

## **НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

### **УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ - ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА**

**Предмет:** Извештај о оцени научне заснованости и оправданости предложене теме за израду докторске дисертације кандидата **Temiloluwa T. Adejumo-a**, мастер хемичара и студента докторских студија Универзитета у Београду - Хемијског факултета.

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду–Хемијског факултета, одржаној 13. јула 2023. године, изабрани смо за чланове Комисије за подношење извештаја о оцени научне заснованости и оправданости предложене теме за израду докторске дисертације кандидата **Temiloluwa T. Adejumo-a**, мастер хемичара и студента докторских студија Универзитета у Београду–Хемијског факултета, пријављене под називом:

**„Синтеза, карактеризација и испитивање каталитичких својстава комплекса Zn(II)“**

**„Synthesis, characterization and evaluation of catalytic properties of Zn(II) complexes“**

На основу поднете документације и увида у досадашњи рад кандидата подносимо следећи

### **ИЗВЕШТАЈ**

#### **А. Биографски подаци о кандидату**

Temiloluwa T. Adejumo рођен је 1994. године у Иву, Нигерија. Основну школу („Rhema nursery and primary school“) завршио је 2003. године. Средњу Енглеску школу

науке („Gbongan Odeomu Anglican School Of Science“) завршио је 2008. године у Гбонгану, Нигерија. Државни универзитет Осун, Осогбо, Нигерија уписао је 2008. године, смер Индустијска хемија, који је завршио 2012. године са просечном оценом 4,10/5,00. Мастер академске студије на Универзитету у Илорину, Илорин, Нигерија, уписао је 2013. године. Мастер рад под називом „Синтеза, карактеризација и антимикуробна активност комплекса Au(II) са Шифовим базама“ одбранио је 2015. године под руководством проф. др С. О. Овалуде.

Temiloluwa T. Adejumo је у периоду од 2012. до 2013. године волонтирао у Националној омладинској служби као предавач, а од 2016. до 2018. године волонтирао је у аналитичкој лабораторији за контролу квалитета у Друри, Нигерија (Drug Chemical Industries). У оквиру светског дана заштите животне средине 2021. године учествовао је у санацији паркова дуж Земунског Кеја, Београд, Србија.

Докторске академске студије уписао је 2018. на Катедри за општу и неорганску хемију Универзитета у Београду - Хемијском факултету.

## **Б. Објављени научни радови и саопштења**

Temiloluwa T. Adejumo коаутор је једног саопштења на међународном и два саопштења на националним научним скуповима. Целокупна библиографија докторанда, категорисана према Правилнику о стицању истраживачких и научних звања (Сл. гласник РС, бр. 159/2020-82), дата је у Прилогу 1 овог извештаја.

## **В. Образложење теме**

**1. Научна област:** Хемија

**Ужа научна област:** Општа и неорганска хемија

## 2. Предмет рада

Испитивања планирана у оквиру ове докторске дисертације подразумевају изучавање каталитичких и координационих својстава кондензационих производа 2-ацетилпиридина и 2-хинолинкарбоксалдехида са Жираровим Т и П реагенсом и 2-ацетилтиазола са тиосемикарбазидом кроз синтезу и потпуну структурну карактеризацију њихових комплекса са јоном  $Zn(II)$ . Као лиганди биће коришћени и различити монодентати ( $NCO^-$ ,  $NCS^-$  и  $N_3^-$ ). Истраживање ће укључити оптимизацију реакционих услова, синтезу и детаљну структурну карактеризацију синтетисаних комплексних једињења у чврстом агрегатном стању и одговарајућим растворима. Синтетисани комплекси биће подвргнути испитивању потенцијалних каталитичких својстава на  $KA^2$  (кето-амин-алкил) реакцију. Како би се детаљније објаснила веза између електронске структуре комплекса и њихове реактивности и потенцијалних каталитичких својстава, комплекси ће бити испитана и путем квантно-механичких метода (DFT прорачун), са адекватним избором нивоа теорије.

## 3. Научни циљ истраживања

Научни циљ ове докторске дисертације обухвата:

- а) Синтезу лиганада, кондензационих производа 2-ацетилпиридина и 2-хинолинкарбоксалдехида са Жираровим Т и П реагенсом, као и 2-ацетилтиазола и тиосемикарбазида, и њихових комплекса са  $Zn(II)$  у присуству псеудохалогенида ( $NCO^-$ ,  $NCS^-$  и  $N_3^-$ );
- б) Структурну карактеризацију синтетисаних једињења;
- в) Испитивање каталитичке активности синтетисаних једињења на  $KA^2$  реакције;
- г) Испитивање електронске структуре квантно-механичким методама.

#### 4. Методе истраживања

У оквиру израде докторске дисертације биће коришћени следећи експериментални поступци, методе и технике:

- 1) Оптимизација експерименталних услова синтезе лиганата кондензационих производа 2-ацетилпиридина и 2-хинолинкарбоксалдехида са Жираровим Т и П реагенсом, као и 2-ацетилтиазола и тиосемикарбазида, и њихових комплекса са Zn(II) у присуству псеудохалогенида ( $\text{NCO}^-$ ,  $\text{NCS}^-$  и  $\text{N}_3^-$ ), која би укључивала промене различитих реакционих услова (тип растварача, температура, молски однос реактаната, реакционо време и сл.) у циљу повећања приноса производа и формирања монокристала комплексних једињења;
- 2) Елементална анализа за одређивање састава и чистоће добијених производа;
- 3) Инструменталне методе за карактеризацију добијених лиганата и координационих једињења:
  - NMR спектроскопија,
  - IR и UV-Vis спектроскопија,
  - Рендгенска структурна анализа монокристала;
- 4)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  каталитички протокол за одређивање потенцијалних каталитичких својстава синтетисаних комплексних једињења;
- 5) Теоријски DFT прорачуни за одређивање електронске структуре комплекса, ради утврђивања везе између структуре и реактивности и каталитичких својстава.

#### 5. Актуелност проблематике

Лиганди на бази хидразона су једна од најважнијих класа полидентатних лиганата која се захваљујући својој флексибилности могу хелирати за различите металне јоне.<sup>1</sup> Координационо понашање хидразона зависи од рН раствора, природе супституената и од положаја хидразонске групе у односу на друге функционалне

групе.<sup>2</sup> Поред тога, депротонација –NH групе, која се лако постиже посебно у комплексираном лиганду, доводи до формирања таутомерних анјонских врста са различитим координационим својствима. Интересовање за металне комплексе са лигандима на бази хидразона делимично је последица управо њихове потенцијалне примене као и катализатора.<sup>3,4</sup>

Хидразонски лиганди, добијени са Жираровим Т и П реагенсом (садрже NNO донорски сет атома), као и тиосемикарбазидом (садрже NNS донорски сет атома) су тридентатни лиганди који имају потенцијал да формирају мононуклеарне и бинуклеарне структуре са јонима метала.<sup>5</sup> Са друге стране, Zn(II) има способност да формира комплексе са различитим координационим бројем и различитом геометријом, омогућавајући овим комплексима да се понашају као добри катализатори у многим каталитичким реакцијама.<sup>8-10</sup>

Из наведених разлога већи део ове докторске дисертације био би посвећен синтези, потпуној структурној карактеризацији и испитивању каталитичких својстава комплекса Zn(II) са кондензационим производима 2-ацетилпиридина, 2-хинолинкарбоксалдехида и 2-ацетилтиазола са Жираровим Т и П реагенсом и тиосемикарбазидом који поседују различите монодентате (NCO<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup> и N<sub>3</sub><sup>-</sup>).

## **6. Очекивани резултати**

Очекивани резултати предложеног истраживања укључују експерименталну оптимизацију услова за синтезу лиганада кондензационих производа 2-ацетилпиридина и 2-хинолинкарбоксалдехида са Жираровим Т и П реагенсом, као и 2-ацетилтиазола и тиосемикарбазидом, и њихових комплекса са Zn(II) у присуству псеудохалогенида (NCO<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup> и N<sub>3</sub><sup>-</sup>), као и потпуну структурну карактеризацију у чврстом агрегатном стању и одговарајућим растворима. Добијени резултати истраживања би дали увид у молекулску структуру, као и у електронску структуру, ових једињења што би било од значаја за објашњење утицаја структуре на каталитичка својства.

Добијени резултати омогући ће нове увиде у везу између структуре и активности, као и допринети процени могуће примене NNO и NNS хидразонских комплекса Zn(II) као каталитички активних једињења.

## 7. Литература

1. Afkhami, F. A., Khandar, A. A., Mahmoudi, G., Maniukiewicz, W., Lipkowski, J., White, J. M., Waterman, R., García-Granda, S., Zangrando, E., Bauzá, A., & Frontera, A. (2016). Synthesis, X-ray characterization, DFT calculations and Hirshfeld surface analysis of Zn(  $\text{L}$  ) and Cd(  $\text{L}$  ) complexes based on isonicotinoylhydrazone ligand. *CrystEngComm*, 18(24), 4587–4596. <https://doi.org/10.1039/C6CE00877A>
2. Abedi, M., Yeşilel, O. Z., Mahmoudi, G., Bauzá, A., Lofland, S. E., Yerli, Y., Kaminsky, W., Garczarek, P., Zaręba, J. K., Ienco, A., Frontera, A., & Gargari, M. S. (2016). Tetranuclear manganese(II) complexes of hydrazone and carbohydrazone ligands: Synthesis, crystal structures, magnetic properties, Hirshfeld surface analysis and DFT calculations. *Inorganica Chimica Acta*, 443, 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2015.12.012>
3. Milenković, M. R., Papastavrou, A. T., Radanović, D., Pevec, A., Jagličić, Z., Zlatar, M., Gruden, M., Vougioukalakis, G. C., Turel, I., Anđelković, K., & Čobeljić, B. (2019). Highly-efficient N-arylation of imidazole catalyzed by Cu(II) complexes with quaternary ammonium-functionalized 2-acetylpyridine acylhydrazone. *Polyhedron*, 165, 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.03.001>
4. Pournalimardan, O., Chamayou, A.-C., Janiak, C., & Hosseini-Monfared, H. (2007). Hydrazone Schiff base-manganese(II) complexes: Synthesis, crystal structure and catalytic reactivity. *Inorganica Chimica Acta*, 360(5), 1599–1608. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.08.056>
5. Anđelković, K., Pevec, A., Grubišić, S., Turel, I., Čobeljić, B., Milenković, M. R., Keškić, T., & Radanović, D. (2018). Crystal structures and DFT calculations of mixed chloride-azide zinc(II) and chloride-isocyanate cadmium(II) complexes with the condensation product of 2-quinolinecarboxaldehyde and Girard's T reagent. *Journal of Molecular Structure*, 1162, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.02.074>
6. Čobeljić, B., Pevec, A., Stepanović, S., Milenković, M. R., Turel, I., Gruden, M., Radanović, D., & Anđelković, K. (2018). Structural diversity of isothiocyanato Cd(II) and Zn(II) Girard's T hydrazone complexes in solution and solid state: effect of H-bonding on coordination number and supramolecular assembly of Cd(II) complex in solid state. *Structural Chemistry*, 29(6), 1797–1806. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1155-8>
7. Romanović, M. Č., Čobeljić, B., Pevec, A., Turel, I., Anđelković, K., Milenković, M., Radanović, D., Belošević, S., & Milenković, M. R. (2017). 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. *Journal of Coordination Chemistry*, 70(14), 2425–2435. <https://doi.org/10.1080/00958972.2017.1343945>
8. de Gracia Retamosa, M., Matador, E., Monge, D., Lassaletta, J. M., & Fernández, R. (2016). Hydrazones as Singular Reagents in Asymmetric Organocatalysis. *Chemistry - A European Journal*, 22(38), 13430–13445. <https://doi.org/10.1002/chem.201602430>
  9. Li, G., Zhang, Q., Yang, S., Zhu, M., Fu, Y., Liu, Z., Xing, N., & Shi, L. (2022). Three new zinc(II) complexes: design, synthesis, characterization and catalytic performance. *Journal of Coordination Chemistry*, 75(9–10), 1416–1433. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2098472>
  10. Patel, A. K., Jadeja, R. N., Patel, N., Patel, R. N., Patel, S. K., Butcher, Ray, J., Kumar, S., & Kumar, G. (2022). Copper(II) hydrazone complexes derived from (Z)-N'-{(2-hydroxynaphthalen-1-yl)methylene}acetohydrazide: Synthesis, spectral characterization, electrochemical behaviour, density functional study, in vitro catalytic activity and molecular docking. *Results in Chemistry*, 4, 100244. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2021.100244>

## Г. Закључак

На основу свега изложеног сматрамо да предложена тема одговара савременим трендовима из области опште и неорганске хемије. Предложена тема докторске дисертације научно је утемељена и оправдана. Планираним начином реализације истраживања могу се остварити дефинисани циљеви докторске дисертације.

У складу са Законом о високом образовању и Статутом Универзитета у Београду-Хемијског факултета, сматрамо да кандидат испуњава све предвиђене услове за одобрење израде докторске тезе. На основу свега изложеног Комисија предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду - Хемијског факултета да одобри израду докторске тезе **Temiloluwa T. Adejumo-a**, мастер хемичара и студента докторских студија Универзитета у Београду-Хемијског факултета, под измењеним називом:

**„Синтеза, карактеризација и испитивање каталитичких својстава комплекса Zn(II)  
са хидразонским лигандима”**

**„Synthesis, characterization and evaluation of catalytic properties of Zn(II) complexes  
with hydrazone ligands”**

За ментора се предлаже др Божидар Чобељић, ванредни професор Универзитета у  
Београду - Хемијског факултета.

Списак радова предложеног ментора из којих се може видети да испуњава  
услове из Стандарда за акредитацију студијских програма дати су у Прилогу 2.

У Београду,

**КОМИСИЈА:**

10. 11. 2023.

1. Др Божидар Чобељић, ван. проф.  
Универзитет у Београду - Хемијски факултет
2. Др Катарина Анђелковић, ред. проф.  
Универзитет у Београду - Хемијски факултет у пензији
3. Др Маја Груден, ред. проф.  
Универзитет у Београду - Хемијски факултет
4. Др Матија Златар, научни саветник  
Универзитета у Београду – Институт за хемију,  
технологију и металургију



**Прилог 1: Библиографија докторанда, категорисана према Правилнику о стицању истраживачких и научних звања (Сл. гласник РС, бр. 159/2020-82)**

**M34** – Саопштења са међународним скупова штампана у изводу

1. Nevena Stevanović, Snežana Selaković, **Temiloluwa Adejumo**, Maja Šumar-Ristović, Božidar Čobeljić, Katarina Anđelković, *Synthesis and characterization of Zn(II) and Bi(III) complexes with N-substituted glycine hydrazones*, Twenty-second Annual Conference “YUCOMAT 2021”, August 30 - September 3, 2021, Herceg Novi, Montenegro, Book of Abstracts P.S.III.17. p 125. (isbn 978-86-919111-6-4)

**M64** – Саопштења са националних скупова штампана у изводу

1. **Temiloluwa T. Adejumo**, Katarina K. Anđelković, Dragana Mitić, Božidar Čobeljić, *Synthesis and characterization of Fe(III) and Mn(II) complexes with 2-acetylthiazolethiosemicarbazone*, Seventh Conference Of the Young Chemists Of Serbia, November 2<sup>nd</sup>, 2019, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts CS PP 11, p 89. (isbn: 978-86-7132-076-4)
2. **T. Adejumo**, D. Radanović, M. Zlatar, M. Gruden, K. Anđelković, B. Čobeljić, *Synthesis, characterization and DFT calculations of dinuclear Schiff base Mn(II) complex*, 27<sup>th</sup> conference of the Serbian crystallographic society, September 16–17, 2021, Kragujevac, Serbia, Book of Abstracts, pp 24–25. (isbn 978-86-6009-085-2)

**Прилог 2:** Изабрани радови предложеног ментора др Божидара Чобелића

- [1] M. R. Milenković, **B. Čobeljić**, K. Anđelković, I. Turel, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2018** (2018) 838–846 (<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.201701387>)
- [2] Milica R. Milenković, Argyro T. Papastavrou, Dušanka Radanović, Andrej Pevec, Zvonko Jagličić, Matija Zlatar, Maja Gruden, Georgios C. Vougioukalakis, Iztok Turel, Katarina Anđelković, **Božidar Čobeljić\***, *Polyhedron* **165** (2019) 22–30 (<https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.03.001>)
- [3] M. Stojičkov, S. Sturm, **B. Čobeljić**, A. Pevec, M. Jevtović, A. Scheitler, D. Radanović, L. Senft, I. Turel, K. Anđelković, M. Miehlich, K. Meyer, I. Ivanović-Burmazović, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020** (2020) 3347–3358 (<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.202000415>)
- [4] T. Keškić, **B. Čobeljić**, M. Gruden, K. Anđelković, A. Pevec, I. Turel, D. Radanović, M. Zlatar, *Crystal Growth & Design* **19** (2019) 4810–4821 (<http://dx.doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00760>)
- [5] D. Darmanović, I. N. Shcherbakov, C. Duboc, V. Spasojević, D. Hanžel, K. Anđelković, D. Radanović, I. Turel, M. Milenković, M. Gruden, **B. Čobeljić**, M. Zlatar, *The Journal of Physical Chemistry C* **123** (2019) 31142–31155 (<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08066>)