

**Наставно-научном већу
Хемијског факултета
Универзитета у Београду**

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета одржаној 13. новембра 2018. године одређени смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације Миме Ч. Романовић, мастер хемичара, под називом:

„Синтеза и карактеризација псеудохалогенидних комплекса Со(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) са кондензационим производом 2-хинолинкарбалдехида и Жираровог Т реагенса“

Пошто смо поднету дисертацију прегледали, подносимо Наставно-научном већу Хемијског факултета следећи:

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Миме Ч. Романовић, написана је на 108 страна А4 формата (проред 1,5) и садржи 51 слику (од тога 21 у Прилозима), 7 шема и 25 табела. Рад обухвата следећа поглавља: Увод (1 стране), Општи део (13 страна), Експериментални део (14 страна), Резултати и дискусија (47 страна), Закључак (2 стране), Литература (9 страна, 116 цитата) и Прилози (22 стране). Поред наведеног, дисертација садржи Извод на српском и енглеском језику (по две стране), Листу скраћеница (1 страна), Захвалницу (2 стране), Садржај (2 стране), Биографију и библиографију кандидата (по 1 страна).

У **Уводу** је описан предмет истраживања и истакнути су циљеви докторске дисертације, који се пре свега односе на карактеризацију добијених једињења.

У поглављу **Општи део** дат је преглед у литератури описаних кондензационих производа 2-хинолинкарбалдехида са различитим хидразидима као и њихових комплекса. Описани су начини координације ових лигандних система за јоне *d*-метала.

У поглављу **Експериментални део** су јасно и детаљно описане синтезе новог лиганда и комплекса (укупно седам). Подаци у вези са карактеризацијом синтетисаних једињења јасно су и прегледно написани. У наставку експерименталног дела написани су материјали и методе који су коришћени у овом раду.

У поглављу **Резултати и дискусија** детаљно су продискутовани добијени резултати истраживања. Карактеризација лиганда је урађена у чврстом стању (елементална анализа, ИС спектроскопија и тачка топљења) и раствору (^1H и ^{13}C NMR спектроскопија). Структуре комплекса Co(II) , Ni(II) , Zn(II) и Cd(II) у чврстом стању одређене су на основу резултата рендгенске структурне анализе, елементалне анализе и ИС спектроскопије. За карактеризацију дијамагнетичних комплекса у раствору кандидат је користио NMR методе (^1H , ^{13}C , COSY и HSQC). Детаљнији увид у магнете карактеристике мононуклеарног комплекса Co(II) и динуклеарног комплекса Ni(II) дала су магнетна мерења. За тумачење магнетних особина мононуклеарног комплекса Co(II) и динуклеарног комплекса Ni(II) употребљени су теоријски прорачуни (DFT). Теоријски прорачуни су такође коришћени за предвиђање геометрије комплекса $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$, као и за одређивање стабилности различитих изомера лиганда.

У **Закључку** кандидаткиња је сумирала добијене резултате до којих се дошло у току израде докторске дисертације.

У поглављу **Литература** (116 цитата) су обухваћене књиге и радови из области које дисертација садржи. У **Прилозима** су дате слике додатних резултата.

Б. Кратак приказ резултата

У оквиру ове докторске дисертације кандидаткиња је синтетисала и структурно окарактерисала лиганд (*E*)-*N,N,N*-триметил-2-оксо-2-(2-(хинолин-2-илметил)хидразинил)етан-1-амонијум-хлорид (**HLCI**). Лиганд је добијен

кондензационом реакцијом 2-хиолинкарбалдехида и Жираровог Т реагеса у молском односу 1 : 1. NMR спектри лиганда указали су на постојање више изомера. Како би се остварио бољи увид у стабилности могућих изомера употребљени су квантно-хемијски прорачуни оптимизације геометрије. Структурна карактеризација добијених једињења урађена је на основу резултата добијених рендгенском структурном анализом, елементалном анализом, ИС и NMR спектроскопијом. Са добијеним лигандом синтетисано је седам нових комплекса: два динуклеарна комплекса $[\text{Co}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**2**) и $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\mu\text{-}1,1\text{-N}_3)_2(\text{N}_3)_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**3**) и пет мононуклеарних $[\text{CoHL}(\text{N}_3)_3]$ (**1**), $[\text{ZnL}(\text{N}_3)_2]$ (**4**), $[\text{ZnL}(\text{NCO})_2]$ (**5**), $[\text{CdLCl}_2]\cdot\text{CH}_3\text{OH}$ (**6**) и $[\text{CdL}(\text{NCO})_2]$ (**7**). Комплекси **1**, **3**, **4**, **5**, **6** и **7** су окарактерисани елементалном анализом и спектроскопским методама (ИС спектроскопијом комплекси **1**, **3**, **4**, **5**, **6** и **7** и NMR спектроскопијом комплекси **4**, **5**, **6** и **7**). Структура комплекса добијених у форми монокристала (комплекси **1–6**) одређена је рендгенском структурном анализом. За комплексе **1–3** урађена су магнетна мерења. Боље разумевање магнетних својстава комплекса **2** и **3** дали су DFT прорачуни константе магнетног купловања (J). Израчунате J вредности су у сагласности са експериментално добијеним подацима и указују на феромагнетни тип интеракције између металних центара у динуклеарним комплексима.

Мононуклеарни комплекс Co(II) (**1**) добијен је као главни производ у реакцији лиганда (**HLCI**) са $\text{Co}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaN_3 у молском односу 1 : 1 : 4 у меши метанол/ацетонитрил (1 : 1 V/V). Као споредни производ добијен је динуклеарни комплекс Co(II) (**2**).

Октаедарски Co(II) комплекс (**1**) са три меридионална азидо лиганда је ниско-спински са магнетим моментом врло блиским вредности која потиче само од спина $S = 1/2$. Октаедарско окружење око сваког од два Co(II) центра у комплексу **2** се састоји од NNO координованог депротонованог хидразонског лиганда, једног монодентатно координованог азидо лиганда и два мосна азидо лиганда.

Динуклеарни комплекс Ni(II) (**3**) добијен је у реакцији кондензационог производа 2-хиолинкарбалдехида и Жираровог Т реагенса (**HLCI**) са $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и

NaN_3 у молском односу 1 : 1 : 4 у метанолу. На основу рендгенске структурне анализе утврђено је да се сваки Ni(II) јон координује преко NNO сета атома хидразонског лиганда у цвитер-јонској форми и три азидо лиганда (N_3^-) од чега су два мосна и један терминални, при чему се формира дисторговани октаедар. При тридентатној координацији лиганда са Ni(II) јонима долази до формирања два петочлана хелатна прстена. Утврђено је да је молекулска структура динуклеарног комплекса стабилизована помоћу интермолекулских $\pi \cdots \pi$ интеракција између хинолинских прстенова. Молекул воде у кристалној структури има улогу двоструког донора и посредује у спајању молекула динуклеарног комплекса у бесконачни ланац паралелан са c кристалографском осом. Суседни ланци су повезани преко интермолекулских интеракција $\pi \cdots \pi$ и $\text{C-H} \cdots \pi$ (хинолински прстен). Резултати магнетних мерења, недвосмислено указују да је комплекс феромагнетик. Вредност J за Ni(II) упоредива је са литературним подацима који се односе на сличне динуклеарне комплексе који поседују два $\mu\text{-}1,1\text{-}$ азидо моста. Резултати магнетних мерења су у сагласности са теоријским прорачунима.

Комплекс **4** добијен је у реакцији кондензационог производа 2-хинолинкарбалдехида и Жираровог Т реагенса (HLCl) са $\text{Zn(BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaN_3 у молском односу 1 : 1 : 2 у метанолу. У реакцији HLCl са $\text{Zn(BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и NaOCN у моларном односу 1 : 1 : 4 у метанолу добијен је комплекс **5**. У комплексима **4** и **5** централни метални јон је координован са тридентатним хидразонским лигандом HLCl у депротонваној цвитер-јонској форми преко хинолинског атома азота, азометинског атома азота и карбонилног атома кисеоника, док монодентатни псеудохалогениди (азид или цијанат) заузимају преостала два координациона места. Код оба комплекса Zn(II) се око централног металног јона формира квадратно–пирамидално окружење.

Комплекс Cd(II) (**6**) је добијен у реакцији HLCl са $\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaN_3 у молском односу 1 : 1 : 2 у метанолу. Присуство вишка N_3^- доводи до депротоновања лиганда HLCl , док се Cl^- који потиче из лиганда HLCl координује за Cd(II) . У реакцији HLCl са $\text{Cd(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NaOCN у молском односу 1 : 1 : 4 у метанолу, базни OCN^- олакшава депротоновање лиганда HLCl и координује се за Cd(II) при чему настаје

комплекс **7**. У комплексима **6** и **7** координационо окружење око Cd(II) чине депротоновани хидразонски лиганд координован преко NNO сета донорских атома и два монодентата на преосталим координационим местима. С обзиром на то да структура комплекса **7** није одређена рендгенском структурном анализом, урађени су DFT прорачуни како би се добио увид у начин координације амбиденатног OCN⁻ лиганда. Резултати су показали да је изомер са N–Cd–N координацијом OCN⁻ најстабилнији, следећи по стабилности је N–Cd–O изомер (ΔE 8,37 kcal/mol), док је најнестабилнији O–Cd–O изомер (ΔE 14,55 kcal/mol).

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Полинуклеарни комплекси прелазних метала који поседују мосне лиганде се интензивно проучавају да би се разумела веза између њихове структуре и магнетних својстава, која ће омогућити развој и дизајнирање магнетних материјала са жељеним својствима [1–4]. Псеудохалогениди (азиди, цијанати, тиоцијанати) се користе за синтезу ових система, јер се за јоне метала могу координовати монодентатно или као мосни лиганди. Псеудохалогениди као мосни лиганди у комплексима посредују у различитим интеракцијама магнетне измене међу металним јонима, чији интензитет и тип зависе од растојања између металних јона, диједарског угла између равни које садрже јоне метала и од дужина метал-лиганд веза [5]. У литератури је познат велики број динуклеарних комплекса Ni(II), Cu(II) и Mn(II) премошћених азидом, али не и одговарајућих Co(II) комплекса, вероватно због тешког добијања Co(II) комплекса узрокованог оксидацијом Co(II) у Co(III) [6,7]. Постоји велики број радова [8,9] који се баве синтезом, спектралним, магнетним, стереохемијским и структурним карактеристикама комплекса са хидразонима Жираровог Т реагенса. Координациона својства хидразона Жираровог Т реагенса су слична координационим својствима одговарајућих ацил-хидразона, али су комплекси чији су лиганди хидразони Жираровог Т реагенса боље растворни у води.

Из наведених разлога истраживања у оквиру ове докторске дисертације била су усмерена на синтезу лиганда, кондензационог производа 2-хинолинкарбалдехида и Жираровог Т реагенса, проучавање начина његове координације Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) у присуству различитих псеудохалогенида и испитивање магнетних својстава добијених парамагнетних једињења.

Г. Објављени радови и саопштења који чине део дисертације

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављена су четири рада у истакнутим међународним часописима (M22), два саопштења на међународним научним скуповима (M34) и три саопштења на националним научним скуповима (M64).

M22 – Радови објављени у истакнутим међународним часописима

1. **М. Ѓ. Romanović**, B. R. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, V. Spasojević, A. A. Tsaturyan, I. N. Shcherbakov, K. K. Anđelković, M. Milenković, D. Radanović
Synthesis, crystal structure, magnetic properties and DFT study of dinuclear Ni(II) complex with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent
Polyhedron **128** (2017) 30 – 37.
(Хемија, Неорганска и нуклеарна; 19/46; IF = 2,108; M22).
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.poly.2017.02.039>.

2. **М. Ѓ. Romanović**, B. R. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, K. Anđelković, M. Milenković, D. Radanović, S. Belošević, M. R. Milenković
Synthesis, crystal structures and antimicrobial activity of azido and isocyanato Zn(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent
J. Coord. Chem. **70** (2017) 2425 – 2435.
(Хемија, Неорганска и нуклеарна; 24/46; IF = 1,795; M22).
DOI: <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1343945>.

3. **M. Č. Romanović**, M. R. Milenković, A. Pevec, I. Turel, V. Spasojević, S. Grubišić, D. Radanović, K. Anđelković, B. Čobeljić
Crystal structures, magnetic properties and DFT study of cobalt(II) azido complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent
Polyhedron **139** (2017) 142 – 147.
(Хемија, Неорганска и нуклеарна; 19/46; IF = 2,108; M22).
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2017.10.018>.

4. **M. Č. Romanović**, B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, S. Grubišić, D. Radanović, K. Anđelković, M. Milenković, M. R. Milenković
Synthesis, characterization, DFT calculations and antimicrobial activity of Cd(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent
J. Coord. Chem **70** (2017) 3702 – 3714
(Хемија, Неорганска и нуклеарна; 24/46; IF = 1,795; M22).
DOI: <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1405262>.

Саопштења на скуповима међународног значаја објављена у изводу (M34)

1. Andrej Pevec, Iztok Turel, **Mima Č. Romanović**, Katarina Anđelković, Milica Milenković, Božidar Čobeljić
Synthesis and Characterization of Cd(II) Complexes with the Condensation Product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T Reagent
Scientific Conference for young researchers 'Cutting Edge 2017', September 19, 2017, Ljubljana, Slovenia
Book of Abstracts, p109. (isbn 978-961-6756-83-9).

2. **Mima Romanović**, Marko Jeremić, Milica Milenković, Božidar Čobeljić, Katarina Anđelković

Mono- and dinuclear azido Co(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent

Nineteenth Annual Conference "YUCOMAT 2017", September 4–8, 2017, Herceg Novi, Montenegro

Book of Abstracts P.S.E.1, p 99. (isbn 978-86-919111-1-9)

Радови саопштени на скупу националног значаја штампани у изводу (М64)

1. **Mima Romanović**, Gabrijela Brađan, Božidar Čobeljić, Katarina Anđelković
Synthesis, characterization and antimicrobial activity of Ni(II) complex with condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent

Fourth Conference Of Young Chemists Of Serbia, November 5th, 2016, Belgrade, Serbia

Book of Abstracts HS P09, p 52. (isbn: 978-86-7132-064-1)

2. Božidar Čobeljić, Milica Milenković, Andrej Pevec, Iztok Turel, **Mima Romanović**, Katarina Anđelković

Synthesis and characterization of Cd(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's t reagent

24th conference of the Serbian crystallographic society, June 22–24, 2017, Vršac, Serbia

Book of Abstracts, pp 60-61. (isbn 978-86-912959-3-6)

3. Milica Milenković, Andrej Pevec, Božidar Čobeljić, Iztok Turel, **Mima Romanović**, Katarina Anđelković

Synthesis and characterization of azido and isocyanato Zn(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's t reagent

24th conference of the Serbian crystallographic society, June 22–24, 2017, Vršac, Serbia

Book of Abstracts, pp 70–71. (isbn 978-86-912959-3-6)

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације проверена је 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*, утврђено је да количина подударња текста износи 28%. Овај степен подударности последица је цитата, личних имена, библиографских података о коришћеној литератури, тзв. општих места и података у вези са темом дисертације, као и претходно публикованих резултата истраживања проистеклих из дисертације, што је у складу са чланом 9. овог Правилника.

Стога сматрамо да је утврђено да је докторска дисертација **Миме Романовић** у потпуности оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања.

Ђ. Закључак

У приложеној докторској дисертацији под насловом „Синтеза и карактеризација псеудохалогенидних комплекса Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) са кондензационим производом 2-хинолинкарбалдехида и Жираровог Т реагенса“, кандидаткиња Мима Романовић, мастер хемичар, успешно је одговорила на постављене задатке везане за синтезу и карактеризацију лиганда и одговарајућих комплекса Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) (укупно седам).

Научно-истраживачки рад кандидаткиње је публикован у оквиру 4 научна рада, категорије M22, која су директно проистекла из докторске дисертације. Резултати истраживања у оквиру ове докторске дисертације саопштени су на два научна скупа од међународног значаја и три научна скупа од националног значаја.

На основу свега изложеног Комисија са задовољством предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду, да поднету докторску дисертацију Миме Романовић под насловом „**Синтеза и карактеризација псеудохалогенидних комплекса Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) са кондензационим**

производом 2-хинолинкарбалдехида и Жираровог Т реагенса“ прихвати и одобри
њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

У Београду,
10. 04. 2019.

Комисија:

Редовни професор др Катарина Анђелковић,
Универзитет у Београду Хемијски факултет

Доцент др Божидар Чобелић,
Универзитет у Београду Хемијски факултет

Доцент др Милица Р. Миленковић,
Универзитет у Београду Хемијски факултет

Научни саветник др Душанка Радановић,
Научна установа Института за хемију, технологију и металургију–
Центар за хемију
Институт од националног значаја, Универзитет у Београду