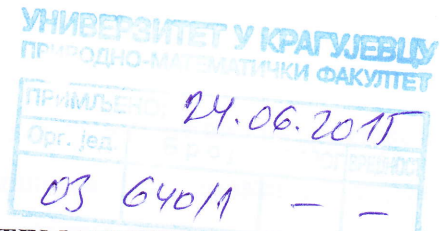


Извештај сајласан:
Ђуковић



**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 **Игора Ђуровића**

На седници Наставно-научног већа Природно-математичког факултета у Крагујевцу, одржаној 17.06.2015. године (број одлуке 560/IX-1), одређени смо у комисију за подношење извештаја о урађеној докторској дисертацији под насловом:

„Испитивање Колбе-Шмитове реакције нафтоксида алкалних метала“
кандидата **Игора Ђуровића**.

Игор Ђуровић је поднео рукопис своје докторске дисертације Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Крагујевцу на оцену. Ми смо прегледали рукопис, дали своје сугестије након чега је Игор Ђуровић унео све потребне корекције и на основу тога подносимо Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Крагујевцу следећи

ИЗВЕШТАЈ

1. Значај и допринос докторске дисертације

Колбе-Шмитова реакција је реакција карбоксилације феноксида или нафтоксида алкалних или земноалкалних метала при чему настају ароматичне хидрокси киселине. Ове киселине имају важну улогу у синтези бројних производа који се користе у фармацеутској и текстилној индустрији, као и у производњи полиестара, течних кристала и боја.

Механизам Колбе-Шмитове реакције био је тема бројних експерименталних и теоријских истраживања. Идеја о стварању интермедијерног комплекса ($MOPh-CO_2$, M =алкални метал) потиче још с краја IX века. Доказ о формирању слабог хелатног комплекса између натријум-феноксида и угљен-диоксида добијен је помоћу IR апсорпционих спектра. Присуство интермедијерног $NaOPh-CO_2$ комплекса доказао је Kunert помоћу FT-IR спектра и DTA анализе. Achenie, Stanescu и Марковићи су предложили механизам који започиње формирањем $MOPh-CO_2$ комплекса, и наставља се

электрофилним нападом CO_2 групе на бензенов прстен у орто и пара положају. Показано је да је интрамолекулска конверзија MOPh-CO_2 комплекса, где долази до изражаја величина јона алкалног метала, најодговорнија за дистрибуцију производа у Колбе-Шмитовој реакцији. На другој страни, постоје и другачија мишљења о механизму Колбе-Шмитове реакције. Вредни пажње су резултати Kosugi-ја који сматра да се одвија директна карбоксилација феноксида помоћу угљен-диоксида, и да је ова реакција конкуритивна са формирањем KOPh-CO_2 (или NaOPh-CO_2) комплекса. На основу ^{13}C NMR спектра и MOPh-CO_2 израчунавања предложен је карбонатни комплекс (PhOK-CO_2) као интермедијер у Колбе-Шмитовој реакцији.

Натријум 2-нафтоксид (NaONaph) је интересантан реактант у Колбе-Шмитовој реакцији због конкуритивности положаја 1, 3 и 6. Принос реакције и дистрибуција производа веома су зависни од експерименталних услова. Новија експериментална истраживања реакције карбоксилације нафтоксида различитих алкалних и земноалкалних метала су показала да калијум и натријум 2-нафтоксид граде у малом приносу 2-хидрокси-1-нафтоеву киселину на собној температури, док су 3- и 6-хидрокси-2-нафтоеве киселине добијене на температурама преко $200\text{ }^\circ\text{C}$. Главни производ реакције је 3-хидрокси-2-нафтоева киселина. Иако се 6-хидрокси-2-нафтоева киселина добија у малом приносу, она је веома важан производ Колбе-Шмитове реакције јер при кополимеризацији са 4-хидроксибензоевом киселином гради пластичну масу високог квалитета. Принос 6-хидрокси-2-нафтоеве киселине повећава се са порастом јонског радијуса алкалног метала чији нафтоксид је реактант у реакцији карбоксилације.

Зачудо, механизам образовања хидрокси-нафтоевих киселина до сада није испитиван теоријским методама. Зато је циљ ове дисертације да се испита механизам карбоксилације нафтоксида алкалних метала помоћу угљен-диоксида.

2. Оцена оригиналности научног рада

У оквиру ове докторске дисертације испитан је механизам карбоксилације нафтоксида алкалних метала помоћу угљен-диоксида у положајима 1, 3 и 6, при чему је акценат стављен на натријум 2-нафтоксид. Прорачуни су изведени за гасовиту фазу помоћу различитих функционала густине (B3LYP, M06-2X, и B3LYP-D2) и базисних скупова (LANL2DZ, 6-311+G(d, p) и Def2-TZVPD).

Истраживања реакционог механизма карбоксилације нафтоксида алкалних метала у положајима 1, 3 и 6 помоћу методе B3LYP потврдила су да реакција тече преко интермедијерног MONaph-CO_2 комплекса (B). У случају NaONaph угљеник из CO_2 врши

електрофилни напад на нафталенски прстен у положају 1, што води до образовања натријум-2-хидрокси-1-нафтоата (E1). Прелазна стања за електрофилне нападе у положајима 3 и 6 нису пронађена. Образовање натријум-3-хидрокси-2-нафтоата (E3) објашњено је 1,3-премештањем CO_2Na групе, а настајање натријум-6-хидрокси-2-нафтоата (E6) започиње електрофилним нападом на прстен у положају 8, што је праћено низом узастопних премештања. Код RbONaph и CsONaphO прелазна стања за 1,3-премештање нису пронађена.

Истраживање Колбе-Шмитове реакције NaONaph изведено помоћу методе M06-2X показало је да NaONaph и CO_2 могу да награде два NaONaph-CO_2 комплекса: B i C, при чему се C даље трансформише до реакционих производа преко три реакциона пута: 1, 3 i 6, а B се на повишеној температури распада. Сва три реакциона пута одвијају се преко два прелазна стања и једног интермедијера. Реакциони пут 6 је и кинетички и термодинамички неповољан. Пuteви 1 и 3 су компетитивни, при чему пут 3 захтева вишу енергију активације али води до стабилнијег производа. Добијени резултати су у одличној сагласности са експериментима Rahim-a i Kosugi-ја.

Оригиналност резултата ове докторске дисертације верификована је објављивањем четири научна рада у водећим међународним часописима (два рада из категорије M22 и два рада из категорије M23) и три саопштења на међународним научним конференцијама. Из свега наведеног комисија је закључила да је докторска дисертација резултат оригиналног научног рада кандидата у области физичке органске хемије.

3. Преглед остварених резултата кандидата у области физичке органске хемије

Игор Ђуровић је до сада постигао значајне резултате у научно-истраживачком раду, што је верификовано објављивањем пет научних радова и учешћем на три научна скупа.

3.1. Списак публикованих научних радова:

3.1.1. Zoran Marković, Svetlana Marković, **Igor Đurović**: *Kolbe-Schmitt Reaction of Sodium 2-Naphthoxide* Monatsh. Chem. **139** (2008) 329–335.

DOI: 10.1007/s00706-007-0771-6

ISSN: 0026-9247

IF= 1.426, **M22**

3.1.2. Svetlana Marković, **Igor Đurović**, Zoran Marković: *Formation of Sodium 6-Hydroxy-2-Naphthoate in the Kolbe-Schmitt Reaction* Monatsh. Chem. **139** (2008) 1169–1174.

DOI: 10.1007/s00706-008-0911-7

ISSN: 0026-9247

IF= 1.426, **M22**

- 3.1.3. Svetlana Marković, Ana Despotović, Dejan Jovanović, **Igor Đurović**: *Enthalpy of Formation of Acyclic Saturated Ketones* Russ. J. Phys. Chem. A **83(9)** (2009) 1430–1435.

DOI: 10.1134/S0036024409090027

ISSN: 0036-0244

IF=0.477, **M23**

- 3.1.4. **Igor Đurović**, Svetlana Marković, Zoran Marković: *Carboxylation of sodium 2-naphthoxide. Reinvestigation of the mechanism by means of a hybrid meta density functional theory method* Hem. Ind. (2015) published online.

DOI:10.2298/HEMIND140625066D

ISSN 0367-598X

IF=0.562, **M23**

- 3.1.5. Svetlana Marković, **Igor Đurović**, Zoran Marković: *Revisiting the Kolbe–Schmitt reaction of sodium 2-naphthoxide* Theor. Chem. Acc. **134** (2015) 45–53.

DOI: 10.1007/s00214-015-1648-0

ISSN: 1432-881X

IF=2.143, **M23**

3.2. Списак саопштења:

- 3.2.1. Svetlana Marković, Ana Despotović, Dejan Jovanović, **Igor Đurović** (poster): *Dependence of enthalpy of formation of acyclic saturated ketones on molecular structure* 9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, September 24-26 (2008) A-1-P, Proceedings 33–35. **M33**

- 3.2.2. Svetlana Marković, **Igor Đurović**, Zoran Marković: *Carboxylation reaction of sodium 2-naphthoxide* 9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, September 24-26 (2008) C-16-P, Proceedings 181–183. **M33**

- 3.2.3. Svetlana Marković, **Igor Đurović**, Zoran Marković: *Carboxylation of sodium 2-naphthoxide. Reinvestigation of the mechanism by means of a meta-hybrid functional* 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, September 22-26 (2014) B-03-O, Proceedings 120–123. **M33**

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

Комисија је закључила да је докторска дисертација под називом „Испитивање Колбе-Шмитове реакције нафтоксида алкалних метала, по обиму и квалитету добијених и публикованих научних резултата, у потпуности испунила постављени циљ, и да резултати приказани у њој представљају оригинални научни допринос.

5. Научни резултати поднете докторске дисертације

Научни резултати поднете докторске дисертације публиковани су у облику 4 (четири) научна рада:

- 5.1. Zoran Marković, Svetlana Marković, **Igor Đurović**: *Kolbe-Schmitt Reaction of Sodium 2-Naphthoxide* Monatsh. Chem. **139** (2008) 329–335.
DOI: 10.1007/s00706-007-0771-6, ISSN: 0026-9247
IF= 1.426, **M22**
- 5.2. Svetlana Marković, **Igor Đurović**, Zoran Marković: *Formation of Sodium 6-Hydroxy-2-Naphthoate in the Kolbe-Schmitt Reaction* Monatsh. Chem. **139** (2008) 1169–1174.
DOI: 10.1007/s00706-008-0911-7, ISSN: 0026-9247
IF= 1.426, **M22**
- 5.3. **Igor Đurović**, Svetlana Marković, Zoran Marković: *Carboxylation of sodium 2-naphthoxide. Reinvestigation of the mechanism by means of a hybrid meta density functional theory method* Hem. Ind. (2015) published online.
DOI:10.2298/HEMIND140625066D, ISSN 0367-598X
IF=0.562, **M23**
- 5.4. Svetlana Marković, **Igor Đurović**, Zoran Marković: *Revisiting the Kolbe–Schmitt reaction of sodium 2-naphthoxide* Theor. Chem. Acc. **134** (2015) 45–53.
DOI: 10.1007/s00214-015-1648-0, ISSN: 1432-881X
IF=2.143, **M23**

6. Примењивост резултата у теорији и пракси

Резултати постигнути током израде ове докторске дисертације представљају оригинални научни рад кандидата. и могу се сматрати значајним доприносом у области физичке органске хемије. Имајући у виду преглед стања у подручју испитивања механизма органских реакција, сматрамо да резултати проистекли из ове докторске

дисертације дају значајан допринос физичкој органској хемији, јер доприносе разумевању сложеног механизма једне индустријски веома важне хемијске реакције. Неопходно је истаћи да пре ове докторске дисертације није постојао ниједан теоријски рад посвећен механизму карбоксиловања нафтоксида.

7. Примењивост и корисност резултата у теорији и пракси

У научној литератури на тему механизма карбоксилације нафтоксида алкалних метала, по први пут се јављају резултати које је постигао кандидат Игор Ђуровић, и који су саставни део ове докторске дисертације. Зато резултати ове докторске дисертације значајно доприносе познавању механизма Колбе-Шмитове реакције. Поступци добијања резултата су јасно описани, тако да се могу поновити у било којој лабораторији. У оквиру ове докторске дисертације главни акценат је стављен на натријум-нафтоксид, а развијена методологија омогућава подробније испитивање механизма карбоксилације нафтоксида других алкалних као и земноалкалних метала.

8. Начин презентовања резултата научној јавности

Научни доприноси ове докторске дисертације верификовани су публикавањем остварених научних резултата у облику 4 (четири) научна рада са SCI листе (два рада из категорије M22, и два рада из категорије M23).

Докторска дисертација написана је на 112 страна, садржи 53 слике, 23 табеле и 150 литературних података. Дисертација садржи следеће делове: **Општи део** (11-55), **Наши радови** (56-101), **Литература** (102-109) и **Прилог**. У **Општем делу** представљени су најзначајнији експериментални резултати везани за Колбе-Шмитову реакцију феноксида и нафтоксида различитих метала, као и постојећи теоријски резултати са литературним подацима. У **Нашим радовима** представљени су остварени резултати кандидата, њихово тумачење и закључци. Прилог се састоји од биографије кандидата, списка и првих страна радова у којима су публиковани резултати докторске дисертације. Поред тога, дисертација на почетку садржи **Извод** на српском и енглеском језику (**Summary**).

Такође, резултати дисертације биће приказани 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.

ЗАКЉУЧАК

Поднети рукопис докторске дисертације кандидата **Игора Ђуровића**, дипл. хемичара, под насловом:

„Испитивање Колбе-Шмитове реакције нафтоксида алкалних метала“

представља оригинални научни допринос истраживању у области физичке органске хемије. Кандидат је у свом досадашњем научно-истраживачком раду публиковао укупно пет научних радова у часописима са SCI листе. Радови који улазе у састав докторске дисертације (четири), објављени су у часописима ранга M22-M23 (и то два рада из категорије M22 и два рада из категорије M23) и имају збир импакт фактора 5,557. Такође, кандидат има 3 саопштења на међународним конференцијама.

На основу свега изложеног, сматрамо да су испуњени сви услови за прихватање наведене докторске дисертације као оригиналног научног рада кандидата у области физичке органске хемије и одобравање њене одбране. Стога предлажемо Наставно-научном већу Природно-математичког факултета и Стручном већу за природно-математичке науке Универзитета у Крагујевцу да кандидату **Игору Ђуровићу** одобри јавну одбрану *докторске дисертације* под наведеним насловом.

У Крагујевцу

23. 06. 2015.

КОМИСИЈА

1. C. Marković

Др Светлана Марковић, редовни професор (ментор)

Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу

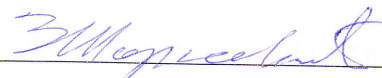
Ужа научна област: Физичка хемија

2. Ivan Gutman

Др Иван Гутман, професор емеритус

Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу

Ужа научна област: Физичка хемија

3. 

Др Зоран Марковић, редовни професор

Департман за хемијско-технолошке науке, Државни

Универзитет у Новом Пазару

Ужа научна област: Органска хемија