

Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Наставно-научном већу Хемијског факултета

Предмет: Извештај Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације **Владимира Д. Ајдацића**, истраживача сарадника запосленог у Иновационом центру Хемијског факултета

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду - Хемијског факултета, одржаној 16. маја 2019. године, изабрани смо у Комисију за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације **Владимира Д. Ајдацића**, истраживача сарадника запосленог у Иновационом центру Хемијског факултета Универзитета у Београду, под насловом: „**Декарбонилативно бромовање и декарбониловање ароматичних и хетероароматичних алдехида**“. Пошто смо прегледали поднету дисертацију, подносимо Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А) Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Владимира Д. Ајдацића написана је на 142 стране А4 формата и има 148 литературних навода. Текст дисертације садржи 77 схема, 39 слика и 11 табела. Прилог садржи 1 схему и 9 слика. Теза садржи следећа поглавља: 1. Увод, 2. *Опити део*, 3. *Наши радови*, 4. *Експериментални део*, 5. *Закључак на српском језику*, 6. *Закључак на енглеском језику*, 7. *Прилог*, 8. *Литература*. Поред наведеног, дисертација садржи: сажетак на српском језику (1 стране), сажетак на енглеском језику (1 стране), листу скраћеница (2 стране), садржај (2 стране), захвалницу (1 страна) као и биографију и библиографију кандидата.

У *Уводу* је дефинисана тема докторске дисертације и укратко су описане предности и ограничења прелазних метала као катализатора у хемијским реакцијама као и значај хетерогених катализатора.

У *Опитем делу* приказан је преглед каталитичких система употребљених у реакцији декарбониловања алдехида који су сортирани према прелазним металима који улазе у њихов састав. Такође, приказана је и примена реакције декарбониловања у добијању индустријски важних хемикалија као и употреба поменуте реакције у лабораторијским условима.

У *Нашим радовима* приказана је синтеза и карактеризација катализатора магнетних особина на бази паладијума ($\text{Pd/Fe}_2\text{O}_3$) као и катализатора на бази паладијума где је као носач употребљена бактеријска наноцелулоза (Pd/BNC). Описана је њихова примена у реакцији декарбониловања ароматичних и хетероароматичних алдехида. Такође, катализатор $\text{Pd/Fe}_2\text{O}_3$ употребљен је и у реакцији редуктивног дехалогеновања арил-халогенида. Применом експерименталних и инструменталних техника детаљно је испитан механизам реакције декарбониловања. Додатно, испитана је и реакција декарбонилативног брмовања деривата тиофен-2-карбалдехида.

У *Експерименталном делу* дате су детаљне процедуре за синтезу као и спектроскопски подаци за сва синтетисана једињења.

У *Закључку* су приказани најзначајнији резултати проистекли из ове докторске дисертације.

У *Прилогу* се налази детаљан поступак одређивање структуре молекула изосафрола као и координате оптимизованих структура одговарајућих интермедијера и прелазних стања добијених ДФТ прорачунима.

Литература обухвата списак научних радова и књига употребљених током писања ове докторске дисертације.

Б) Кратак преглед остварених резултата

Реакција декарбониловања алдехида од великог је значаја током процеса деоксигенизације молекула добијених из природних извора (биомасе). Осим у лабораторији ова реакција се примењује и у индустрији за добиње фурана из фурфурала. Синтеза ефикаснијих и еколошки прихватљивијих катализатора од великог је значаја у области декарбониловања алдехида.

Резултати приказани у овој дисертацији обухватају синтезу и карактеризацију два катализатора на бази паладијума $\text{Pd/Fe}_2\text{O}_3$ и Pd/BNC и њихову примену у горе поменутој реакцији декарбониловања ароматичних и хетероароматичних алдехида. Катализатор $\text{Pd/Fe}_2\text{O}_3$ показао се супериорнији у процесу декарбониловања како због веће каталитичке активности, тако и због ефикасног одвајања из реакционе смеше употребом екстерног магнетног поља. У наставку истраживања испитан је и механизам реакције употребом изотопски обележеног алдехида као и применом нуклеарно-магнетне резонантне (НМР) и инфрацрвене (ИЦ) спектроскопије. Такође, испитана је и могућност одвајања катализатора из реакционе смесе и његова поновна употреба. Катализатор се може употребити четири

пута за редом без губитка каталитичке активности. Резултати добијени анализом реакционе смесе након одвајања катализатора указују да је синтетисани катализатор постојан под примењеним реакционим условима и да је концентрација паладијума у раствору након реакције практично занемарљива (0,64 ppm).

Осим реакције декарбониловања исти катализатор ефикасно је употребљен и у реакцији редуктивног дехалогеновања ароматичних халогенида.

У последњем делу дисертације детаљно је испитана реакција декарбонилативног бромовања на дериватима 5-арилтиофен-2-карбалдехида. Осим оптимизације реакционих услова ,употребом НМР спектроскопије као и теоријским прорачунима, испитан је и механизам реакције која није била предходно позната у литератури. На крају, добијени бромиди реакциом декарбонилативног бромовања употребљени су за синтезу диарил- и три-арил-суспитуисаних тиофена.

В) Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Због способности да катализује велики број разноврсних хемијских трансформација паладијум и његова комплексна једињења спадају у групу најважнијих катализатора како у лабораторији тако и у индустрији. Са друге стране, висока цена паладијума као и његова токсичност по живи свет приморала је истраживаче да развијају каталитичке системе на бази паладијума који се лако могу одвојити из реакционе смесе и употребити више пута. Циљ ове докторске дисертације је синтеза хетерогеног катализатора на бази паладијума који је ефикасан у реакцији декарбониловања и који поседује особине које могу да задовоље одређене принципе зелене хемије. Последње две деценије хетерогени катализатори предмет су изучавања великог броја истраживачких група широм света што указује на значај ове области хемије.

У новијој литератури могу се пронаћи радови који обухватају синтезу катализатора и његову примену у реакцији декарбониловања (*ChemSusChem*, **2016**, *9*, 3441-3447., *ChemPlusChem*, **2016**, *81*, 1142-1146., *Green Chem.*, **2018**, *20*, 2345-2355. *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 8446-8449.). Међутим, за синтезу већине катализатора потребно је више реакционих корака што смањује ефикасност и повећава цену целе синтезе. У овој докторској дисертацији синтетисан је ефикасан катализатор **Pd/Fe₂O₃** у два реакциона корака полазећи из комерцијално доступних једињења. Ово је први пример да се паладијум на магнетном носачу употребљава у реакцији декарбониловања. Такође, употребом екстерног магнетног поља катализатор се једноставно може одвојити од остатка реакционе смеше без употребе центрифуге и употребити сукцесивно још три пута. Приноси једињења добијени

декарбониловањем алдехида упоредиви су са приносима публикованим у литератури (*Green Chem.*, **2012**, *14*, 2314-2320., *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 252-254).

У другом делу дисертације синтетисани катализатор **Pd/Fe₂O₃** је по први пут употребљен у реакцији редуктивног дехалогеновања ароматичних халогенида. Катализатор је показао изузетну активност у поменутој реакцији, па је чак и хемијски доста инертна угљеник-флуор веза успешно трансформисана у одговарајући дефлуоровани производ.

У трећем делу дисертације представљена је реакција декарбонилативног бромовања деривата тиофена. Овакав тип трансформације на хетероцикличном језгру први пут је описан у оквиру ове тезе. Употребом експерименталних техника и НМР спектроскопије детаљно је испитан механизам поменуте реакције. Молекули добијени овом реакцијом употребљени су даље у синтези диарил- и три-арил-суспитуисаних тиофенакоји могу имати примену у медицинској хемији као (*J. Med. Chem.*, **2013**, *56*, 3346-3366).

Г) Научни радови и саопштења који чине део дисертације

Радови објављени у врхунским међународним часописима (M21)

1. **V. Ajdačić**, L. Šenerović, M. Vranić, M. Pekmezovic, V. Arsić-Arsnijić, A. Veselinović, J. Veselinović, B. A. Šolaja, J. Nikodinović-Runić, I. M. Opsenica, Synthesis and evaluation of thiophene-based guanylhydrazones (iminoguanidines) efficient against of voriconazole-resistant fungal isolates, *Bioorg. Med. Chem.*, **2016**, *24*, 1277.

Chemistry, Organic (18/59) **IF**₂₀₁₅ = 2.923

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968089616300700>

2. **V. Ajdačić**, S. Stepanović, M. Zlatović, M. Gruden, I. M. Opsenica, Decarbonylative dibromination of 5-phenylthiophene-2-carbaldehyde with bromine, *Synthesis*, **2016**, *48*, 4423.

Chemistry, Organic (17/58) **IF**₂₀₁₄ = 2.689

<https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0035-1562615>

Радови објављени у истакнутим међународним часописима (M22)

1. **V. Ajdačić**, A. Nikolić, S. Simić, D. Manojlović, Z. Stojanović, J. Nikodinović-Runić, I. M. Opsenica, Decarbonylation of aromatic aldehydes and dehalogenation of aryl halides using maghemite-supported palladium catalyst, *Synthesis*, **2018**, *50*, 119.

Chemistry, Organic (22/59) **IF**₂₀₁₆ = 2.650

<https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0036-1590892>

Саопштења на националним скуповима штампана у изводу (M64)

1. **V. D. Ajdačić**, J. Nikodinović-Runić, B. A. Šolaja, I. M. Opsenica, Sinteza i antifungalna aktivnost tiofenskih guanilgidrazona, Treća konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd 24. oktobar **2015**, izvodi radova HP P 09, str. 36; ISBN 978-86-7132-059-7

2. A. Milosavljević, B. Kokić, **V. Ajdačić**, I. M. Opsenica, Studies towards mechanism elucidation of Pd/γ-Fe₂O₃ catalyzed decarbonylation of aryl carbaldehydes, Šesta konferencija mladih

hemičara Srbije, Beograd 27 Avgust **2018**, izvodi radova HS12 PE 10, str. 58; ISBN 978-86-7132-072-6

3. F. Živković, A. Nikolić, **V. Ajdačić**, I. M. Opsenica, Comparative study of two methods for decarbonylation of aromatic and aliphatic aldehydes, Šesta konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd 27 Avgust **2018**, izvodi radova HS20 PE 18, str. 66; ISBN 978-86-7132-072-6

4. A. Nikolić, S. Simić, **V. Ajdačić**, I. Opsenica, "Upotreba katalizatora na bazi paladijuma na maghemitu u reakcijama dekarbonilovanja aromatičnih aldehida i dehalogenovanja aril-halida", 55. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 8 – 9. jun **2018**, izvodi radova OH P 11, str. 99; ISBN 978-86-7132-069-6.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације је проверена 28. августа 2019. године 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 подударање текста износи 17%. 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. Правилника.

Стога сматрамо да је докторска дисертација Владимира Ајдацића у потпуности оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања.

Ђ. Закључак

Након детаљног прегледа докторске дисертације кандидата Владимира Ајдацића под насловом: „Декарбонилативно бромовање и декарбониловање ароматичних и хетероароматичних алдехида“ комисија је закључила да су резултати представљени у оквиру ове докторске дисертације оригинални и да представљају значајан научни допринос у области органске хемије, односно у области декарбониловања и хетерогене катализе. Резултати из ове дисертације публиковани су у три научна рада (два рада у часопису M21 категорије и један рад у часопису M22 категорије). Поред научних радова из тезе су проистекла и четири саопштења презентована на научним скуповима од националног значаја.

Израда ове докторске дисертације омогућена је пројектом (172008) Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије.

На основу свега наведеног, Комисаја предлага Наставно-научном већу Универзитета у Београду Хемијског факултета, да поднету дисертацију Владимира Ајдачића под насловом: „Декарбонилативно бромавање и декарбониловање ароматичних и хетероароматичних алдехида“ прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

У Београду 6. септембра 2019. године

Комисија:

др Игор Опсеница, ванредни професор
Универзитет у Београду -Хемијски факултет
(ментор)

академик **Богдан Шолаја**, редовни професор у пензији
Универзитет у Београду -Хемијски факултет

др Марио Златовић, ванредни професор
Универзитет у Београду -Хемијски факултет

др Бојан Вуловић, доцент
Универзитет у Београду -Хемијски факултет

др Дејан Гођевац, научни саветник
ИХТМ, Центар за хемију
Универзитет у Београду
