

Предмет: **Образложење теме докторске дисертације**

1. **Научна област:** Неорганска хемија
Координациона хемија
Бионеорганска хемија

2. **Предмет научног истраживања**

Испитивања планирана у оквиру ове докторске дисертације подразумевају изучавање координационих својстава кондензационих производа 2-ацетилтиазола и тиосемикарбазида, и 2,6-диацетилпиридина са Жираровим Т реагенсом кроз синтезу и потпуну структурну карактеризацију њихових комплекса са металима (Mn(II), Fe(III), Co(II), Cu(II) и Zn(II)) и два различита монодентата (N_3^- и H_2O). Новосинтетисани комплекси били би подвргнути испитивању квантно-механичким/хемијским методама ради одређивања магнетних својстава истих.

3. **Основне хипотезе**

Комплекси метала са бисхидразонским и тиосемикарбазонским лигандима последњих деценија добили су значајну пажњу због својих варијабилних својстава везивања, структурне разноликости и широког спектра потенцијално корисних биолошких својстава која се могу разликовати од лиганда или металних јона. Овај тип хелатора је посебно погодан за синтезу комплекса са неуобичајеним геометријама, као што су хептакоординовани 3d-метални комплекси у петоугаоно-бипирамидалном (PBPY-7) координационом окружењу. Поље њихове примене је прилично широко и обухвата дизајнирање

координационих полимера, супрамолекуларних домена и наноструктура, наноманета, као и истраживања *spin-crossover* и магнетних релаксационих процеса, фото–индукованих трансформација и магнетне анизотропије. Такође, РВРУ-7 *3d*-метални комплекси диацетилпиридин бис(хидразонских) лиганда су биоактивна једињења и показују својства попут миметика супероксид дисмутазе (СОД). Из наведених разлога већи део ове докторске дисертације био би посвећен синтези, потпуној структурној карактеризацији и испитивању магнетних, електронских и биолошких својстава комплекса *d*-метала са кондензационим производима 2-ацетилтиазола и тиосемикарбазида, 2,6-диацетилпиридина са Жираровим Т реагенсом који поседују различите монодентате (N_3^- и H_2O).

4. Циљ истраживања и очекивани резултати

Научни циљ ове докторске дисертације био би:

а) Синтеза лиганда кондензационог производа 2,6-диацетилпиридина и Жираровог Т реагенса и његових комплекса са $Zn(II)$, $Co(II)$ и $Cu(II)$ са монодентатним лигандом (H_2O) и $Fe(III)$ са псеудохалогенидом (N_3^-). Синтеза лиганда, кондензационог производа 2-ацетилтиазола и тиосемикарбазида, и његових комплекса са металима $Mn(II)$ и $Fe(III)$.

б) Карактеризација синтетисаних једињења.

в) Испитивање биолошке активности синтетисаних једињења.

Очекивани резултати би били синтеза, потпуна структурна карактеризација и одређивање магнетних својстава комплекса $Zn(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ и $Fe(III)$ са кондензационим производом 2-ацетилпиридина и Жираровог Т реагенса са монодентатима (H_2O и N_3^-), и комплекса $Mn(II)$ и $Fe(III)$ са кондензационим производом 2-ацетилтиазола и тиосемикарбазида. Истраживање базираће се на разликама у њиховој геометрији, спин стањима, електронској дистрибуцији, СОД активности, природи везивања и међуодносу тих фактора. Даље, радиће се

на рационализацији њихове биолошке активности помоћу електронске структуре комплекса и њихове геометрије.

5. Методе истраживања

За карактеризацију добијених једињења била би примењена елементална анализа, ИЦ спектроскопија, УЛ–ВИД спектроскопија и (^1H и ^{13}C) NMR спектроскопија. Комплекси добијени у облику монокристала били би окарактерисани применом рендгенске структурне анализе. Добијени подаци би дали увид у молекулску структуру ових једињења у чврстом стању и у раствору, што би било од значаја за објашњење утицаја структуре једињења на електронска и магнетна својства. Електронска парамагнетна резонантна спектроскопија (ЕПР) и квантно–механички метод ДФТ (теорија функционалне густине) користиће се за одређивање електронске структуре комплекса и врсте спински стања. Циклична волтаметрија биће коришћена за утврђивање редокс потенцијала неких од комплекса и радиће се даља истраживања на редокс активности истих (степен деградације супероксид радикалних анјона). Добијени резултати ће нам омогућити да стекнемо нове увиде у ефекте позитивно наелектрисаних функционалних група на редокс својства и потенцијалну СОД катализу комплекса диацетилпиридин бис(хидразона).

6. Литература

1. Stepan Stepanović, Ljubica Andjelković, Matija Zlatar, Katarina Andjelković, Maja Gruden–Pavlović, Marcel Swart, Role of Spin State and Ligand Charge in Coordination Patterns in Complexes of 2,6–Diacetylpyridinebis (semioxamide) with 3d–Block Metal Ions: A Density Functional Theory Study, *Inorg. Chem.* **52** (2013), 13415–13423.

DOI: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic401752n>

2. Amit K. Mondal, Arpan Mondal, Bijoy Dey, Sanjit Konar, Influence of the Coordination Environment on Easy–Plane Magnetic Anisotropy of Pentagonal

Bipyramidal Cobalt(II) Complexes, *Inorg. Chem.* **57** (16) (2018), 9999–10008.

DOI: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.inorgchem.8b01162>

3. Katarina Anđelković, Milica R. Milenković, Andrej Pevec, Iztok Turel, Ivana Z. Matic, Miroslava Vujčić, Dušan Sladić, Dušanka Radanović, Gabrijela Brađan, Svetlana Belošević, Božidar Čobeljić, Synthesis, characterization and crystal structures of two pentagonal–bipyramidal Fe(III) complexes with dihydrazone of 2,6–diacetylpyridine and Girard's T reagent. Anticancer properties of various metal complexes of the same ligand, *J. Inorg. Biochem.* **174** (2017), 137–149.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2017.06.011>

4. Gao–Feng Liu, Miloš Filipović, Frank W. Heinemann, Ivana I. Burmazović, Seven–Coordinate Iron and Manganese Complexes with Acyclic and Rigid Pentadentate Chelates and Their Superoxide Dismutase Activity, *Inorg. Chem.* **46** (2007), 8825–8835.

DOI: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic7012039>

5. Božidar Čobeljić, Andrej Pevec, Stepan Stepanović, Milica R. Milenković, Iztok Turel, Maja Gruden, Dušanka Radanović, Katarina Anđelković, 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** (2018), 1797–1806.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1155-8>

6. G. Brađan, B. Čobeljić, A. Pevec, I. Turel, M. Milenković, D. Radanović, M. Šumar–Ristović, K. Adaila, M. Milenković, K. Anđelković, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of pentagonalbipyramidal isothiocyanato Co(II) and Ni(II) complexes with 2,6–diacetylpyridine bis(trimethylammoniumacetohydrazone), *J. Coord. Chem.* (**69**) 2016, 801–811.

DOI: <https://doi.org/10.1080/00958972.2016.1139702>

7. Alicja Franke, Andreas Scheitler, Isabell Kenkel, Rainer Lippert, Achim Zahl, Domenico Balbinot, Norbert Jux, Ivana I. Burmazović, Positive Charge on Porphyrin Ligand and Nature of Metal Center Define Basic Physicochemical Properties of Cationic Manganese and Iron Porphyrins in Aqueous Solution, *Inorg. Chem.* **58** (15) (2019), 9618–9630.

DOI: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.inorgchem.8b03381>

8. Robert J. Laverick, Anthony B. Carter, Harry A. Klein, Anthony J. Fitzpatrick, Tony D. Keene, Grace G. Morgan, Jonathan A. Kitchen, Synthesis and characterisation of Fe(III) and Co(III) complexes of thiazolecontaining thiosemicarbazone ligands, *Inorganica Chimica Acta*, **463** (2017), 126–133.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.04.008>

9. Temiloluwa T. Adejumo, Nikolaos V. Tzouras, Leandros P. Zorba, Dušanka Radanović, Andrej Pevec, Sonja Grubišić, Dragana Mitić, Katarina K. Anđelković, Georgios C. Vougioukalakis, Božidar Čobeljić, Iztok Turel, Synthesis, Characterization, Catalytic Activity, and DFT Calculations of Zn(II) Hydrazone Complexes, *Molecules*, **25** (2020), 4043.

DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25184043>

10. Darinka Darmanović, Dušanka Radanović, Mima Jevtović, Iztok Turel, Andrej Pevec, Miloš Milčić, Maja Gruden, Matija Zlatar, Nataša Đorđević, Katarina Anđelković, Božidar Čobeljić, *Journal of Molecular Structure*, **1266** (2022), 133509.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.133509>