

**РУДАРСКО-ГЕОЛОШКИ ФАКУЛТЕТ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

11000 Београд 35, Ђушина 7
Тел: (011) 3219-100, Факс: (011) 3235-539



**FACULTY OF MINING AND GEOLOGY
UNIVERSITY OF BELGRADE**

Republic of Serbia, Belgrade, Ђуšina 7
Phone: (381 11) 3219-100, Fax: (381 11) 3235-539

Универзитет у Београду

Ректорат

Веће научних области техничких наука

Студентски трг 1, 11000 Београд

Д О П И С

У складу са закључком Већа научних области техничких наука Универзитета у Београду (02 број: 61206-4650/2-13 од 14. 10. 2013. године) који се односи на разматрање захтева за давање сагласности на предлог теме докторске дисертације кандидата Сабине З. Шутовић под називом „Синтеза и структурна микропорозних арсената и фосфата” упућујемо Вам коригован приказ са таксативно наведеним могућим научним доприносима.

Срдачан поздрав,

Декан
Рударско-геолошког факултета

Проф. др Иван Обрадовић

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ РУДАРСКО-ГЕОЛОШКОГ ФАКУЛТЕТА УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

На седници Наставно-научног већа Рударско-геолошког факултета од 20. јуна 2013. године (Одлука бр. 1/182 од 21. 6. 2013. године) именовани смо у Комисију за оцену подобности теме, кандидата и ментора за докторску дисертацију под називом:

„Синтеза и структурна карактеризација микропорозних арсената и фосфата”

коју је предложила дипл. инж. геологије Сабина Шутовић, истраживач-сарадник.

Комисија у саставу др Љиљана Карановић, редовни професор, др Александар Кременовић, редовни професор, др Предраг Вулић, научни сарадник, др Дејан Полети, редовни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду и др Тамара Ђорђевић, виши научни сарадник Института за минералологију и кристалографију Универзитета у Бечу, прегледала је достављени материјал и подноси следећи

ИЗВЕШТАЈ

1. БИОГРАФСКИ ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

Сабина Шутовић (девојачко презиме Ковач) рођена је 13. јануара 1982. године, у Копривници, Република Хрватска. Основну школу и гимназију завршила је у Сомбору. Рударско-геолошки факултет, Универзитета у Београду уписала је 2000. године, а дипломирала је 2006. године на Геолошком одсеку, Смер за минералологију и кристалографију, са темом „Кристалне структуре два нова арсената, $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$ и $\text{Ba}_{4,30}[\text{AsO}_{3,53}(\text{OH})_{0,47}]\text{Cl}$, добијена хидротермалном синтезом“, под менторством др Љиљане Карановић, редовног професора на Катедри за кристалографију.

Школске 2007/2008. године уписала је докторске студије на Рударско-геолошком факултету Универзитета у Београду. На докторским студијама положила је све планом и програмом предвиђене испите са просечном оценом 10. Списак положених испита на докторским студијама дат је у следећој табели:

Предмет	Семестар	ЕСПБ	Оцена
Кристалографија – одабрана поглавља	1	10	10
Инструменти и методе у кристалографији	1	10	10
Кристалографија савремених материјала – одабрана поглавља	1	10	10
Одређивање кристалних структура	2	10	10
Оптичка кристалографија	2	10	10
Теренска или лабораторијска активност	2	10	10
Рендгенска структурна анализа – одабрана поглавља	3	10	10
Физичка кристалографија	3	10	10
Семинарски рад (везан за тему докторске дисертације)	3	10	10
Израда докторске дисертације	4	20	10
Студијски истраживачки рад (везан за тему докторске дисертације)	4	10	10
Израда докторске дисертације	5	20	10
Студијски истраживачки рад (везан за тему докторске дисертације)	5	10	10
Израда докторске дисертације	6	20	10
Студијски истраживачки рад (везан за тему докторске дисертације)	6	10	10

Укупно остварено ЕСПБ 180 бодова са просечном оценом 10 (десет).
Звање истраживач-сарадник стакла је 2011. године.

Приказ активности у оквиру докторских студија

У оквиру лабораторијског рада дипл. инж. Сабина Шутовић, истраживач-сарадник, бавила се хидротермалном синтезом арсената, фосфата и ванадата Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sr, Ba и других катјона. За испитивање структура и својстава синтетисаних монокристала коришћене су методе рендгенске структурне анализе, како за монокристале тако и за поликристалне узорке, а за одабране узорке и SEM-EDX анализе, као и спектроскопске методе (инфрацрвена и раманска спектроскопија). Током докторских студија написала је пет семинарских радова везаних за тему докторске дисертације.

У оквиру предмета Кристалографија – одабрана поглавља написала је семинарски рад под насловом „Класификација фосфата“, који представља класификацију структура свих познатих фосфата по просторним групама и структурним типовима. У семинарском раду под називом „Раст кристала“ написаном у оквиру предмета Физичка кристалографија приказан је механизам раста кристала и дат је преглед различитих метода кристализације. У семинарском раду у оквиру предмета Инструментална кристалографија под називом „Прикупљање експерименталних података на дифрактометру Xcalibur“ укратко су описани поступци хидротермалне синтезе и припреме монокристала за прикупљање података. Такође, описани су и технички детаљи дифрактометра за монокристал Xcalibur, као и поступак прикупљања експерименталних података. Из предмета Оптичка кристалографија написан је семинарски рад под насловом „Решавање оптичких проблема коришћењем пројекција“. Из предмета Кристалографија савремених материјала – одабрана поглавља написан је опсежан рад под насловом „Методе испитивања материјала“ са описом педесетак метода значајних за испитивање савремених материјала.

Од 1. 9. 2008. године запослена је на Катедри за кристалографију Рударско-геолошког факултета где је до 31. 12. 2010. године била ангажована на пројекту основних истраживања из области хемије, број ОН142030 „Структурна и функционална хемија неких прелазних и постпрелазних елемената“, руководиоца др Дејан Полети, ред. проф. на Технолошко-металуршком факултету. Од 1. 1. 2011. године ангажована је на пројекту ИИИ45007 „0-3Д наноструктуре за примену у електроници и обновљивим изворима енергије: синтеза, карактеризација и процесирање“. Руководилац пројекта је др Горан Бранковић, научни саветник Института за мултидисциплинарна истраживања, а кандидаткиња је под директним менторством др Љиљане Карановић, ред. проф. руководиоца потпројекта „Структурни аспекти нано и других савремених материјала“. Такође, учесник је на међународном пројекту под називом „Structural Chemistry of Environmentally Relevant Arsenic Compounds: Theory and Experiment“, финансираном од стране Аустријског истраживачког фонда (FWF), који обухвата истраживања арсената и арсенита у циљу заштите животне средине. Руководилац овог пројекта је др Тамара Ђорђевић, виши научни сарадник, тренутно запослена на Универзитету у Бечу, Аустрија.

Досадашњи научно-истраживачки рад кандидаткиње односи се на синтезу и рендгенску структурну анализу, како минерала, тако и једињења добијених поступком хидротермалне синтезе. Рад се одвија у области кристалографије и

минералогije, а усмерен је на нискотемпературну хидротермалну синтезу монокристала и примену метода рендгенске дифракције на монокристалу за одређивање кристалних структура нових микропорозних арсената и фосфата.

Члан је Српског кристалографског друштва.

Списак објављених радова кандидата

M22 – Радови објављени у истакнутом међународном часопису

1. Karanović, Lj., Poleti, D., Đorđević, T., Šutović, S., Two new zincophosphates, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Zn}(\mu\text{-PO}_4)_2]$ and $(\text{NH}_4)[(\text{H}_3\text{N})\text{Zn}\{(\mu\text{-PO}_4)\text{Zn}\}_3]$: Crystal structures and relationships to similar open framework zinco- and aluminophosphates, *J. Solid State Chem.* (2011) **184**, 2506 – 2515.
IF=2.159; ISSN 0022-4596; doi:10.1016/j.jssc.2011.07.030

M23 – Радови објављени у међународном часопису

2. Đorđević, T., Šutović, S., Stojanović, J., Karanović, Lj., Sr-, Ba-, and Cd-arsenates with the apatite-type structure, *Acta Cryst.* (2008) **C64**, i82-i86.
IF=0.561; ISSN 0108-2701; doi: 10.1107/S0108270108023457

3. Šutović, S., Karanović, Lj., Poleti, D., Reinvestigation of $\text{Sr}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$, *Acta Cryst.* (2009) **C65**, i48-i51.

IF=0.782; ISSN 0108-2701; doi: 10.1107/S0108270109021519

4. Karanović, Lj., Šutović, S., Poleti, D., Đorđević, T., Pačevski, A., Substitutional and positional disorder in $\text{Sr}_{2.88}\text{Cu}_{3.12}(\text{PO}_4)_4$, *Acta Cryst.* (2010) **C66**, i42-i44.

IF=0.745; ISSN 0108-2701; doi: 10.1107/S0108270110007146

M34 - Саопштење са међународног скупа штампано у изводу

5. Đorđević, T., Kovač, S., Karanović, Lj., Two new arsenates, $\text{Sr}_5(\text{AsO}_4)_3\text{F}$ and $\text{Sr}_2(\text{Ba}_{2.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$, with apatite type structure, *European Journal of Mineralogy, Beihefte, Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, Deutsche Gesellschaft für Kristallwachstum und Kristallzüchtung, Gemeinsame Jahrestagung 5.3.-9.3., Bremen* (2007).

M64 – Саопштење са скупа националног значаја штампаног у изводу

6. Kovač, S., Kremenović, A., Kahlenberg, V., Crystal structure of a garnet with composition, $(\text{Fe}_{1.72}\text{Ca}_{1.05}\text{Mg}_{0.19})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, *XIV konferencija SKD*, Vršac, 28-30. juni 2007. (Izvodi radova, str. 30-31).

7. Šutović, S., Karanović, Lj., Poleti, D., A new inorganic-organic hybrid compound, bis(ethylenediammonium) catena-bis(phosphato(V)) zincate, $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2[\text{Zn}(\text{PO}_4)_2]$, *XVI konferencija SKD*, Divčibare, 1-3. oktobar 2009. (Izvodi radova, str. 10-11).

8. Šutović, S., Karanović, Lj., Poleti, D., Đorđević, T., Substitutional and positional disorder in $\text{Sr}_{2.87}\text{Cu}_{3.13}(\text{PO}_4)_4$, *XVI konferencija SKD*, Divčibare, 1-3. oktobar 2009. (Izvodi radova, str. 34-35).

9. Šutović, S., Karanović, Lj., Poleti, D., Đorđević, T., Hydrothermal synthesis and crystal structure of microporous $(\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)(\text{ZnPO}_4)_2$, *XVIII konferencija SKD*, Andrevlje, 2-4. jun 2011. (Izvodi radova, str 58-59), poster – nagrada za najbolji poster XVIII konferencije SKD.

10. Šutović, S., Đorđević, T., Karanović, Lj., Tsumcorite – like structure of arsenate $\text{BaMg}(\text{AsO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, *XX konferencija SKD*, Avala, Beograd, 13.-15. jun 2013. (Izvodi radova, str 72-73), poster – nagrada za najbolji poster XX konferencije SKD.

Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

Исказаним залагањем у раду на пројектима, као и до сада објављеним научним радовима Сабина Шутовић, дипл. инж. геологије, показала је не само велики интерес и несумњиву склоност, већ и способност и завидне резултате у досадашњем научно-истраживачком раду. Комисија је уверена да је кандидаткиња подобна да ради на предложеној теми докторске дисертације.

2. ПРЕДМЕТ И ЦИЉ ИСТРАЖИВАЊА

Научна област којој предложена тема припада јесте кристалографија, за коју је матична установа Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду.

Предмет рада и истраживања кандидатакиње биће нове кристалне фазе арсената и фосфата које садрже Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba и друге катјоне.

Арсенати представљају велику групу минерала у оквиру које су често присутни чврсти раствори и значајна јонска измена. По минералолошкој класификацији, коју је увео амерички минералог и геолог Ј. Д. Дана, арсенати се обично сматрају поткласом минерала групе фосфата због сличности величине и наелектрисања PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} јона. У структурама арсената и фосфата AsO_4 и PO_4 тетраедри најчешће се везују са тетраедарски или октаедарски координираним катјонима прелазних метала формирајући отворене структуре (слојеве или мреже) са широким опсегом различитих топологија. У шупљинама или порама у облику повезаних или неповезаних канала, тунела, кавеза и међуслојног простора могу се уградити различити ванмрежни јони (обично алкални и земноалкални катјони) или молекули (најчешће мали органски молекули), што чини ова једињења веома интересантним због њихових физичких и хемијских особина и потенцијалне примене. То су могући катализатори, апсорбенти, пигменти, јонски измењивачи, чврсти електролити, складишта нуклеарног и хемијског отпада итд..

Са кристалографске тачке гледишта веома је интересно да се у оквиру једног структурног типа јављају промене симетрије настале услед деловања више фактора (промене хемијског састава, неправилности у структури итд.) што доводи до настанка низа структурних варијетета. Синтезе нових једињења са различитим мрежним и ванмрежним катјонима могу да помогну у разумевању сложених механизма формирања и мењања структуре. Биће дискутовани механизми и чиниоци који утичу на промену структуре и симетрије у односу на већ познате структуре, што би требало да укаже на услове и разлоге настанка варијетета у оквиру одређених структурних типова и помогне разумевање фактора који одређују начине координације различитих мрежних и ванмрежних катјона. Из прегледа литературе може се закључити да је хемијска разноврсност како

анхидрованих тако и хидратисаних арсената и фосфата велика. Међутим, веома мали број једињења садржи ванмрежне катјоне, што додатно доприноси значају овог истраживања. Такође, биће синтетисана и испитивана нова неорганско-органска хибридна једињења са занимљивим кристалним структурама, физичко-хемијским особинама и потенцијалним применама у областима катализе, биологије, електропроводљивости, магнетизма и фотохемије. Уграђивање органских молекула у поре неорганског дела структуре представља важну методу за испитивање структурних модификација и услова синтезе нових органско-неорганских хибридних једињења. Прелиминарни резултати показали су да је могућа хидротермална синтеза нових арсената и фосфата који у порам садрже катјоне дипротонизованог етилендиаминa, $C_2H_4(NH_3)_2^{2+}$.

Циљеви предложене докторске дисертације јесу

1. нискотемпературна хидротермална синтеза,
2. кристалографска и кристалохемијска карактеризација синтетисаних монокристала у оквиру система $M1O-M2O-X_2O_5-(H_2O)-(NH_4^+)$, где је $M1$ једновалентни или двовалентни (K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}), $M2$ двовалентни или тровалентни (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+}), а X петовалентни (As^{5+} , P^{5+}) катјон.

Осим тога, циљ је да се у оквиру овог система синтетишу и монокристали који садрже молекуле органског једињења етилендиаминa, $C_2H_4(NH_2)_2$, или одговарајуће протонизоване форме.

Темељна истраживања кристалних структура синтетисаних монокристала имају за циљ детаљно разумевање механизма формирања одређене структурне топологије под утврђеним условима рН, температуре, притиска, концентрације јона итд. Уколико буду добијени нови кристали из подсистема $M1O-M2O-X_2O_5$, $M1O-X_2O_5$, $M1O-X_2O_5-H_2O$, $M2O-X_2O_5$ и $M2O-X_2O_5-H_2O-NH_4^+$, они ће такође бити предмет истраживања.

3. ПОЛАЗНЕ ХИПОТЕЗЕ

У данашње време истакнуто место у испитивању порозних и слојевитих структура заузимају структурне особине јер од њих зависе физичка и хемијска својства. Велики број структура арсената, фосфата, ванадата и силиката карактерише постојање слојева и тродимензионалне полиедарске мреже са порам различитих облика и величина. Попуњавањем пора и међуслојног простора различитим јонима и молекулима добија се материјал одређених особина. У кристалографским студијама ових једињења описан је низ поступака њихове синтезе и дат је приказ различитих топологија тродимензионалне мреже и слојева, као и начина попуњавања пора и међуслојног простора.

Арсенати су најраспрострањенија једињења арсена, једног од најјачих отрова у природи, али су недовољно проучавани и њихово кристалохемијско понашање и поља стабилности углавном су непознати. Иако су фосфати испитивани више од арсената, и даље постоји потреба за њиховим испитивањем јер формирају једињења изузетно интересантних особина које су последица порозне или слојевите структуре.

Нови синтетички арсенати и фосфати ретко граде потпуно непознате структуре. Много чешће припадају већ познатим структурним типовима, али са различитим тополошким, хемијским и физичким особинама, које могу бити интересантне и за примену. С кристалографске тачке гледишта, интересантно је да се у оквиру једног структурног типа јављају кристали који су различите симетрије и кристалишу у различитим просторним групама. Промена симетрије и просторне групе обично је последица више фактора, као што су нпр. врста, величина и наелектрисање јона који изграђују структуру, постојање слободног електронског пара, мреже водоничних веза и др. Осим тога, у оквиру истог структурног типа нека једињења садрже молекуле воде, а нека O^{2-} , OH^- , NH_4^+ , NH_3 и друге ванмрежне јоне и молекуле. То је последица вишеструких јонских измена мрежних и ванмрежних катјона и ањона различитог наелектрисања и потребе да се успостави електронеутралност једињења. Због присуства различитих ванмрежних јона и молекула настају различити системи водоничних веза што знатно утиче на физичка и хемијска својства.

4. НАУЧНЕ МЕТОДЕ ИСТРАЖИВАЊА

Планирано је да се за синтезу користи нискотемпературна хидротермална метода у челичним аутоклавима са тефлонским посудама. Моларни односи реагената, као и услови рН биће подешени тако да омогуће формирање анхидрованих или хидратисаних кристалних фаза арсената и фосфата. Температурни опсег хидротермалних синтеза биће у интервалу од 120 до 220 °C, а временски период између 96 и 240 сати. Производи реакције биће испрани дестилованом водом и на крају осушени на начин да се спречи евентуална дехидратација хидратисаних једињења.

Квалитет кристала провераваће се помоћу оптичког микроскопа или бинокуларне лупе, а добијени кристали биће анализирани методом рендгенске дифракције на монокристалу. Планирано је да структуре нових кристала буду одређене, а да већ познате типске структуре нових хемијских једињења буду утачњене помоћу стандардног софтверског пакета WINGX32.

За морфолошку и хемијску карактеризацију биће коришћена метода скенирајуће електронске микроскопије (SEM) допуњене енергетско-дисперзивним системом (EDS). Код кристала који буду захтевали прецизну квантитативну хемијску анализу користиће се електронска микросонда са таласно-дисперзивним рендгенским системом (WDS). Методе инфрацрвене (IR) и раманске спектроскопије биће коришћене за одређивање садржаја $H_2O/OH/NH_4^+/NH_3$.

У приоритете спада решавање сложених механизма настанка испитиваних кристалних фаза и поређење резултата са литературним подацима о сличним структурама. Резултати истраживања требало би да буду објављени у реномираним међународним часописима.

5. ОЧЕКИВАНИ НАУЧНИ ДОПРИНОС

Као основни научни допринос докторске дисертације очекује се да се развију оригинални поступци синтезе монокристала и одреде кристалне структуре микропорозних арсената и фосфата који садрже различите катјоне Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr и Ba, затим воду, ОН-групе, амонијак, амонијум-јоне и органске аминe. Као резултат предложених истраживања очекују се следећи појединачни научни доприноси:

- развој нискотемпературне хидротермалне методе за синтезу монокристала погодних за структурна истраживања методама рендгенске дифракције. Ова испитивања би показала под којим се експерименталним условима (температура, рН, концентрација, величина и наелектрисање уграђених јона и молекула итд.) формирају монокристали;
- оптимизација параметара и хемијског састава помоћу неколико одабраних услова синтезе;
- развој ефикасних поступака синтезе;
- детаљна структурна карактеризација синтетисаних монокристала методама рендгенске дифракције. Добијени структурни подаци треба да омогуће успостављање корелације између синтезе, структуре и особина ових једињења;
- утврђивање тополошких, хемијских и физичких карактеристика;
- указивање на потенцијалну техничку примену синтетисаних фосфата и арсената која се заснива на физичким и хемијским особинама које зависе од кристалне структуре. Познато је да се поједина једињења из ове групе могу користити као катализатори, апсорбенси итд.

6. ПЛАН ИСТРАЖИВАЊА И СТРУКТУРА РАДА

План истраживања обухвата хидротермалну синтезу и структурну карактеризацију нових синтетисаних кристала микропорозних арсената и фосфата који садрже јоне Mg, K, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr и Ba, воду, ОН-групе, амонијак, амонијум-јон, етилендиамин и друге ванмрежне јоне и молекуле. Прелиминарни резултати показали су да је хидротермална синтеза нових кристала могућа.

Планирано је да се хидротермалне синтезе и карактеризација нових кристалних фаза, као и публикавање добијених резултата раде паралелно. Према томе, студијски истраживачки рад може се поделити у три фазе:

1. Хидротермалне синтезе (промена параметара као што су рН, концентрација, температура, време итд. у циљу добијања жељених монокристала).
2. Одређивање кристалних структура методом рендгенске дифракције на монокристалу. Поређење хемијског састава добијеног на основу рендгенске структурне анализе и другим методама, (SEM-EDS, EMPA-WDS, IR и раманска спектроскопија).
3. Приказ предности и недостатака нискотемпературне хидротермалне методе за синтезу монокристала. Представљање структурних података нових добијених кристалних фаза и поређење са литературним подацима.

7. ЗАКЉУЧАК И ПРЕДЛОГ

На основу изложених података о научној заснованости теме за израду докторске дисертације и увида у досадашњи рад и резултате које је остварила кандидаткиња Сабина Шутовић, дипл. инж. геологије, Комисија сматра да је предложена тема **„Синтеза и структурна карактеризација микропорозних арсената и фосфата”** актуелна и занимљива првенствено са научног становишта, али и са становишта практичне примене нарочито у заштити животне средине. Део резултата већ је публикован у међународним часописима са SCI листе или саопштен на међународним и домаћим научним скуповима. Комисија сматра да је тема у потпуности научно заснована и на основу биографских и библиографских података закључује да кандидаткиња испуњава све услове да ради на предложеној теми докторске дисертације, јер постоје реални услови да у даљем истраживању може успешно реализовати постављене захтеве и добити нове оригиналне резултате.

Тема ове докторске дисертације припада научној области геологија, ужа научна област кристалографија, за које је матичан Рударско-геолошки факултет Универзитета у Београду. Комисија предлаже Наставно-научном већу РГФ-а да одобри израду наведене дисертације и да за ментора именује др Љиљану Карановић, редовног професора Рударско-геолошког факултета.

У Београду, 18. октобар 2013. године

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

1. Др Љиљана Карановић, ред. проф.
Рударско-геолошког факултета
2. Др Александар Кременовић, ред. проф.
Рударско-геолошког факултета
3. Др Предраг Вулић, научни сарадник
Рударско-геолошког факултета

4. Др Дејан Полети, ред. проф.
Технолошко-металуршког факултета
5. Др Тамара Ђорђевић, виши научни сарадник
Института за минералологију и кристалографију
Универзитета у Бечу