

Хемијски факултет Универзитета у Београду
Наставно-научном већу Хемијског факултета

ПРЕДМЕТ: Извештај комисије за преглед и оцену докторске дисертације **Душана П. Маленова**, мастер хемичара, асистента Хемијског факултета

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета одржаној 1. септембра 2016. године изабрани смо у Комисију за преглед и оцену докторске дисертације Душана П. Маленова, мастер хемичара, асистента Хемијског факултета, под насловом

**ИСПИТИВАЊЕ ПАРАЛЕЛНИХ ИНТЕРАКЦИЈА ДЕЛОКАЛИЗОВАНИХ π -СИСТЕМА У
КОМПЛЕКСИМА ПРЕЛАЗНИХ МЕТАЛА КВАНТНОХЕМИЈСКИМ И
ИНФОРМАТИЧКИМ МЕТОДАМА**

Пошто смо поднету дисертацију прегледали, подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. ПРИКАЗ САДРЖАЈА ДИСЕРТАЦИЈЕ

Докторска дисертација Душана П. Маленова написана је на 221 страни А4 формата и садржи 104 слике, 31 табелу и 210 литературних навода. Дисертација се састоји из 5 поглавља: 1. *Увод (О стекинг интеракцијама)*, 2. *Предмет истраживања и методологија*, 3. *Резултати и дискусија*, 4. *Закључак*, 5. *Литература*. Поред тога, дисертација садржи и захвалницу, изводе на српском и енглеском језику, садржај, биографију кандидата, списак радова и саопштења који су део дисертације, као и изјаве у складу са захтевима за похрањење у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду.

У *Уводу* су приказане геометријске и енергетске карактеристике паралелних стекинг интеракција ароматичних система и описани утицаји хетероатома,

супституената и координације прелазних метала на ове интеракције. Потом је дат приказ истраживања која се баве утицајем ароматичности и цикличности на стекинг интеракције. Посебан део посвећен је хелатним прстеновима, с обзиром да су њихове интеракције главна тема ове докторске дисертације. Приказани су резултати анализе хелат-арил и хелат-хелат стекинг интеракција у кристалним структурама из Кембричке базе структурних података, као и резултати прорачуна енергија хелат-арил стекинг интеракција.

У делу **Предмет истраживања и методологија** укратко су описани успостављени циљеви истраживања, а потом је дат опис методологије коришћене у току рада. Описан је значај разматрања кристалних структура за проучавање нековалентних интеракција. Приказани су начини рачунања мапа електростатичких потенцијала молекула, енергија нековалентних интеракција, разлагања енергија интеракција на компоненте, као и израчунавања енергија интеракција на CCSD(T)/CBS нивоу теорије, који се сматра „златним стандардом квантне хемије“. Након кратког осврта на методе функционала густине које укључују дисперзију, приказани су статистички параметри који су коришћени за процену њихове ефикасности. На крају овог поглавља наведени су сви програми коришћени у раду на овој докторској дисертацији.

Поглавље **Резултати и дискусија** подељено је на три дела. У делу *Стекинг интеракције η-координованих ароматичних прстенова* приказани су резултати анализе кристалних структура у којима се успостављају стекинг интеракције између координованих молекула бензена, као и између координованих циклопентадиенил-анјона. Потом су приказани резултати прорачуна енергија стекинг интеракција у модел-системима сендвич- и полусендвич-једињења, које су затим објашњене на основу електростатичких потенцијала молекула. На крају су упоређени резултати анализе кристалних структура и квантохемијских прорачуна и размотрено формирање супрамолекулских структура различитих органометалних једињења бензена и циклопентадиенил-анјона.

У делу *Стекинг интеракције између хелатног и ароматичног прстена* приказани су резултати CCSD(T)/CBS и DFT прорачуна енергија стекинг интеракција

између бензена и шесточланих хелатних прстенова *acac* типа прелазних метала са краја 3d низа (никл(II), бакар(II), цинк(II)) и прелазних метала 10. групе (никл(II), паладијум(II), платина(II)). Трендови у енергијама интеракција су потом расветљени анализом декомпозиције енергије и мапа електростатичких потенцијала.

У делу *Стекинг интеракције између два хелатна прстена* приказани су резултати CCSD(T)/CBS и DFT прорачуна енергија стекинг интеракција између два хелатна прстена *acac* типа прелазних метала 10. групе (никл(II), паладијум(II), платина(II)), као и између дитиоленских прстенова никла(II). Поред анализе декомпозиције енергије и разматрања мапа електростатичких потенцијала комплекса који садрже хелатне прстенове, у овом поглављу је описан и утицај супституената на стекинг интеракције дитиоленских прстенова.

У *Закључку* су сумирани и прокоментарисани најважнији резултати ове докторске дисертације, уз поређење са претходним резултатима на које се директно надовезују.

Поглавље *Литература* обухвата 210 навода из области истраживања, који исцрпно покривају све делове дисертације.

Б. КРАТАК ОПИС ПОСТИГНУТИХ РЕЗУЛТАТА

У оквиру ове докторске дисертације испитиване су паралелне стекинг интеракције η -координованих ароматичних лиганата и хелатних прстенова, и то претраживањем Кембричке базе структурних података и квантохемијским прорачунима.

Утврђено је да најјаче стекинг интеракције између координованих молекула бензена (-4,0 kcal/mol) и координованих циклопентадиенил-анјона (-3,3 kcal/mol) имају паралелно-смакнуте геометрије, и да су јаче од стекинг интеракција у димеру бензена (-2,7 kcal/mol). Међутим, анализа кристалних структура показала је да координовани бензен и циклопентадиенил-анјон формирају велики број стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима. Утврђено је да су стекинг

интеракције на великим хоризонталним померањима веома честе у кристалним структурама услед тога што њихове геометрије погодују успостављању стабилнијих супрамолекуларних структура. Стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима су веома типичне за сендвич-једињења бензена и циклопентадиенил-анјона, с обзиром да поседују око 75% енергије најјаче стекинг интеракције, док се код полусендвич-једињења ређе јављају, јер њихова јачина не прелази 55% енергије најјаче стекинг интеракције.

Прорачуни су показали да најјаче хелат-арил стекинг интеракције имају паралелно-смакнуте геометрије, док су хелат-арил стекинг интеракције на великим хоризонталним померањима значајно слабије. Утврђено је да јачине хелат-арил стекинг интеракција расту у 3d низу метала, услед јачања електростатичког привлачења, с обзиром на сличне дисперзионе интеракције. Тако хелатни прстен никла(II) *acac* типа са бензеном формира стекинг интеракцију енергије -5,4 kcal/mol, хелатни прстен бакра(II) интеракцију енергије -6,3 kcal/mol, док хелатни прстен цинка(II) са бензеном формира стекинг интеракцију енергије -7,2 kcal/mol. Утврђено је да у 10. групи не постоји оваква тренд у укупној јачини хелат-арил интеракција, с обзиром да електростатичке интеракције слабе, а дисперзионе интеракције јачају у низу никла(II), паладијум(II), платина(II), те да услед тога хелатни прстенови свих метала 10. групе формирају стекинг интеракције са бензеном које су сличних енергија.

Прорачуни урађени у овој докторској дисертацији показали су да су хелат-хелат стекинг интеракције јаче од хелат-арил интеракција. Испитан је утицај оријентације хелатних прстенова на јачину интеракција, те је утврђено да су хелат-хелат стекинг интеракције најјаче у антипаралелној оријентацији, док су интеракције у укрштеној и паралелној оријентацији слабије. Најјача стекинг интеракција између два хелата платине(II) *acac* типа достиже енергију од -9,7 kcal/mol, док су хелат-хелат стекинг интеракције за хелате паладијума(II) и никла(II) нешто слабије (-9,0 kcal/mol, односно -9,2 kcal/mol). Декомпозиција енергије показала је да енергије интеракција зависе од електростатичких интеракција, које слабе у групи, и од дисперзионих интеракција, које у групи јачају. Међутим, пораст јачине дисперзионих интеракција је

израженији него опадање јачине електростатичких, што за последицу има то да су енергије стекинг интеракција између хелата платине(II) најјаче. Геометрије најјачих хелат-хелат стекинг интеракција могу да буду и паралелно-смакнуте и готово еклипсне.

У овој докторској дисертацији анализиране су и кристалне структуре у којима се јављају хелат-хелат интеракције између *бис*(дитиоленских) прстенова никла(II). Показано је да су ове стекинг интеракције најчешће паралелно-смакнуте, те да се формирају тако да атом сумпора једног молекула буде близу атома никла другог молекула. CCSD(T)/CBS и DFT прорачуни показали су да најјаче интеракције између дитиоленских хелатних прстенова имају паралелно-смакнуту геометрију и достижу енергију од -10,4 kcal/mol, док интеракције са кратким сумпор-никл контактима имају енергије од око -9,6 kcal/mol. Потом су размотрене мапе електростатичких потенцијала несупституисаних и супституисаних *бис*(дитиоленских) комплекса никла(II), који су указали на могуће разлоге за често јављање стекинг интеракција са кратким сумпор-никл контактима.

В. УПОРЕДНА АНАЛИЗА РЕЗУЛТАТА КАНДИДАТА СА РЕЗУЛТАТИМА ИЗ ЛИТЕРАТУРЕ

Интересовање истраживача за стекинг интеракције у сталном је порасту последњих година, нарочито откад је показано да стекинг интеракције не треба везивати за ароматичност, те да неароматични системи (алифатични прстенови, хелатни прстенови, прстенови формирану водоничним везивањем) могу да формирају јаче стекинг интеракције од ароматичних. Стекинг интеракције су од посебног значаја у хемији материјала, бионеорганској хемији, инжењерингу кристала и супрамолекуларној хемији, као и у процесима хемијског и биолошког препознавања.

Раније анализе кристалних структура показале су да ароматични прстенови чешће формирају стекинг интеракције са хелатним него са другим ароматичним прстеновима. Ова докторска дисертација пружила је објашњење овог феномена; наима, хелат-арил стекинг интеракције (од -5,2 kcal/mol до -7,2 kcal/mol) јаче су од

одговарајућих арил-арил стекинг интеракција (-2,7 kcal/mol). Поред тога, у кристалним структурама доминирају паралелно-смакнуте геометрије хелат-арил интеракција, док резултати ове тезе показују да је то последица тога што су интеракције са овом геометријом најјаче, без обзира на то који јон метала се налази у хелатном прстену.

Раније анализе кристалних структура показале су да су хелат-хелат стекинг интеракције најчешће паралелно-смакнуте, али постоје и еклипсне стекинг интеракције између хелатних прстенова. У овој докторској дисертацији показано је да хелатни прстенови платине(II) и паладијума(II) формирају паралелно-смакнуте хелат-хелат стекинг интеракције, док хелатни прстенови никла(II) формирају најјаче стекинг интеракције у геометријама блиским еклипсој. Поред тога, у кристалним структурама доминирају стекинг интеракције са антипаралелном оријентацијом прстенова, док је ова докторска дисертација показала да су интеракције са овом оријентацијом најјаче.

Поред стекинг интеракција хелатних прстенова у којима постоји делокализација π -електрона, али који нису ароматични, ова докторска дисертација бавила се испитивањем стекинг интеракција ароматичних система који координују прелазне метале својим облацима π -електрона. Показано је да овако координовани ароматични прстенови имају велику тежњу ка формирању стекинг интеракција на великим хоризонталним померањима, и то чак и када су те интеракције веома слабе, а услед тога што геометрије ових интеракција омогућавају формирање веома стабилних супрамолекулских структура. У ранијим радовима показано је да су ове интеракције карактеристичне и за некоординоване ароматичне прстенове. Међутим, стекинг интеракције између координованих прстенова испитиване у оквиру ове тезе јаче су од стекинг интеракција између одговарајућих некоординованих прстенова.

Стекинг интеракције између *бис*(дитиоленских) комплекса прелазних метала од посебног су значаја за реакције ових комплекса са алкенима, с обзиром да испитивања механизма указују на то да је први ступањ ове реакције димеризација. У овој докторској дисертацији показано је да оваква димеризација подразумева формирање јаке стекинг интеракције (око -10 kcal/mol), те да *бис*(дитиолени)

никла(II) показују тенденцију ка стекинг интеракцијама са кратким сумпор-никл контактима, које су одлика и димера који ступају у реакције са алкенима.

Г. РАДОВИ И САОПШТЕЊА КОЈИ СУ ДЕО ДИСЕРТАЦИЈЕ

Резултати рада на овој докторској дисертацији објављени су до сада у 5 научних радова (1 као поглавље у књизи, а 4 у врхунским међународним часописима), а у току је рецензија 3 рада и припрема рукописа 2 рада. Поред тога, резултати су приказани у виду 12 саопштења на научним скуповима, од чега 4 у целости и 8 у изводу.

Поглавље у књизи међународног значаја (M14)

Dušan P. Malenov, Ivana S. Antonijević, Snežana D. Zarić, *Large Horizontal Displacements of Benzene-Benzene Stacking Interactions in Co-crystals*, In MULTI-COMPONENT CRYSTALS: SYNTHESIS, CONCEPTS, FUNCTION, Ed. by Edward R. T. Tiekink and Julio Zukerman-Schpector (2017) 255-271; ISBN: 978-3-11-046495-5; De Gruyter, Berlin, Germany.

<https://www.degruyter.com/view/books/9783110464955/9783110464955-011/9783110464955-011.xml>

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a)

Dušan P. Malenov, Goran V. Janjić, Vesna B. Medaković, Michael B. Hall, Snežana D. Zarić, *Noncovalent Bonding: Stacking Interactions of Chelate Rings of Transition Metal Complexes*, Coordination Chemistry Reviews 345 (2017) 318-341. (IF₂₀₁₆ = 13,324)

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854516304660>

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

Dušan P. Malenov, Dragan B. Ninković, Dušan N. Sredojević, Snežana D. Zarić, *Stacking of Benzene with Metal Chelates: Calculated CCSD(T)/CBS Interaction Energies and Potential Energy Curves*, ChemPhysChem 15 (2014) 2458-2461. (IF₂₀₁₄ = 3,419)

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cphc.201402114/abstract>

Dušan P. Malenov, Dragan B. Ninković, Snežana D. Zarić, *Stacking of Metal Chelates with Benzene: Can Dispersion-Corrected DFT Be Used to Calculate Organic-Inorganic Stacking?*, ChemPhysChem 16 (2015) 761-768. (IF₂₀₁₅ = 3,138)

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cphc.201402589/abstract>

Dušan P. Malenov, Jovan Lj. Dragelj, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Coordinating Benzenes Stack Stronger than Noncoordinating Benzenes, even at Large Horizontal Displacements*, *Crystal Growth and Design* 16 (2016) 4169-4172. (IF₂₀₁₆ = 4,055)

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.cgd.5b01514>

Радови на рецензији

Dušan P. Malenov, Ivana S. Antonijević, Snežana D. Zarić, *Stacking of Cp Organometallic Sandwich and Half-Sandwich Compounds. Strong Interactions of Sandwiches at Large Offsets Causes their Dominance in Crystal Structures.*

Dušan P. Malenov, Michael B. Hall, Snežana D. Zarić, *Influence of Metal Ion on Chelate-Aryl Stacking Interactions.*

Dušan P. Malenov, Snežana D. Zarić, *Chelated Metal Ion Modulates the Strength and Geometry of Stacking Interactions: CCSD(T)/CBS Energies and Potential Energy Surfaces for Chelate-Chelate Stacking.*

Радови у припреми

Dušan P. Malenov, Dušan B. Veljković, Edward N. Brothers, Michael B. Hall, Snežana D. Zarić, *Chelate-Chelate and Chelate-Aryl Stacking Governed by Electrostatic Potentials: The Case of Nickel Bis(Dithiolenes).*

Dušan P. Malenov, Snežana D. Zarić, *Can dispersion corrected DFT be used to calculate chelate-chelate stacking.*

Саопштења са међународних скупова штампана у целини (M33)

Dušan P. Malenov, Dragan B. Ninković, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Exploring the stacking of metal chelates with benzene by dispersion corrected DFT*, 12th International Conference of Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 2014.

Snežana D. Zarić, **Dušan P. Malenov**, Dragan B. Ninković, *Strong Stacking between Organic and Organometallic Molecules as the Key for Material Design*, TMS Middle East - Mediterranean Materials Congress on Energy and Infrastructure Systems (MEMA 2015), Doha, Qatar, January 2015.

Dušan P. Malenov, Snežana D. Zarić, *Interaction energies between metal chelates at high computational level and their DFT benchmarking*, First International Computational Science & Engineering Conference ICSEC, Doha, Qatar, May 2015.

Snežana D. Zarić, **Dušan P. Malenov**, Dragan B. Ninković, *Influence of metal atoms on organic-inorganic materials*, First International Computational Science & Engineering Conference ICSEC, Doha, Qatar, May 2015.

Саопштења са међународних скупова штампана у изводу (M34)

Dušan P. Malenov, Jovan Lj. Dragelj, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Parallel interactions of coordinated benzene molecules – the influence of coordination on preferred geometries and interaction energies*, International Summer School on Supramolecular Chemistry, Belgrade, Serbia, August 2013.

Snežana D. Zarić, Goran V. Janjić, Vesna B. Medaković, Dušan N. Sredojević, Dragan B. Ninković, D. Vojislavljević-Vasilev, **Dušan P. Malenov**, *Non-covalent interactions between metal complexes and aromatic rings*, Modeling & Design of Molecular Materials 2014, Kudova Zdroj, Poland, July 2014.

Suzana Đurđević, Goran V. Janjić, Dragan B. Ninković, Dušan Ž. Veljković, Jelena M. Andrić, **Dušan P. Malenov**, Snežana D. Zarić, *Crystallographic and quantum-chemical analysis of stacking interaction with benzene molecule*, Summer School on Applied Supramolecular Chemistry and Workshop on Theoretical Supramolecular Chemistry, Belgrade, July 2014.

Dušan P. Malenov, Jovan Lj. Dragelj, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Influence of coordination on stacking interactions of aromatic molecules*, 22nd Young Research Fellows Meeting, Paris, France, February 2015.

Саопштења са скупова националног значаја штампана у изводу (M64)

Jovan Lj. Dragelj, **Dušan P. Malenov**, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Interactions between two benzene molecules in sandwich compounds*, XIX Conference of the Serbian Crystallographic Society, Bela Crkva, Serbia, May 2012.

Dušan P. Malenov, Jovan Lj. Dragelj, Goran V. Janjić, Snežana D. Zarić, *Stacking or even larger displacement? Parallel interactions of organometallic sandwiches and half-sandwiches*, XXI Conference of the Serbian Crystallographic Society, Užice, Serbia, June 2014.

Dušan P. Malenov, Andrea J. Aladić, Vesna B. Medaković, Snežana D. Zarić, *Parallel interactions of coordinating cyclopentadienyl anions*, XXIII Conference of the Serbian Crystallographic Society, Andrevlje, Serbia, June 2016.

Dušan P. Malenov, Dušan Ž. Veljković, Michael B. Hall, Edward N. Brothers, Snežana D. Zarić, *Stacking interactions of nickel bis(dithiolenes)*, XXIV Conference of the Serbian Crystallographic Society, Vršac, Serbia, June 2017.

Е. ЗАКЉУЧАК

У овој докторској дисертацији кандидат Душан П. Маленов систематски је испитао паралелне интеракције између координованих ароматичних прстенова, хелатних и ароматичних прстенова, као и између два хелатна прстена. Ове интеракције су од великог значаја у хемији материјала, бионеорганској хемији, инжењерингу кристала и супрамолекулској хемији, као и у процесима хемијског и биолошког препознавања, што укључује почетне фазе хемијских реакција, асоцијацију молекула у раствору и интеракције протеина и нуклеинских киселина са лигандима.

Резултати приказани у овој тези су први који показују енергије хелат-арил и хелат-хелат стекинг интеракција израчунате на високом CCSD(T)/CBS нивоу теорије. Прорачуни урађени у овој дисертацији показали су да су стекинг интеракције делокализованих π -система у комплексима прелазних метала значајно јаче од стекинг интеракција између ароматичних система сличне величине. Такође, показано је да постоји тренд у енергијама хелат-арил интеракција за метале 3d низа, односно објашњено зашто у 10. групи ПСЕ такав тренд не постоји ни за хелат-арил ни за хелат-хелат интеракције. Показано је да су резултати квантохемијских прорачуна у доброј сагласности са експерименталним подацима у кристалним структурама. Поред тога, анализиране су и супрамолекулске структуре у појединим системима, како би се расветлили разлози за формирање интеракција које су (значајно) слабије од најјачих могућих за дате системе.

Рад на овој дисертацији резултовао је објављивањем 5 научних радова (један као поглавље у књизи, а 4 у истакнутим међународним часописима), док су још 3 рада на рецензији, а 2 у припреми. Међу њима се посебно истиче рад објављен у часопису изузетних вредности *Coordination Chemistry Reviews* (IF = 13,324, *Chemistry, Inorganic & Nuclear* (1/46)), на коме је кандидат први аутор. Овај рад је објављен у специјалном издању *Chemical Bonding in Inorganic Species – State of the Art*, поводом 50. годишњице од оснивања часописа. Поред научних радова, резултати ове докторске тезе представљени су у оквиру 12 саопштења на научним скуповима.

Комисија је мишљења да резултати ове докторске дисертације представљају значајан оригинални научни допринос у областима координационе хемије и стекинг интеракција. На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду да прихвати поднету докторску дисертацију Душана П. Маленова под насловом **Испитивање паралелних интеракција делокализованих π -система у комплексима прелазних метала квантнохемијским и информатичким методама** и одобри њену одбрану.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Весна Б. Медаковић, ментор

доцент Хемијског факултета Универзитета у Београду

др Снежана Д. Зарић

редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду

др Милош К. Милчић

ванредни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду

др Милена М. Петковић

ванредни професор Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду

др Драгана Р. Милић

редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду

У Београду, 18. децембра 2017. године