

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКОГ ФАКУЛТЕТА
У КРАГУЈЕВЦУ**

**ПРЕДМЕТ: ИЗВЕШТАЈ КОМИСИЈЕ ЗА ОЦЕНУ И ОДБРАНУ ДОКТОРСКЕ
ДИСЕРТАЦИЈЕ КАНДИДАТА Мр МИРЈАНЕ Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ**

На седници Наставно-научног већа Природно-математичког факултета у Крагујевцу од 30. 12. 2009. године (одлука бр. 865/VI-1) одређени смо у комисију за оцену и одбрану докторске дисертације под насловом:

**„Синтеза и структурне карактеристике комплекса кобалта(II) и никла(II) са
неким диаминполикарбоксилатним лигандима”**

кандидата **мр Мирјане Ђ. Димитријевић**. Пошто смо прегледали докторску дисертацију, у складу са Законом о високом образовању и Статутом Природно-математичког факултета у Крагујевцу, подносимо Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

Кандидат **мр Мирјана Ђ. Димитријевић** поднела је технички одговарајуће обрађен текст докторске дисертације под насловом:

**„Синтеза и структурне карактеристике комплекса кобалта(II) и никла(II) са
неким диаминполикарбоксилатним лигандима”**

§ *Значај и допринос докторске дисертације са становишта актуелног стања у одређеној научној области*

У области координационе хемије у току последњих неколико деценија испитиван је утицај величине централног јона M^{n+} , d^n -електронске конфигурације (стабилизације лигандног поља) и величине хелатног прстена на дистрибуцију геометријских изомера и молекулску структуру $[M(\text{edta-тип})]^{n-}$ комплекса (edta = етилендиаминтетраацетатни јон). На основу до сада постигнутих резултата закључено је да је критични полупречник за одређивање координационог броја код edta-типа комплекса полупречник Fe(III)-јона ($r \sim 0,79 \text{ \AA}$). Уколико је полупречник централног јона већи од ове вредности и d^n конфигурација различита од d^0 , d^5 и d^{10} , тада стабилизација лигандног поља условљава координациони број 6. У наведеном случају edta лиганд, углавном, гради пентадентатне комплексе, док шесто место у октаедру

припада лиганду X (X је монодентатни лиганд и то најчешће молекул H₂O). Због величине јона метала и немогућности да се edta-тип лиганда потпуно координује координациони број централног јона метала се може увећати са 6 на 7 и 8. Ово посебно долази до изражаја уколико је d^n конфигурација централног јона d^0 , d^5 и d^{10} , а полупречник већи од 0,79 Å. У другом делу овог поглавља приказани су резултати испитивања стереохемије [M(edta-тип)]ⁿ⁻ комплекса применом различитих спектроскопских метода, као што су нуклеарно-магнетна резонанција (NMR), инфрацрвена (IR) и електронска апсорпциона спектроскопија. Са посебним освртом приказани су резултати примене оптичке ротационе дисперзије (ORD) и циркуларног дихроизма (CD) у испитивању оптичких особина аминополикарбосилатних [M(edta-тип)]ⁿ⁻ комплекса, као и резултати испитивања различитих доприноса оптичкој активности код хексакоординованих комплекса метала (*конфигурациони, конформациони и вицинални доприноси*).

На основу увида у научне резултате који су приказани у оквиру докторске дисертације **мр Мирјане Ђ. Димитријевић** комисија је закључила да ова докторска дисертација представља значајан научни допринос изучавању хемије комплексних једињења прелазних јона метала. У оквиру ове дисертације приказани су резултати спектроскопских и рендгеноструктурних испитивања комплекса кобалта(II) и никла(II) са 1,4-бугандиаминтетраацетато лигандом. Први пут у овом раду описана је молекулска структура комплекса кобалта(II) са 1,3-пропандиаминтетраацетато лигандом који као контра-катјон садржи неки од јона алкалних метала. Такође, у оквиру ове докторске дисертације приказани су резултати рендгеноструктурних испитивања полимерног комплекса кадмијума(II) са хидроксисирћетном киселином као лигандом. Из претходно наведеног може се закључити да ова докторска дисертација даје значајан допринос развоју координационе хемије и представља допринос изучавању комплекса прелазних јона метала са аминополикарбосилатним лигандима.

§ *Оцена да је урађена докторска дисертација резултат оригиналног научног рада кандидата у одговарајућој научној области*

Резултати постигнути у оквиру ове докторске дисертације су објављени у форми **три (3) научна рада** у познатим међународним часописима са импакт фактором (један рад из категорије **M22** и два рада из категорије **M23**). На основу тога може се

закључити да докторска дисертација **мр Мирјане Ђ. Димитријевић** представља оригинални научни допринос изучавању хемије комплексних једињења прелазних јона метала.

§ *Преглед остварених резултата рада кандидата у одређеној научној области*

Кандидат **мр Мирјана Ђ. Димитријевић** већ дужи временски период се бави истраживањем у области координационе хемије, са посебним аспектом на синтезу и изучавање структуре комплексних једињења која садрже хексадентатне аминокполикарбоксилатне лиганде структурно сличне edta-типу лиганда (edta је етилендиаминтетраацетато јон). Кандидат је до сада објавио укупно **4 (четири)** научна рада, од којих су **3 (три)** рада објављени у оквиру докторске дисертације (радови наведени у прилогу овог извештаја под редним бројевима **2.2, 2.3 и 2.4**). Ови радови су објављени у међународним научним часописима са импакт фактором (**IF**) и то: један рад у часопису *Polyhedron* (**категирија M22**), један рад у часопису *Acta Crystallographica, Section C* и један рад у часопису *Acta Crystallographica, Section E* (ови часописи су из **категирије M23**).

§ *Оцена о испуњености обима и квалитета у односу на пријављену тему*

Комисија је закључила да је докторска дисертација **мр Мирјане Ђ. Димитријевић**, по обиму и квалитету добивених научних резултата, у потпуности испунила предвиђене задатке у оквиру пријављене теме под насловом „**Синтеза и структурне карактеристике комплекса кобалта(II) и никла(II) са неким диаминполикарбоксилатним лигандима**”, као и да резултати приказани у овом раду представљају оригинални научни допринос изучавању комплекса прелазних јона метала са аминокполикарбоксилатним лигандима.

§ *Научни резултати докторске дисертације*

Докторска дисертација **мр Мирјане Ђ. Димитријевић** садржи приказ прописа за добијање хексадентатних аминокполикарбоксилатних комплекса кобалта(II) и никла(II), као и опис рендгеноструктурних и спектроскопских метода који се у овом раду употребљене за карактеризацију синтетисаних комплекса.

У **Експерименталном делу** докторске дисертације описана је синтеза баријум-1,4-бугандиаминтетраацетата, $\text{Ba}_2(1,4\text{-bdta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, и одговарајуће 1,4-бугандиаминтетрасирћетне киселине, $\text{H}_41,4\text{-bdta}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Полазећи од $\text{Ba}_2(1,4\text{-bdta})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ описани су поступци за синтезу хексааквамагнезијум-(1,4-бугандиаминтетраацетато)кобалтат(II) трихидрата, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,4\text{-bdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**a**) и хексааквамагнезијум-(1,4-бугандиаминтетраацетато)никелат(II) трихидрата, $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,4\text{-bdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**b**). Поред тога, описане су синтезе полимерних {поли[[*m*-аква-диаква(*m*₅-пропан-1,3-диилдинитрилтетраацетато)дилитијум (I)-кобалт(II)] дихидрат]}, {[$\text{CoLi}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$]}_n, и {поли[[тетрааква- бис-(*m*-хидроксиацетато-*k*⁴*O*¹,*O*²:*O*¹,*O*¹)-*m*₂-сулфато-*k*²*O*:*O*'-дикадмијум(II)] монохидрат]}, {[$\text{Cd}_2(\text{OHCH}_2\text{COO})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4\cdot \text{H}_2\text{O}$]}_n, комплекса. На крају овог поглавља приказани су кристалографски и други релевантни експериментални подаци и резултати рендгеноструктурне анализе $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,4\text{-bdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**a**) и $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,4\text{-bdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**b**), {[$\text{CoLi}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$]}_n и {[$\text{Cd}_2(\text{OHCH}_2\text{COO})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4\cdot \text{H}_2\text{O}$]}_n комплекса. Такође су наведени програми који су коришћени за анализу конформација хелатних прстенова и графичку презентацију кристалних структура наведених комплекса.

Резултати који се односе на карактеризацију аминополикарбоксилатних комплекса детаљно су приказани у поглављу дисертације под насловом **Дискусија резултата**. У првом делу овог поглавља описана је карактеризација $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(1,4\text{-bdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**a**) и $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(1,4\text{-bdta})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**b**) комплекса. За карактеризацију ових комплекса употребљени су електронски апсорпциони спектри и рендгенска структурна анализа. Код испитиваних метал(II)-комплекса, који садрже аминополикарбоксилатне лиганде edta-типа, посебна пажња је посвећена изучавању утицаја величине диаминског прстена (5, 6 и 7) на координациони број, геометрију и стабилност ових комплекса. Хексадентатни 1,4-bdta лиганд (1,4-bdta = 1,4-бугандиаминтетраацетатни јон), који се разликује од аналогних edta (edta = етилендиаминтетраацетатни јон) и 1,3-pdta (1,3-пропандиаминтетраацетатни јон) лиганада у дужини диаминског ланца, при потпуном координовању са јонима метала формира седмочлани леђни диамински прстен. Имајући у виду утицај хелатног ефекта на стабилност комплекса за очекивати је да су 1,4-bdta комплекси мање стабилни од одговарајућих edta, или 1,3-pdta комплекса. Комплекси (**a**) и (**b**) формирају изоморфне кристале при спонтаном разлагању у току кристализационог процеса, дајући чисте

енантимерне форме L (просторна група $P6_1$), или Δ (просторна група $P6_5$) конфигурације. $[M(1,4\text{-bdta})]^{2-}$ ($M = \text{Co(II)}$ (**a**) и Ni(II) (**b**)) и $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ октаедри су груписани у водоничо повезаним 2D-равнима. На местима пресецања ових равни формирају се хирални канали испуњени са молекулима воде, који заједно са некоординованим карбоксилатним кисеониковим атомима граде моно-спиро ланац који се хеликсоидно простире дуж c -правца.

У другом раду поглавља **Дискусија резултата** приказан је први пример изолованог $[M(1,3\text{-pdta})]^{2-}$ комплекса са алкалним металом као контра-катјоном. Замена двовалентног контра-катјона са моновалентним контра-катјоном (Li^+) постигнута је уз примену јоноизмењивачке хроматографије. Структура овог комплекса се састоји од два Li^+ јона, једног октаедарског $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$ анјона и пет молекула воде, од којих су два некоординована. Јони Li^+ и $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$ повезани преко координативних веза формирају 2D равни, које се простиру паралелно у односу на (010) раван кристалне решетке. Испитивани кристали припадају енантимерној просторној групи $P2_1$, са само једним L оптичким изомером $[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]^{2-}$ комплекса. Раствор елуиран са јоноизмењивачке колоне у Li^+ -облику не показује оптичку активност, што указује на постојање рацемата. Приликом кристализационог процеса, једињење подлеже спонтаном разлагању. Раствор добијен растварањем насумично изабране групе кристала је оптички активан и не подлеже рацемизацији у периоду од неколико дана. Ово указује на приметну стабилност $\text{Li}_2[\text{Co}(1,3\text{-pdta})]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ комплекса који представља полимерни комплекс опште формуле $\{[\text{CoLi}_2(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_3]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$.

У трећем делу поглавља **Дискусија резултата** приказано је грађење полимерног $\{[\text{Cd}_2(\text{HOCH}_2\text{COO})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ комплекса. Овај комплекс је добивен из реакционе смеше која садржи $\text{Ba}_2(1,4\text{-bdta})$ и $\text{Ba}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2$ реактанте. Хидроксисирћетна киселина присутна у овој реакционој смеси настаје у реакцији из неизреаговане хлоросирћетне киселине при загревању реакционе смеше за синтезу 1,4-bdta лиганда на $\text{pH} > 10$. Додавањем BaCl_2 настају две врсте претходно поменутих Ва-соли, једна из $\text{Na}_41,4\text{-bdta}$, а друга из $\text{HOCH}_2\text{COONa}$. У реакцији између реакционе смеше $\text{Ba}_2(1,4\text{-bdta})$ и $\text{Ba}(\text{HOCH}_2\text{COO})_2$ са CdSO_4 таложи се дводимензионални хомометални MOF (*metal-organic framework*), који је формиран из Cd(II) јона, хидроксиацетатних и сулфатних анјона, уместо очекиваног Cd(II) -1,4-bdta комплекса. Овакав механизам реакције потврђен је рендгенском структурном анализом

полимерног $\{[\text{Cd}_2(\text{HOCH}_2\text{COO})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot\text{H}_2\text{O}\}_n$ комплекса као крајњег производа у испитиваној реакцији.

§ *Примењивост и корисност резултата у теорији и пракси*

Са теоријског аспекта резултати приказани у оквиру докторске дисертације **мр Мирјане Ђ. Димитријевић** представљају значајан допринос изучавању особина комплексних једињења прелазних јона метала (Co(II), Ni(II) и Cd(II)) са хексадентатним аминополикарбоксилатним лигандима edta-типа. Такође, ови резултати представљају допринос изучавању особина прелазних елемената кобалта, никла и кадмијума. Са практичног аспекта приказани резултати имају значајан допринос у изучавању улоге јона метала (нарочито Co(II)) у организму човека и примену комплексних једињења овог јона метала у лечењу различитих оболења, која су изазвана недостатком овог јона метала у људском организму. Аминополикарбоксилатни лиганди се, већ дужи временски период, примењују у аналитичкој хемији за квантитативна одређивања јона метала у различитим срединама. У овом раду синтетизовани су нови хексадентатни лиганди, који у односу на етилендиаминтетраацетато јон (edta) садрже продужене диаминске ланце (1,3-pdta и 1,4-bdta лиганди). Ови лиганди имају могућност да граде хексадентатне комплексе са јонима метала већег јонског пречника, па се зато може очекивати и њихова примена у аналитици за квантитативна одређивања различитих јона метала.

§ *Начин презентирања резултата научној јавности*

Увидом у документацију закључујемо да су научни резултати ове докторске дисертације презентовани научној јавности кроз радове **2.2, 2.3 и 2.4** (дато у прилогу извештаја) односно у часопису *Polyhedron* из категорије **M22** и *Acta Crystallographica* из категорије **M23**.

Докторска дисертација написана је на 83 стране и садржи 27 слика, 17 табела и 114 литературних података. Дисертација је подељена на **Општи део** (5-41), **Предмет докторске дисертације** (42-42), **Експериментални део** (43-51) и **Дискусију резултата** (52-77). Поред тога, дисертација садржи **Извод** на српском и енглеском језику и списак цитиране литературе.

У **Општем делу** приказани су до сада постигнути резултати испитивања хексадентатних комплекса прелазних јона метала са лигандима структурно сличним edta-типу лиганда. Анализирани су допрноси структуре лиганда, електронске

конфигурације јона метала и његове величине на дистрибуцију геометријског изомеризма и структуру аминополикарбоксилатних комплекса метала.

У **Експерименталном делу** докторске дисертације приказани су прописи за синтезу 1,3-pdta (1,3-пропандиаминтетраацетато јон) и 1,4-bdta (1,4-бутандиаминтетраацетато јон) лиганата и одговарајућих комплекса Co(II), Ni(II) и Cd(II). Поред тога, у овом делу дисертације описане су рендгеноструктурне и спектроскопске методе које су употребљене за карактеризацију ових комплекса.

У делу докторске дисертације под насловом **Дискусија резултата** описана је рендгеноструктурна и спектроскопска (употребљена електронска апсорпциона и инфра-црвена спектроскопија) карактеризација изолованих 1,3-pdta- и 1,4-bdta- комплекса Co(II), Ni(II) и Cd(II). Добивени резултати ових испитивања су поређени са одговарајућим литературним подацима за сличне edta-тип комплексе који садрже различите јоне метала.

ЗАКЉУЧАК

Мр Мирјана Ђ. Димитријевић се бави научним радом у области координационе хемије и до сада је објавила укупно четири рада у међународним часописима са импакт фактором. У докторској дисертацији под насловом:

„Синтеза и структурне карактеристике комплекса кобалта(II) и никла(II) са неким диаминполикарбоксилатним лигандима”

приказани су резултати спектроскопских и рендгеноструктурних испитивања комплекса кобалта(II) и никла(II) са 1,4-бутандиаминтетраацетато лигандом. Први пут у овом раду описана је молекулска структура комплекса кобалта(II) са 1,3-пропандиаминтетраацетато лигандом који као контра-катјон садржи неки од јона алкалних метала. Такође, у оквиру ове докторске дисертације приказани су резултати рендгеноструктурних испитивања полимерног комплекса кадмијума(II) са хидроксисирћетном киселином као лигандом. Резултати постигнути у оквиру ове докторске дисертације су објављени у форми **три (3) научна рада** у познатим међународним часописима са импакт фактором (један рад из категорије **M22** и два рада из категорије **M23**). Из претходно наведеног може се закључити да је ова докторска дисертација, по обиму и квалитету добивених научних резултата, у потпуности испунила предвиђене задатке у оквиру пријављене теме и да резултати приказани у овом раду представљају оригинални научни допринос изучавању комплекса прелазних јона метала са аминополикарбоксилатним лигандима.

С обзиром на претходно наведене чињенице комисија предлаже Наставно-научном већу Природно-математичког факултета у Крагујевцу да рад под насловом:

„Синтеза и структурне карактеристике комплекса кобалта(II) и никла(II) са неким диаминполикарбоксилатним лигандима”

кандидата **мр Мирјане Ђ. Димитријевић**, прихвати као докторску дисертацију и да га сходно Закону о високом образовању и Статуту Универзитета у Крагујевцу, упуту у даљу процедуру ради стицања научног степена доктора хемијских наука.

У Крагујевцу,

19. 03. 2010. године

Ч Л А Н О В И К О М И С И Ј Е

1. Др Милош И. Ђуран, редовни професор

- ментор -

Природно-математички факултет, Крагујевац

Научна област: Неорганска хемија

2. Др Живадин Д. Бугарчић, редовни професор

- председник -

Природно-математички факултет, Крагујевац

Научна област: Неорганска хемија

3. Др Душанка Д. Радановић, виши научни сарадник

Институт за хемију, технологију и металургију,

Универзитет у Београду

Научна област: Неорганска хемија

ПРИЛОГ:

СПИСАК НАУЧНИХ РАДОВА Мр МИРЈАНЕ Ђ. ДИМИТРИЈЕВИЋ

1. Магистарска теза

М. Димитријевић

Синтеза и карактерисање квадратно-пирамидалног бакар(II) комплекса са етилендиамин-тетра-3-пропионском киселином

Магистарска теза, Природно-математички факултет, Универзитет у Крагујевцу, 1999.

2. Радови објављени у научним часописима

2. 1. U. Rychlewska, D. D. Radanović, **M. Dj. Dimitrijević**, D. M. Ristanović, M. M. Vasojević, D. J. Radanović

Square-pyramidal copper(II) chelate complexes of edta-type and related ligands forming six-membered rings. Crystal structure of magnesium (ethylenediamine-*N,N,N'*-tri-3-propionato-*N'*-3-propionate)copper(II) decahydrate, Mg[Cu(edtp)]·10H₂O

Polyhedron, **20** (2001) 2523-2530

ISSN: 0277-5387/\$

Категорија M22

2.2. D. D. Radanović, M. S. Cvijović, **M. Dj. Dimitrijevic**, B. Waržajtis, U. Rychlewska and M. I. Djuran

Tuning the topologies of Co(II) and Ni(II) complexes with EDTA, 1,3-PDTA and 1,4-BDTA ligands: Synthesis and spectroscopic data of [Mg(H₂O)₆][Co(1,4-bdta)]·3H₂O and [Mg(H₂O)₆][Ni(1,4-bdta)]·3H₂O complexes, and X-ray structure of their chiral crystals

Polyhedron, **26** (2007) 4799-4808.

ISSN: 0277-5387/\$

Категорија M22

- 2.3. U. Rychlewska, B. Warzajtis, M. I. Djuran, D. D. Radanović, **M. Dj. Dimitrijević** and S. Rajković

Coordination behaviour and two-dimensional-network formation in poly[[m-aqua-diaqua(η -propane-1,3- diyldinitrilotetraacetato)dilithium(I)cobalt(II)]dihydrate] crystals: the first example of an M^{II} -1,3-pdta complex with a monovalent metal counter-ion

ISSN: 0108-2701

Категорија M23

- 2.4. U. Rychlewska, B. Warzajtis, M. I. Djuran, **M. Dj. Dimitrijević** and N. S. Drašković

Poly[[tetraaquabis(m-hydroxyacetato- $k^4O^1, O^2:O^1, O^1$)- m_2 -sulfato- $k^2O:O'$ dicadmium(II)] monohydrate]

Acta Cryst. **E65** (2009) m648-m649.

ISSN: 1600-5368

Категорија M23