13-14, 2011, NH-10.

M64

6. Примењивост резултата у теорији и пракси

Ова докторска дисертација има значајан допринос у области синтезе нових комплекса Sr(II), Cu(II), Ni(II) и Cr(III) са структурно модификованим хексадентатним и пентадентатним лигандима у односу на раније испитиване структурно аналогне 1,3-пропандиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато и 1,3-пропандиамин-*N,N,N'*-триацетато лиганде. Са теоријског аспекта ови резултати су од значаја за структурну координациону хемију, са посебним акцентом на структурну карактеризацију комплекса прелазних метала са диаминополикарбоксилатним лигандима. У пракси етилендиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (edta) лиганд се већ дужи временски период примењује у аналитичкој хемији за квантитативна одређивања јона метала при различитим експерименталним условима. У овом раду синтетизовани су нови диаминополикарбоксилатни лиганди који, у односу на edta лиганд, садрже продужен диамински низ и као такви имају могућност да граде стабилне комплексе са јонима метала већег јонског пречника, па се зато може очекивати и њихова примена у аналитичкој хемији за квантитативна одређивања различитих јона метала.

7. Примењивост и корисност резултата у теорији и пракси

Постигнути резултати у оквиру ове докторске дисертације имају значајан научни допринос у синтези и карактеризацији нових метал(II) и метал(III) комплекса са различитим хелатним лигандима који имају N_2O_3 и N_2O_4 хромофору лигандног поља. Поред тога, са теоријског аспекта ови резултати су од значаја за структурну координациону хемију, са посебним акцентом на структурну карактеризацију комплекса прелазних метала са хелатним лигандима диаминополикарбоксилатног типа. У пракси неки хелатни лиганди, на пример етилендиамин-*N,N,N',N'*-тетраацетато (edta) лиганд, се већ дужи временски период примењују у аналитичкој хемији за квантитативна одређивања јона метала у различитим срединама. У овом раду синтетизовани су нови диаминополикарбоксилатни лиганди, који у односу на edta лиганд, садрже продужен диамински низ и као такви имају могућност да граде стабилне комплексе са јонима метала већег јонског полупречника, па се зато може очекивати и њихова примена у аналитичкој хемији за квантитативна одређивања различитих јона метала. Поред тога, постоји значајна примена хелатних лиганата у медицинској пракси за комплексирање есенцијалних јона метала у циљу регулисања њиховог метаболичког процеса. Имајући у виду ову чињеницу може се претпоставити да ће лиганди описани у овом раду имати у будућности и примену у ове сврхе.

8. Начин презентирања резултата научној јавности

Резултати из ове докторске дисертације су објављени у облику **три научна рада** у међународним часописима (један из категорије **M21** и два из категорије **M22**), као и два саопштења на научним конференцијама у земљи (категирија **M64**).

Докторска дисертација је написана на 106 страна и садржи 29 слика, 26 табела и 103 литературних података. Дисертација је подељена на **Општи део** (1-31), **Предмет истраживања** (32-34), **Експериментални део** (35-49), **Резултате и дискусију** (50-96), **Закључак** (97-98) и **Литературу** (99-105). Поред тога, дисертација садржи Извод на српском и енглеском језику, списак радова и саопштења, биографију кандидаткиње и прилог у облику радова у којима су штампани резултати докторске дисертације.

Такође, резултати ће бити презентовани и на јавној одбрани докторске дисертације, након прихватања овог извештаја од стране Наставно-научног већа Природно-математичког факултета и Стручног већа за природно-математичке науке Универзитета у Крагујевцу.

З А К Љ У Ч А К

Поднети рукопис докторске дисертације **Иване М. Станојевић** под насловом:


**„Синтеза и карактеризација неких метал(II) и метал(III) комплекса са
диаминополикарбоксилатним лигандима“**


представља оригинални научни допринос изучавању у области неорганске хемије. Научни резултати приказани у овој докторској дисертацији се односе на структурну карактеризацију нових метал(II) и метал(III) комплекса са различитим полидентатним лигандима који садрже N_2O_3 и N_2O_4 донорске атоме. Добијени резултати су објављени у оквиру **три научна рада** у међународним часописима (један из категорије **M21** и два из категорије **M22**), као и два саопштења на научним конференцијама (категорија **M64**).


Из свега наведеног може се закључити да је докторска дисертација **Иване М. Станојевић** резултат оригиналног научног рада у области неорганске хемије, чиме су испуњени сви услови за прихватање наведене докторске дисертације и одобравање њене јавне одбране. Имајући у виду претходно наведене чињенице, предлажемо Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Крагујевцу и Стручном већу за природно-математичке науке Универзитета у Крагујевцу да **Ивани М. Станојевић** одобри јавну одбрану *докторске дисертације* под наведеним насловом.

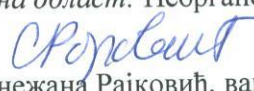
У Крагујевцу,
20. 06. 2014. године

К о м и с и ј а


Др Милош И. Ђуран, редовни професор
- **Ментор докторске дисертације** -
Природно-математички факултет, Крагујевац
Научна област: Неорганска хемија


Др Живадин Д. Бугарчић, редовни професор
Природно-математички факултет, Крагујевац
Научна област: Неорганска хемија


Др Душанка Д. Радановић, научни саветник
Институт за хемију, технологију и
металургију Универзитета у Београду
Научна област: Неорганска хемија


Др Снежана Рајковић, ванредни професор
Природно-математички факултет, Крагујевац
Научна област: Неорганска хемија