

Образац 3.

Факултет ТЕХНОЛОШКО-
МЕТАЛУШКИ

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

35/340

Веће научних области техничких наука

(Број захтева)

(Назив већа научне области коме се захтев
упућује)

13.11.2019.године

(Датум)

ЗАХТЕВ

**за давање сагласности на одлуку о прихватању теме докторске дисертације
и о одређивању ментора**

Молимо да, сходно члану 47. ст. 5. тач. 3. Статута Универзитета у Београду ("Гласник Универзитета", број 186/15-пречишћени текст и 189/16), дате сагласност на одлуку о прихватању теме докторске дисертације:

**„Хидрогелови поливинил-алкохола и хитозана са електрохемијски синтетисаним
наночестицама сребра за медицинске примене“**

(пун назив предложене теме докторске дисертације)

НАУЧНА ОБЛАСТ

Технолошко инжењерство

ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ:

1. Име, име једног од родитеља и презиме кандидата:

Катарина (Радојица) Нешовић

2. Претходно образовање (назив и седиште факултета, студијски програм):

Технолошко-металуршки факултет

Универзитет у Београду,

3. Година завршетка
претходног нивоа студија: 2016.

4. Година уписа на докторске студије: 2016.
-

5. Назив студијског програма
докторских студија:

Хемијско инжењерство

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ:

Име и презиме ментора: Весна Мишковић-Станковић

Звање: редовни професор

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. Katarina Nešović, Ana Janković, Vesna Kojić, Maja Vukašinović-Sekulić, Aleksandra Perić-Grujić, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, Silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels – Synthesis, biological and physicochemical properties and silver release kinetics, *Composites Part B: Engineering* 154 (2018) 175–185. ISSN 1359-8368 (Engineering, Multidisciplinary 3/86, IF(2018) = 6.864)

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.005>

2. Katarina Nešović, Ana Janković, Aleksandra Perić-Grujić, Maja Vukašinović-Sekulić, Tamara Radetić, Ljiljana Živković, Soo-Jin Park, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, Kinetic models of swelling and thermal stability of silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 77 (2019) 83–96. ISSN 1226-086X (Engineering, Chemical 14/137, IF(2018) = 4.978)

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.022>

3. Katarina Nešović, Vesna Kojić, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, Electrochemical Synthesis and Characterization of Silver Doped Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Hydrogels, *Corrosion* 73, 12 (2017), 1437-1447. ISSN 0010-9312 (Metallurgy & Metallurgical Engineering 18/74, IF(2017) = 1.927)
<https://doi.org/10.5006/2507>

4. Mohamed M. Abudabbus, Ivana Jevremović, Katarina Nešović, Aleksandra Perić-Grujić, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, In situ electrochemical synthesis of silver-doped poly(vinyl alcohol)/graphene composite hydrogels and their physico-chemical and thermal properties, *Composites Part B: Engineering* 140 (2018) 99–107. ISSN 1359-8368

(Engineering, Multidisciplinary 3/86, IF(2018) = 6.864)

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.017>

5. Mohamed M. Abudabbus, Ivana Jevremović, Ana Janković, Aleksandra Perić-Grujić, Ivana Matic, Maja Vukašinović-Sekulić, David Hui, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, Biological activity of electrochemically synthesized silver doped polyvinyl alcohol/graphene composite hydrogel discs for biomedical applications, *Composites Part B: Engineering* 104 (2016) 26–34. ISSN 1359-8368 (Engineering, Multidisciplinary 3/86, IF(2018) = 6.864) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.017>

Обавештавамо вас да је Наставно-научно веће

(назив надлежног тела факултета)

на седници одржаној 31.10.2019. године размотрило предложену тему и закључило да је
тема подобна за израду докторске дисертације јер садржи оригиналну идеју и да је од
значаја за развој науке, примену њених резултата, односно развој научне мисли уопште.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Проф Др Петар Ускоковић

- Прилог 1. Одлука Наставно-научног већа о прихватању теме и одређивању ментора
 2. Извештај Комисије о оцени научне заснованости теме докторске дисертације

**Напомена: Факултет доставља Универзитету захтев са прилозима у електронској форми
и у једном писаном примерку за архиву Универзитета**

ПОДАЦИ О МЕНТОРУ

за кандидата Катарина Нешовић

Име и презиме ментора: Весна Мишковић-Станковић

Звање: редовни професор

Списак радова који квалификују ментора за вођење докторске дисертације:

1. Katarina Nešović, Ana Janković, Vesna Kojić, Maja Vukašinović-Sekulić, Aleksandra Perić-Grujić, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, Silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels – Synthesis, biological and physicochemical properties and silver release kinetics, *Composites Part B: Engineering* **154** (2018) 175–185. ISSN 1359-8368 (Engineering, Multidisciplinary 3/86, IF(2018) = 6.864)
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.005>
2. Katarina Nešović, Ana Janković, Aleksandra Perić-Grujić, Maja Vukašinović-Sekulić, Tamara Radetić, Ljiljana Živković, Soo-Jin Park, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, Kinetic models of swelling and thermal stability of silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **77** (2019) 83–96. ISSN 1226-086X (Engineering, Chemical 14/137, IF(2018) = 4.978)
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.022>
3. Katarina Nešović, Vesna Kojić, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, Electrochemical Synthesis and Characterization of Silver Doped Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Hydrogels, *Corrosion* **73**, 12 (2017), 1437-1447. ISSN 0010-9312 (Metallurgy & Metallurgical Engineering 18/74, IF(2017) = 1.927) <https://doi.org/10.5006/2507>
4. Mohamed M. Abudabbus, Ivana Jevremović, Katarina Nešović, Aleksandra Perić-Grujić, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, *In situ* electrochemical synthesis of silver-doped poly(vinyl alcohol)/graphene composite hydrogels and their physico-chemical and thermal properties, *Composites Part B: Engineering* **140** (2018) 99–107. ISSN 1359-8368 (Engineering, Multidisciplinary 3/86, IF(2018) = 6.864)
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.017>
5. Mohamed M. Abudabbus, Ivana Jevremović, Ana Janković, Aleksandra Perić-Grujić, Ivana Matić, Maja Vukašinović-Sekulić, David Hui, Kyong Yop Rhee, Vesna Mišković-Stanković, Biological activity of electrochemically synthesized silver doped polyvinyl alcohol/graphene composite hydrogel discs for biomedical applications, *Composites Part B: Engineering* **104** (2016) 26–34. ISSN 1359-8368 (Engineering, Multidisciplinary 3/86, IF(2018) = 6.864)
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.017>

Заокружити одговарајућу опцију (А, Б, В или Г):

☒ А) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији техникотехнолошких, природно-математичких и медицинских наука ментор треба да има најмање три рада са SCI, SSCI, AHCI или SCIE листе, као и Math-Net.Ru листе.

Б) У случају менторства дисертације на докторским студијама у групацији друштвено-хуманистичких наука ментор треба да има најмање три рада са релевантне листе научних часописа (Релевантна листа научних часописа обухвата SCI, SSCI, AHCI и SCIE листе, као и ERIH листу, листу часописа које је Министарство за науку класификовало као M24 и додатну листу часописа коју ће, на предлог универзитета, донети Национални савет за високо образовање. Посебно се вреднују и монографије које Министарство науке класификује као M11, M12, M13, M14, M41 и M51.)

В) У случају израде докторске дисертације према ранијим прописима за кандидате који су стекли академски назив магистра наука ментор треба да има пет радова (референци) које га, по оцени Већа научних области, квалификују за ментора односне дисертације.

Г) У случају да у ужој научној области нема квалификованих наставника, приложити одлуку Већа докторских студија о именовању редовног професора за ментора.

ДЕКАН ФАКУЛТЕТА

Датум: 28.10.2019.

М.П.

Проф. др Петар Ускоковић

На основу чл. 40. став 3. Закона о високом образовању, чл. 112. став 3. Статута Универзитета у Београду, чл. 88. став 3. Статута ТМФ-а и чл. 43. Правилника о докторским студијама ТМФ-а на седници Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета од 31.10.2019. године, донета је

О Д Л У К А

о прихватању Реферата Комисије за оцену подобности теме и кандидата
за израду докторске дисертације

Прихвата се Реферат Комисије за оцену подобности теме и кандидата и одобрава израда докторске дисертације **Катарини Нешовић**, број индекса 4002/2016, под називом: **„Хидрогелови поливинил-алкохола и хитозана са електрохемијски синтетисаним наночестицама сребра за медицинске примене“**.

Одлуку о давању сагласности на предлог теме докторске дисертације доноси Универзитет у Београду.

За ментора се одређује др Весна Мишковић-Станковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, уз сагласност Комисије за докторске студије.

Одлуку доставити: Универзитету у Београду, кандидату, ментору, Служби за наставно студентске послове и архиви Факултета.

Д Е К А Н

Проф. др Петар Ускоковић

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Технолошко-металуршки факултет
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидата Катарине Нешовић, мастер инж. технологије за израду докторске дисертације

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета бр. 35/298 од 19.09.2019. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата Катарине Нешовић за израду докторске дисертације и научне заснованости теме *Хидрогелови поливинил-алкохола и хитозана са електрохемијски синтетисаним наночестицама сребра за медицинске примене.*

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Катарина Нешовић је рођена 24.11.1992. године, у Београду. Завршила је основну школу на Убу и Математичку гимназију у Београду, са просеком оцена 5,00 и Вуковом дипломом. На Технолошко-металуршки факултет (ТМФ) Универзитета у Београду се уписала школске 2011/2012. године, студијски програм Хемијско инжењерство, изборно подручје Електрохемијско инжењерство. Дипломирала је септембра 2015. године на Катедри за физичку хемију и електрохемију са оценом 10 на завршном раду и средњом оценом током студија је 9,48. Исте године је уписала мастер академске студије на студијском програму Хемијско инжењерство на Технолошко-металуршком факултету. Завршни мастер рад је одбранила у септембру 2016. године са оценом 10 и просечном оценом током мастер студија 10,00.

Школске 2016/17. се уписала на докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство, под руководством ментора проф. др Весне Мишковић-Станковић. На докторским студијама је положила све испите предвиђене програмом са просечном оценом 10,00.

Од 1. новембра 2016. је запослена у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета. Ангажована је на пројекту Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије (МПНТР) број III45019 „Синтеза, развој технологија добијања и примена наноструктурних мултифункционалних материјала дефинисаних својстава”, чији је руководилац проф. др Ђорђе Јанаћковић. Изабрана је у звање истраживач-приправник 23.02.2017., а у звање истраживач-сарадник 22.02.2018.

Била је ангажована у извођењу експерименталних вежби на Катедри за физичку хемију и електрохемију ТМФ-а из предмета Неметалне превлаке (2016/17, 2017/18, 2018/19, зимски семестар), Физичка хемија 1 (2017/18, 2018/19, летњи семестар) и Физичка хемија 2 (2017/18, 2018/19, зимски семестар) на основним студијама, као и из предмета Неметалне превлаке – одабрана поглавља (2016/17, 2017/18, 2018/19, зимски семестар) на мастер студијама. Учествовала је у изради експерименталног дела једног завршног рада (Саво Грујичић, “Корозиона стабилност базалтних влакана са карбонским наноцевима”, септембар 2019.), два мастер рада (Тамара Јевремовић, „Електрохемијско добијање и карактеризација филмова поливинил-алкохол/хитозан/графен са инкорпорисаним наночестицама сребра”, фебруар 2017., Ива Илић, „Електрохемијска синтеза и карактеризација наночестица сребра у хидрогеловима поливинил-алкохол/хитозан/графен”, септембар 2018.) и једне докторске дисертације (Mohamed Abudabbus, „Електрохемијска синтеза и карактеризација нанокомпозита поливинил-алкохола и наночестица сребра”, март 2018.).

У септембру 2017. године је учествовала у тренинг школи „Young Scientist Forum” у Солуну, Грчка, организованој од стране COST акције TD1305, у оквиру које је била и учесник пројекта Improved Protection of Medical Devices Against Infection (iPROMEDAI) од 2016. до 2018. године. Била је члан локалног организационог одбора COST Action TD1305 iPROMEDAI 7th MC, S&T and Focus Group meeting (Београд, 26.02.-02.03.2018.) и члан техничког одбора међународне конференције ЕЛМИНА 2018 (Београд, 27-29. август 2018.).

Говори енглески и руски језик. Члан је Српског хемијског друштва.

1.2. Сечено научноистраживачко искуство

Катарина Нешовић је студент докторских студија на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду од школске 2016/17. године, на студијском програму Хемијско инжењерство. На докторским студијама је положила све испите предвиђене програмом са просечном оценом 10,00, укључујући и одбраћен Завршни испит. У следећој табели је приказан преглед положених испита са оценама и стеченим ЕСПБ бодовима.

Редни број	Шифра	Назив	ЕСПБ	Оцена
1	ДЗМ2	Одабрана поглавља нумеричке анализе	5	10
2	Д101	Хемијска кинетика	5	10
3	ДТ2	Хемијска термодинамика	5	10
4	ДФП1	Аналогије феномена преноса	5	10
5	Д191	Електрохемијска кинетика и методе мерења	6	10
6	Д133	Електрокатализа	5	10
7	Д116	Структура и својства полимерних материјала	5	10
8	14Д004	Електрохемијско добијање полимерних и биокерамичких превлака	5	10
9	14Д160	Полимерни биоматеријали	5	10

10	Д167	Синтеза, својства и примена биокерамичких материјала	4	10
11	ДЗИ	Завршни испит	30	10
12	ДСЕНГ	Енглески језик	/	10
		Укупно	80	10,00

Катарина Нешовић је од новембра 2016. запослена у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета (ИЦТМФ), прво у звању истраживача-приправника, а затим у звању истраживача-сарадника. Током студија и у оквиру запослења на ИЦТМФ, учествује у истраживачим активностима на пројекту МПНТР „Синтеза, развој технологија добијања и примена наноструктурних мултифункционалних материјала дефинисаних својстава” (III45019).

До сада је објавила девет радова у међународним научним часописима (четири рада категорије М21а, три М21 и два М23). Из области истраживања којој припада предложена тема докторске дисертације објавила је четири рада у међународним часописима (1М21а, 3М21), на којима је први аутор. Саопштила је осам радова на скуповима националног значаја, штампана у изводу (катеорије М64), као и осам радова на међународним скуповима, штампана у изводу (катеорије М34). Такође је била рецензент шест научних радова у међународном часопису *Carbohydrate Polymers*.

У наставку је дат списак објављених радова и саопштења кандидата.

Рад у међународном часопису изузетних вредности (М21а)

1. Naghdi S., **Nešović K.**, Mišković-Stanković V., Rhee K.Y.: *Comprehensive electrochemical study on corrosion performance of graphene coatings deposited by chemical vapour deposition at atmospheric pressure on platinum-coated molybdenum foil*, Corrosion Science, Vol 130, 2018, pp. 31-44. ISSN 0010-938X (Metallurgy & Metallurgical Engineering 2/74, IF(2018) = 6.355) <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.021>
2. Abudabbus M.M., Jevremović I., **Nešović K.**, Perić-Grujić A., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *In situ electrochemical synthesis of silver-doped poly(vinyl alcohol)/graphene composite hydrogels and their physico-chemical and thermal properties*, Composites Part B: Engineering, Vol 140, 2018, pp. 99–107. ISSN 1359-8368 (Engineering, Multidisciplinary 3/86, IF(2018) = 6.864) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.12.017>
3. **Nešović K.**, Janković A., Kojić V., Vukašinović-Sekulić M., Perić-Grujić A., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels – Synthesis, biological and physicochemical properties and silver release kinetics*, Composites Part B: Engineering, Vol 154, 2018, pp. 175–185. ISSN 1359-8368 (Engineering, Multidisciplinary 3/86, IF(2018) = 6.864) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.08.005>
4. Mittal G., **Nešović K.**, Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Investigation of corrosion behaviour of carbon nanotubes coated basalt fabric as a reinforcement material*, Composites Part B: Engineering, Vol 178, 2019, 107493. ISSN 1359-8368 (Engineering, Multidisciplinary 3/86, IF(2018) = 6.864) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107493>

Рад у врхунском међународном часопису (М21)

1. **Nešović K.**, Kojić V., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Electrochemical Synthesis and Characterization of Silver Doped Poly(vinyl alcohol)/Chitosan Hydrogels*, Corrosion, Vol 73, No 12, 2017, pp. 1437-1447. ISSN 0010-9312 (Metallurgy & Metallurgical Engineering 18/74, IF(2017) = 1.927) <https://doi.org/10.5006/2507>
2. **Nešović K.**, Janković A., Perić-Grujić A., Vukašinović-Sekulić M., Radetić T., Živković Lj., Park S.J., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Kinetic models of swelling and thermal stability of silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels*, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol 77, 2019, pp. 83–96. ISSN 1226-086X (Engineering, Chemical 14/137, IF(2018) = 4.978) <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.022>
3. **Nešović K.**, Janković A., Radetić T., Vukašinović-Sekulić M., Kojić V., Živković Lj., Perić-Grujić A., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Chitosan-based hydrogel wound dressings with electrochemically incorporated silver nanoparticles – in vitro study*, European Polymer Journal, Vol 121, 2019, 109257. ISSN 0014-3057 (Polymer Science 14/87, IF(2018) = 3.621) <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109257>

Рад у међународном часопису (M23)

1. **Nešović K.**, Abudabbus M.M., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Graphene Based Composite Hydrogel for Biomedical Applications*, Croatica Chemica Acta, Vol 90, No 2, 2017, pp. 207-213. ISSN 0011-1643 (Chemistry, Multidisciplinary 144/166, IF(2018) = 0.731) <https://doi.org/10.5562/cca3133>
2. Lužajić Božinovski T., Marković D., Todorović V., Prokić B.B., Milošević I., Drndarević N., **Nešović K.**, Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *In vivo investigation of soft tissue response of novel silver/poly(vinyl alcohol)/graphene and silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels aimed for medical applications – the first experience*, Acta Veterinaria, Vol 68, No 3, 2018, pp. 321-339. ISSN 0567-8315 (Veterinary Sciences 96/140, IF(2018) = 0.656) ISSN 0567-8315. <https://doi.org/10.2478/acve-2018-0027>

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу – M34

1. **Nešović K.**, Abudabbus M.M., Jevremović I., Ivana Matić, Perić-Grujić A., Mišković-Stanković V.: *Electrochemical synthesis of silver/polyvinyl alcohol hydrogel nanocomposites*, Fourteenth Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade 2015., Programme and the Book of Abstracts, 2-1, p. 7
2. **Nešović K.**, Jevremović I., Mišković-Stanković V.: *Silver/polyvinyl alcohol/chitosan/graphene hydrogels - electrochemical synthesis and characterization*, Fifteenth Young Researchers' Conference – Materials Science and Engineering, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade 2016., Programme and the Book of Abstracts, 2-6, p. 10
3. **Nešović K.**, Janković A., Vukašinović-Sekulić M., Perić-Grujić A., Mišković-Stanković V.: *The influence of chitosan content on antibacterial properties and silver release for silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels*, Sixteenth Young Researchers' Conference – Materials Sciences and Engineering, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade 2017., Programme and the Book of Abstracts, 2-1, p. 7

4. Mišković-Stanković V., **Nešović K.**, Rhee K.Y.: *Electrochemical synthesis and characterization of biomedical silver doped poly(vinyl alcohol)/graphene composites*, 26th Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-26), Paris 2018.
5. **Nešović K.**, Janković A., Vukašinović-Sekulić M., Perić-Grujić A., Mišković-Stanković V.: *Nanocomposite Hydrogels Based on Poly(vinyl alcohol) and Chitosan with Silver Nanoparticles and Graphene Aimed for Wound Dressing Applications*, First International Conference On Electron Microscopy Of Nanostructures – ELMINA2018, Belgrade 2018., Book of Abstracts, PO2.23, p. 240
6. **Nešović K.**, Janković A., Vukašinović-Sekulić M., Perić-Grujić A., Kojić V., Mišković-Stanković V.: *Silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan and silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels – electrochemical synthesis, silver release and antibacterial properties*, Seventeenth Young Researchers' Conference – Materials Sciences and Engineering, Serbian Academy of Sciences and Arts, Belgrade 2018., Programme and the Book of Abstracts, 2-6, p. 11
7. **Nešović K.**, Janković A., Tamara Radetić, Kojić V., Perić-Grujić A., Mišković-Stanković V.: *Electrochemically synthesized silver nanoparticles for antibacterial applications*, 9th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries (ICOSECS-9), Targoviste 2019., Book of Abstracts S4_P_08, p. 229
8. Mišković-Stanković V., **Nešović K.**, Janković A., Radetić T., Perić-Grujić A., Vukašinović-Sekulić M., Kojić V., Rhee K.Y.: *Poly(vinyl alcohol)/chitosan hydrogels with electrochemically synthesized silver nanoparticles for wound dressing applications*, 7th Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe (RSE-SEE-7), Split 2019., Book of Abstracts, MAT-P-6, p. 121

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу – М64

1. **Nešović K.**, Jevremović I., Perić-Grujić A., Mišković-Stanković V.: *Elektrohemijsko dobijanje i karakterizacija hidrogelova na bazi polivinil alkohola sa nanočesticama srebra*, Treća konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd 2015., Kratki izvodi radova (CD), MN P 05, str. 77.
2. **Nešović K.**, Jevremović I., Mišković-Stanković V.: *Elektrohemijska sinteza i karakterizacija hidrogelova na bazi polivinil alkohola, hitozana i grafena sa inkorporisanim nanočesticama srebra*, Četvrta konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd 2016., Kratki izvodi radova (CD), MN O 03, str. 8.
3. **Nešović K.**, Janković A., Vukašinović-Sekulić M., Kojić V., Perić-Grujić A., Mišković-Stanković V.: *Poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels with silver nanoparticles for applications in biomedicine*, 54th Meeting of the Serbian Chemical Society, Belgrade 2017., Book of Abstracts, EH 08, p. 25
4. Janković A., **Nešović K.**, Vukašinović-Sekulić M., Kojić V., Perić-Grujić A., Mišković-Stanković V.: *The influence of chitosan content on swelling, release and biological properties of silver/poly(vinyl-alcohol)/chitosan/graphene hydrogels*, 55th Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad 2018., Book of Abstracts, EH P 05, p. 23
5. Janković A., **Nešović K.**, Stevanović M., Došić M., Kojić V., Vukašinović-Sekulić M., Mišković-Stanković V.: *Elektrohemijski sintetizovani bioaktivni kompoziti za medicinske primene (Electrochemically synthesized bioactive composites aimed for medical applications)*,

XII Kongres mikrobiologa Srbije sa međunarodnim učešćem, MIKROMED 2018 REGIO, Beograd 2018., Zbornik apstrakata, str. 162-163.

6. **Nešović K.**, Janković A., Perić-Grujić A., Mišković-Stanković V.: *Antibacterial silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan hydrogels for wound dressing applications*, 6th Conference of the Young Chemists of Serbia, Belgrade 2018., Book of Abstracts, NM07 PE4, p. 98

7. **Nešović K.**, Janković A., Tamara Radetić, Kojić V., Mišković-Stanković V.: *Novi materijali za obloge za rane sa elektrohemijski sintetisanim nanočesticama srebra*, 56. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš 2019., Knjiga apstrakata, EHO3, p. 27

8. Janković A., **Nešović K.**, Stevanović M., Došić M., Vukašinović-Sekulić M., Mišković-Stanković V.: *Elektrohemijski sintetizovani kompoziti sa inkorporiranim antibakterijskim agensima*, 56. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš 2019., Knjiga apstrakata, EHP1, p. 28

Учесће на сајмовима

1. **Nešović K.**, Janković A., Vukašinović-Sekulić M., Mišković-Stanković V.: *Nanokompozitni hidrogelovi srebro/polivinil-alkohol/grafen dobijeni elektrohemijskim postupkom za primene u medicini*, 61. Međunarodni Sajam tehnike i tehničkih dostignuća, Beograd, 15-19. maj 2017.

Награда на изложби – M104

1. Mišković-Stanković V., Janković A., **Nešović K.**: *Pronalazak „Novi polivinil-alkohol/hitozan/grafen hidrogelovi sa nanočesticama srebra za primene u biomedicini“*, Srebrna medalja sa likom Nikole Tesle, 35. Međunarodna izložba pronalazaka, novih tehnologija i industrijskog dizajna „Pronalazaštvo-Beograd 2018“, Savez pronalazača i autora tehničkih unapređenja Beograda, Beograd 2018., Catalogue, p. 76

2. Mišković-Stanković V., Janković A., **Nešović K.**: *Pronalazak „Novi polivinil-alkohol/hitozan/grafen hidrogelovi sa nanočesticama srebra za primene u biomedicini“*, Awarded Cup of Organizer of International Salon of Inventions and New Technologies "New time" (Sevastopol), 35. Međunarodna izložba pronalazaka, novih tehnologija i industrijskog dizajna „Pronalazaštvo-Beograd 2018“, Savez pronalazača Beograda, Beograd 2018., Catalogue, p. 76

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу досадашњег рада на пројекту МПНТР III45019 и остварених резултата током докторских студија, Катарина Нешовић, мастер инж. технологије, је показала мотивацију и способност за бављење научноистраживачким радом. Из области докторске дисертације је до сада објавила један рад у међународном часопису изузетних вредности, три рада у врхунским међународним часописима, као и осам саопштења на скуповима националног значаја (категорије М64) и осам саопштења на међународним скуповима (категорије М34). Осим тога, објавила је још пет радова (3М21а, 2М21) из области електрохемије, а такође је и рецензирала шест научних радова у међународним часописима. Према наведеним подацима, Катарина Нешовић испуњава све потребне услове за рад на предложеној теми докторске дисертације.

2. Предмет и циљ истраживања

У последње време, у свету науке све више расте интересовање за откривањем нових материјала за облоге за ране. Уобичајени материјали који се тренутно највише користе, нпр. газе и завоји, су у стању да пруже само физичку заштиту ране и њене околине током процеса зарастања, и као такви имају велики број недостатака [1]. Као прво, иако су у почетку стерилни, ови материјали су веома подложни бактеријским инфекцијама и представљају ризик по здравље пацијената, посебно у случају лечења хроничних рана. Осим тога, традиционалне облоге за ране се најчешће праве на бази памучних материјала, који имају тенденцију да се брзо суше, тако да имају слабу моћ регулације влажности, што је један од кључних фактора приликом зарастања ране. Исушење облоге и саме околине ране такође може довести до лепљења облоге за рану, што може проузроковати оштећење ткива приликом замене облоге. С друге стране, због подложности бактеријским инфекцијама, ове облоге се морају мењати врло често, што додатно повећава ризик од оштећења ткива и може успорити процес зарастања. Такође се, како би се спречила инфекција, морају топично и/или системски примењивати и лекови (најчешће антибиотици), што повећава ризик од развијања резистенције многих бактеријских сојева, а што је веома распрострањен и озбиљан проблем у данашње време [2].

У покушају да се ублаже и отклоне ризици које са собом носи примена традиционалних облога за ране, у последњих неколико деценија прибегава се осмишљавању нових материјала побољшаних својстава. Ови нови материјали су најчешће засновани на биополимерним хидрогеловима и филмовима, за које се показало да поседују значајно побољшана својства – на пример бољу пермеабилност за пару и гасове, ниску адхезивност, високу моћ бубрења, сорпције и регулације влажности, као и одличну биокомпатибилност [3]. Избор полимерних компонената је веома широк, а најчешћи су полимери природног порекла као што су алгинат [4], целулоза [5], хитин и хитозан [6], али и синтетски полимери, укључујући поливинил-алкохол [7] и поливинил-пиролидон [8]. Често се истраживања фокусирају и на испитивање њихових бленди, кополимера и графт-кополимера [9,10], као и хемијски модификованих деривата [11,12].

Осим побољшања физичких својстава облога за ране, значајна пажња се поклања и инкорпорацији антибактеријских агенаса у саму облогу, која би на тај начин пружила и активну заштиту од бактеријских инфекција. Са овог аспекта, у последње време је приметно да истраживања избегавају примену антибиотика и прибегавају новим антибактеријским компонентама, које би могле да пруже исту или бољу антибактеријску активност, али без ризика од бактеријске резистенције. Један од најраспрострањенијих алтернативних антибактеријских агенаса, који не изазивају бактеријску резистенцију, су свакако наночестице сребра, због њиховог познатог дејства на широки спектар микроорганизама [13]. Сам механизам антибактеријског дејства наночестица сребра је веома често испитиван, али још увек није потпуно разјашњен, мада је познато да укључује оштећење цитоплазматичне мембране бактеријских ћелија, ометање репликације ДНК везивањем за функционалне групе које садрже сумпор и фосфор, инхибицију респираторних процеса, као и настајање реактивних кисеоничних врста, што доводи до оштећења мембране [13–15]. Услед њихове веома јаке и разнолике антибактеријске активности, наночестице сребра су постале веома популаран избор антибактеријског агенса у облогама за ране на бази полимерних материјала [13]. Приликом синтезе

наночестица сребра, мора се водити рачуна о потенцијалним токсичним ефектима, у случају коришћења хемијских редукционих агенаса. Управо из овог разлога је приметан тренд истраживања у погледу нових, нетоксичних и еколошки прихватљивих метода синтезе наночестица сребра. Једна од „зелених“ метода, које омогућују добијање потпуно нетоксичних материјала, је електрохемијска синтеза наночестица сребра, којом се редукција Ag^+ јона врши искључиво применом електричне струје [16–18]. Електрохемијским поступком синтезе се наночестице сребра могу добити *in* или *ex situ*, тј. у колоидним дисперзијама полимера [17–24], или директно унутар полимерне матрице хидрогела [16,17,20,25–27], а синтеза се може вршити галваностатски [21,24,28] или под условима константног напона [16–18]. У овом раду ће бити испитана могућност електрохемијске синтезе наночестица сребра у хидрогеловима поливинил-алкохол/хитозан и поливинил-алкохол/хитозан/графен *in situ* електрохемијском редукцијом у условима константног напона, што ће бити детаљније објашњено у наредним одељцима.

3. Полазне хипотезе

Предмет истраживања ове докторске дисертације је добијање нових материјала за облоге за ране са побољшаним својствима, на бази синтетског полимера поливинил-алкохола (PVA) и природног полисахарида хитозана (CHI). Поливинил-алкохол је биокompatibilан синтетски полимер, са високим модулом еластичности и добром моћи апсорпције, који се веома често примењује у биомедицинске сврхе, док је хитозан полисахарид са својствима поликатјонског макромолекула и природном антибактеријском активношћу [29–31]. Хидрогелови поливинил-алкохол/хитозан (PVA/CHI) биће добијени једноставним поступком у неколико циклуса замрзавања и одмрзавања, што омогућава формирање високоумрежене полимерне матрице без примене токсичних хемијских умрежавајућих агенаса [32–35]. Такође, биће припремљени хидрогелови са и без додатка графена (Gr), како би се испитао утицај овог пуниоца на својства полимерне матрице. Графен је нови материјал интересантних својстава, који се често истражује у области биокompatibilних материјала, као додаток за ојачање матрице и побољшање њених механичких својстава, термичке стабилности, електричне и топлотне проводљивости [36–38]. Показало се да додаток малих количина графена доводи до побољшања термичке стабилности [25,27,39] и механичких својстава [21,39] нанокомпозита на бази PVA.

Основни циљ овог истраживања је припрема хидрогелова поливинил-алкохол/хитозан (PVA/CHI) и поливинил-алкохол/хитозан/графен (PVA/CHI/Gr) поступком замрзавања и одмрзавања, ради добијања умрежених матрица, погодних за инкорпорацију наночестица сребра као антибактеријског агенса новим електрохемијским *in situ* поступком. Електрохемијска синтеза наночестица сребра ће се вршити потенциостатски, директно унутар матрице хидрогелова, претходно набубрелих у воденом раствору сребро-нитрата различитих концентрација, као прекурсора Ag^+ јона [16,17,27]. Добијање наночестица сребра електрохемијским методама омогућава избегавање потенцијално токсичних хемијских редукционих агенаса. Како је природни полимер хитозан познат стабилизатор наночестица сребра, који такође поседује и способност редукције Ag^+ јона [40–45], биће испитан и утицај хитозана на ефикасност електрохемијске синтезе, варирањем његовог садржаја у хидрогеловима.

4. Научне методе истраживања

Хидрогелови поливинил-алкохол/хитозан и поливинил-алкохол/хитозан/графен биће добијени умрежавањем физичком методом замрзавања и одмрзавања, док ће синтеза наночестица сребра бити вршена *in situ* у матрицама набубрелих дискова хидрогелова, поступком електрохемијске редукције под условима константног напона.

Физичко-хемијска својства добијених нанокомпозитних хидрогелова биће испитана следећим методама: УВ-видљива спектроскопија, инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом, Раманова спектроскопија, скенирајућа електронска микроскопија са енергетском дисперзионом спектроскопијом, трансмисиона електронска микроскопија, динамичко расипање светлости, рендгенска фотоелектронска спектроскопија, циклична волтаметрија, термогравиметријска анализа и скенирајућа диференцијална калориметрија. Кинетика бубрења хидрогелова биће праћена гравиметријски, у раствору фосфатног пуфера на 37 °C како би се имитирали физиолошки услови. Кинетика отпуштања сребра ће такође бити испитана у раствору фосфатног пуфера на 37 °C током 28 дана, а концентрација отпуштеног сребра ће бити измерена методом атомске апсорпционе спектроскопије. Добијени профили бубрења и отпуштања сребра биће фитовани различитим литературним моделима, како би се квантификовали дифузиони и кинетички параметри [46–54]. Коначно, потенцијал примене добијених хидрогелова биће утврђен испитивањем њихових биолошких својстава – антибактеријске активности и цитотоксичности. Антибактеријска активност хидрогелова са и без наночестица сребра ће бити испитана тестом у суспензији и агар-дифузионим тестом према бактеријским сојевима *Staphylococcus aureus* TL и *Escherichia coli* ATCC 25922, док ће се цитотоксичност испитивати тестом искључења боје, као и 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенил тетразолијум-бромид (MTT) тестом, на ћелијским линијама хуманих (MRC-5) и мишијих (L929) фибробласта.

Литература

- [1] Stashak T.S., Farstvedt E., Othic A.: *Update on Wound Dressings: Indications and Best Use*. Clinical Techniques in Equine Practice, Vol 3, No 2, 2004, pp. 148–63.
- [2] Blair J.M.A., Webber M.A., Baylay A.J., Ogbolu D.O., Piddock L.J. V.: *Molecular mechanisms of antibiotic resistance*. Nature Reviews Microbiology, Vol 13, No 1, 2015, pp. 42–51.
- [3] Caló E., Khutoryanskiy V. V.: *Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products*. European Polymer Journal, Vol 65, 2015, pp. 252–67.
- [4] Sun J., Tan H.: *Alginate-based biomaterials for regenerative medicine applications*. Materials, Vol 6, No 4, 2013, pp. 1285–309.
- [5] Hebeish A., Hashem M., El-Hady M.M.A., Sharaf S.: *Development of CMC hydrogels loaded with silver nano-particles for medical applications*. Carbohydrate Polymers, Vol 92, No 1, 2013, pp. 407–13.
- [6] Jayakumar R., Prabakaran M., Sudheesh Kumar P.T., Nair S. V., Tamura H.: *Biomaterials based on chitin and chitosan in wound dressing applications*. Biotechnology Advances, Vol 29, No 3, 2011, pp. 322–37.

- [7] Bhowmick S., Koul V.: *Assessment of PVA/silver nanocomposite hydrogel patch as antimicrobial dressing scaffold: Synthesis, characterization and biological evaluation*. Materials Science and Engineering: C, Vol 59, 2016, pp. 109–19.
- [8] Jovanović Ž., Krklješ A., Stojkovska J., Tomić S., Obradović B., Mišković-Stanković V., Kacarevic-Popovic Z.: *Synthesis and characterization of silver/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) hydrogel nanocomposite obtained by in situ radiolytic method*. Radiation Physics and Chemistry, Vol 80, No 11, 2011, pp. 1208–15.
- [9] Nguyen T.T.T., Tae B., Park J.S.: *Synthesis and characterization of nanofiber webs of chitosan/poly(vinyl alcohol) blends incorporated with silver nanoparticles*. Journal of Materials Science, Vol 46, No 20, 2011, pp. 6528–37.
- [10] Bal A., Çepni F.E., Çakir Ö., Acar I., Güçlü G.: *Synthesis and Characterization of Copolymeric and Terpolymeric Hydrogel-Silver Nanocomposites Based on Acrylic Acid , Acrylamide and Itaconic Acid : Investigation of Their Antibacterial Activity Against Gram-Negative Bacteria*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol 32, No 02, 2015, pp. 509–18.
- [11] Zhou Y., Dong Q., Yang H., Liu X., Yin X., Tao Y., Bai Z., Xu W.: *Photocrosslinked maleilated chitosan/methacrylated poly (vinyl alcohol) bicomponent nanofibrous scaffolds for use as potential wound dressings*. Carbohydrate Polymers, Vol 168, 2017, pp. 220–6.
- [12] Zhang D., Zhou W., Wei B., Wang X., Tang R., Nie J., Wang J.: *Carboxyl-modified poly(vinyl alcohol)-crosslinked chitosan hydrogel films for potential wound dressing*. Carbohydrate Polymers, Vol 125, 2015, pp. 189–99.
- [13] Rai M., Yadav A., Gade A.: *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*. Biotechnology Advances, Vol 27, No 1, 2009, pp. 76–83.
- [14] Duran N., Duran M., de Jesus M.B., Seabra A.B., Favaro W.J., Nakazato G.: *Silver nanoparticles: A new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity*. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine, Vol 12, No 3, 2016, pp. 789–99.
- [15] Feng Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.O.: *A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on Escherichia coli and Staphylococcus aureus*. Journal of Biomedical Materials Research, Vol 52, No 4, 2000, pp. 662–8.
- [16] Nešović K., Janković A., Perić-Grujić A., Vukašinović-Sekulić M., Radetić T., Živković L., Park S.J., Yop Rhee K., Mišković-Stanković V.: *Kinetic models of swelling and thermal stability of silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol 77, 2019, pp. 83–96.
- [17] Nešović K., Janković A., Kojić V., Vukašinović-Sekulić M., Perić-Grujić A., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Silver/poly(vinyl alcohol)/chitosan/graphene hydrogels – Synthesis, biological and physicochemical properties and silver release kinetics*. Composites Part B: Engineering, Vol 154, 2018, pp. 175–85.
- [18] Katarina Nešović, Janković A., Radetić T., Vukašinović-Sekulić M., Kojić V., Živković L., Perić-Grujić A., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Chitosan-based hydrogel wound dressings with electrochemically incorporated silver nanoparticles – in vitro study*. European Polymer Journal, 2019.
- [19] Jovanovic Z., Radosavljevic A., Kacarevic-Popovic Z., Miskovic-Stankovic V.: *Silver/poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) nanocomposites obtained by the electrochemical synthesis*. Hemijska Industrija, Vol 65, No 6, 2011, pp. 687–96.
- [20] Abudabbus M.M., Jevremović I., Janković A., Perić-Grujić A., Matić I., Vukašinović-Sekulić M., Hui D., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Biological activity of*

- electrochemically synthesized silver doped polyvinyl alcohol / graphene composite hydrogel discs for biomedical applications*. Composites Part B: Engineering, Vol 104, 2016, pp. 26–34.
- [21] Surudžić R., Janković A., Bibić N., Vukašinović-Sekulić M., Perić-Grujić A., Mišković-Stanković V., Park S.J., Rhee K.Y.: *Physico-chemical and mechanical properties and antibacterial activity of silver/poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites obtained by electrochemical method*. Composites Part B: Engineering, Vol 85, 2016, pp. 102–12.
 - [22] Jovanović Ž., Stojkowska J., Obradović B., Miskovic-Stankovic V.: *Alginate hydrogel microbeads incorporated with Ag nanoparticles obtained by electrochemical method*. Materials Chemistry and Physics, Vol 133, No 1, 2012, pp. 182–9.
 - [23] Obradović B., Mišković-Stanković V., Jovanovic Z., Stojkowska J.: *Obtaining alginate hydrogel microparticles with incorporated silver nanoparticles*. RS53508, 2015.
 - [24] Stojkowska J., Kostić D., Jovanović Ž., Vukašinović-Sekulić M., Mišković-Stanković V., Obradović B.: *A comprehensive approach to in vitro functional evaluation of Ag/alginate nanocomposite hydrogels*. Carbohydrate Polymers, Vol 111, 2014, pp. 305–14.
 - [25] Abudabbus M.M., Jevremović I., Nešović K., Perić-Grujić A., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *In situ electrochemical synthesis of silver-doped poly(vinyl alcohol)/graphene composite hydrogels and their physico-chemical and thermal properties*. Composites Part B: Engineering, Vol 140, 2018, pp. 99–107.
 - [26] Nešović K., Abudabbus M.M.M.M., Rhee K.Y.K.Y., Mišković-Stanković V.: *Graphene based composite hydrogel for biomedical applications*. Croatica Chemica Acta, Vol 90, No 2, 2017, pp. 207.
 - [27] Nešović K., Kojić V., Rhee K.Y., Mišković-Stanković V.: *Electrochemical synthesis and characterization of silver doped poly(vinyl alcohol)/chitosan hydrogels*. Corrosion, Vol 73, No 12, 2017, pp. 1437–47.
 - [28] Obradovic B., Stojkowska J., Jovanovic Z., Miskovic-Stankovic V.: *Novel alginate based nanocomposite hydrogels with incorporated silver nanoparticles*. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Vol 23, No 1, 2012, pp. 99–107.
 - [29] Liu X.F., Guan Y.L., Yang D.Z., Li Z., Yao K.D.: *Antibacterial Action of Chitosan and Carboxymethylated Chitosan*. Journal of Applied Polymer Science, Vol 79, No March, 2001, pp. 1324–35.
 - [30] Chung Y., Su Y., Chen C., Jia G., Wang H., Wu J.C.G., Lin J.: *Relationship between antibacterial activity of chitosan and surface characteristics of cell wall*. Acta Pharmacologica Sinica, Vol 25, No 7, 2004, pp. 932–6.
 - [31] Zheng L.Y., Zhu J.F.: *Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights*. Carbohydrate Polymers, Vol 54, No 4, 2003, pp. 527–30.
 - [32] Maitra J., Shukla V.K.: *Cross-linking in Hydrogel - A Review*. American Journal of Polymer Science, Vol 4, No 2, 2014, pp. 25–31.
 - [33] Fukumori T., Nakaoki T.: *High-tensile-strength polyvinyl alcohol films prepared from freeze/thaw cycled gels*. Journal of Applied Polymer Science, Vol 131, No 15, 2014, pp. 1–8.
 - [34] Hassan C.M., Peppas N.A.: *Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods*. Advances in Polymer Science, Vol 153, 2000, pp. 37–65.
 - [35] Peppas N.A., Stauffer S.R.: *Reinforced uncrosslinked poly(vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes: a short review*. Journal of Controlled Release, Vol 16,

- No 3, 1991, pp. 305–10.
- [36] Liang J., Huang Y., Zhang L., Wang Y., Ma Y., Cuo T., Chen Y.: *Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites*. *Advanced Functional Materials*, Vol 19, No 14, 2009, pp. 2297–302.
 - [37] Mittal G., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D.: *Generation of the pores on graphene surface and their reinforcement effects on the thermal and mechanical properties of chitosan-based composites*. *Composites Part B: Engineering*, Vol 114, 2017, pp. 348–55.
 - [38] Yenier Z., Seki Y., Şen I., Sever K., Mermer Ö., Sarikanat M.: *Manufacturing and mechanical, thermal and electrical characterization of graphene loaded chitosan composites*. *Composites Part B: Engineering*, Vol 98, 2016, pp. 281–7.
 - [39] Surudžić R., Janković A., Mitrić M., Matić I., Juranić Z.D., Živković L., Mišković-Stanković V., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D.: *The effect of graphene loading on mechanical, thermal and biological properties of poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposites*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 34, 2016, pp. 250–7.
 - [40] Huang H., Yuan Q., Yang X.: *Preparation and characterization of metal-chitosan nanocomposites*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol 39, No 1–2, 2004, pp. 31–7.
 - [41] Twu Y.-K., Chen Y.-W., Shih C.-M.: *Preparation of silver nanoparticles using chitosan suspensions*. *Powder Technology*, Vol 185, No 3, 2008, pp. 251–7.
 - [42] Wei D., Qian W.: *Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol 62, No 1, 2008, pp. 136–42.
 - [43] Wei D., Sun W., Qian W., Ye Y., Ma X.: *The synthesis of chitosan-based silver nanoparticles and their antibacterial activity*. *Carbohydrate Research*, Vol 344, No 17, 2009, pp. 2375–82.
 - [44] Regiel A., Irusta S., Kyzioł A., Arruebo M., Santamaria J.: *Preparation and characterization of chitosan-silver nanocomposite films and their antibacterial activity against Staphylococcus aureus*. *Nanotechnology*, Vol 24, No 1, 2013, pp. 015101.
 - [45] Kozicki M., Kołodziejczyk M., Szynkowska M., Pawlaczyk A., Leśniewska E., Matusiak A., Adamus A., Karolczak A.: *Hydrogels made from chitosan and silver nitrate*. *Carbohydrate Polymers*, Vol 140, 2016, pp. 74–87.
 - [46] Ritger P.L., Peppas N.A.: *A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs*. *Journal of Controlled Release*, Vol 5, No 1, 1987, pp. 23–36.
 - [47] Ritger P.L., Peppas N.A.: *A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices*. *Journal of Controlled Release*, Vol 5, No 1, 1987, pp. 37–42.
 - [48] Mullarney M.P., Seery T.A.P., Weiss R.A.: *Drug diffusion in hydrophobically modified N,N-dimethylacrylamide hydrogels*. *Polymer*, Vol 47, No 11, 2006, pp. 3845–55.
 - [49] Spasojević J., Radosavljević A., Krstić J., Jovanović D., Spasojević V., Kalagasidis-Krušić M., Kačarević-Popović Z.: *Dual responsive antibacterial Ag-poly(N-isopropylacrylamide/itaconic acid) hydrogel nanocomposites synthesized by gamma irradiation*. *European Polymer Journal*, Vol 69, 2015, pp. 168–85.
 - [50] Krstić J., Spasojević J., Radosavljević A., Perić-Grujić A., Đurić M., Kačarević-Popović Z., Popović S.: *In vitro silver ion release kinetics from nanosilver/poly(vinyl alcohol) hydrogels synthesized by gamma irradiation*. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 40321, 2014, pp. n/a-n/a.
 - [51] Pais J.: *Intuiting Mathematical Objects Using Diagrams and Kinetigrams*. *Journal of*

- Online Mathematics and Its Applications, Vol 1, No 2, 2001.
- [52] Makoid M.C., Dufour A., Banakar U. V.: *Modelling of dissolution behaviour of controlled release systems*. STP Pharma Pratiques, Vol 3, No 1, 1993, pp. 49–58.
- [53] Korsmeyer R.W., Gurny R., Doelker E., Buri P., Peppas N.A.: *Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers*. International Journal of Pharmaceutics, Vol 15, No 1, 1983, pp. 25–35.
- [54] Kopcha M., Lordi N.G., Tojo K.J.: *Evaluation of Release from Selected Thermosoftening Vehicles*. Journal of Pharmacy and Pharmacology, Vol 43, No 6, 1991, pp. 382–7.

5. Очекивани научни допринос

Научни допринос који се очекује као резултат предложене докторске дисертације би требало да обухвати:

- добијање хидрогелова поливинил-алкохол/хитозан и поливинил-алкохол/хитозан/графен поступком узастопног замрзавања и одмрзавања;
- развој методе електрохемијске синтезе наночестица сребра *in situ* у умреженим матрицама хидрогелова поливинил-алкохол/хитозан и поливинил-алкохол/хитозан/графен, у условима константног напона;
- испитивање кинетике бубрења и отпуштања сребра добијених хидрогелова уз фитовање различитим моделима, како би се утврдио механизам и одредили различити параметри бубрења и отпуштања сребра, као и утврђивање оптималног модела за испитивање понашања добијених хидрогелова приликом бубрења и отпуштања сребра;
- *in vitro* испитивање биолошких својстава добијених хидрогелова (антибактеријске активности и цитотоксичности), како би се утврдила могућност њихове примене у облику облога за ране побољшаних својстава;
- испитивање утицаја садржаја хитозана и наночестица сребра на својства добијених материјала.

6. План истраживања и структура рада

Предмет ове докторске дисертације је *in situ* електрохемијска синтеза наночестица сребра у умреженим полимерним матрицама хидрогелова поливинил-алкохол/хитозан и поливинил-алкохол/хитозан/графен. Хидрогелови ће бити добијени методом физичког умрежавања замрзавањем и одмрзавањем, а њихова физичко-хемијска и биолошка својства биће одређена различитим експерименталним методама, као што је приказано у одељку 4. *Научне методе истраживања*. Овако добијени материјали ће бити испитани у смислу могућности примене у медицини, односно у својству облога за ране са активним антибактеријским дејством.

Истраживање ће се састојати из више фаза експерименталног рада, које обухватају синтезу наведених материјала, затим њихову физичко-хемијску карактеризацију методама УВ-видљиве спектроскопије, инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом

трансформацијом, Раманове спектроскопије, скенирајуће електронске микроскопије са енергетском дисперзионом спектроскопијом, трансмисионе електронске микроскопије, динамичког расипања светлости, цикличне волтаметрије, термогравиметријске анализе и скенирајуће диференцијалне калориметрије. Након тога, биће вршена испитивања кинетике бубрења и отпуштања сребра у експерименталним условима који симулирају физиолошке, а на крају ће се обавити и биолошка карактеризација у смислу утврђивања антибактеријских својстава и цитотоксичности синтетисаних хидрогелова. Током и након свих фаза експерименталног рада предвиђено је писање и објављивање научних радова, а након завршетка свих експеримената и објављивања научних радова, кандидат ће приступити писању докторске дисертације.

Предвиђено је да се ова докторска дисертација састоји од следећих поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак, Литература.

У **Уводу** ће бити образложене хипотезе и циљеви докторске дисертације, и укратко представљене теоријске поставке на којима је базиран рад, а које се конкретно односе на биоматеријале у функцији облога за ране, полимерне хидрогелове, графен и наночестице сребра.

У **Теоријском делу** ће бити изложен преглед литературе и стање технике који се односе на следеће области:

- медицинске примене хидрогелова, са посебним освртом на њихове примене у облику облога за ране побољшаних својстава;
- образложење и појашњење избора полимера од којих су припремљени хидрогелови – поливинил-алкохола и хитозана; њихова својства, примене, и биолошке карактеристике које их чине погодним избором за медицинске примене;
- својства, методе карактеризације и инкорпорација графена у полимерне матрице; примена графена у области биоматеријала и његов утицај на својства полимерних матрица;
- синтеза, својства и медицинске примене наночестичног сребра; укључујући преглед доступне литературе о механизмима антибактеријског дејства и цитотоксичности сребра, било у јонском или наночестичном облику;
- преглед доступне литературе о композитним материјалима који садрже поливинил-алкохол, хитозан и/или наночестица сребра; преглед могућности синтезе, примене и карактеризације ових материјала;
- механизам формирања хидрогелова поступком-замрзавања и одмрзавања, укључујући и преглед полимера који се могу добити овим поступком;
- електрохемијски поступци синтезе наночестица сребра (*in* или *ex situ*); преглед могућих механизма настајања наночестица сребра и њихове стабилизације у матрици хидрогела.

У **Експерименталном делу**, биће детаљно описани експериментални поступци примењени током израде дисертације, а конкретно ће бити:

- описан материјал коришћен за синтезу и карактеризацију добијених хидрогелова, укључујући све хемикалије и реагенсе;

- објашњен поступак добијања колоидних дисперзија поливинил-алкохол/хитозан и поливинил-алкохол/хитозан/графен, као и поступак њиховог умрежавања како би се добили хидрогелови;
- описан поступак електрохемијске синтезе наночестица сребра у хидрогеловима поливинил-алкохол/хитозан и поливинил-алкохол/хитозан/графен;
- детаљно описане све методе физичко-хемијске и биолошке карактеризације, уз навођење опреме и софтверских пакета, коришћених током експерименталног рада и обраде резултата.

У делу **Резултати и дискусија** ће бити приказани, размотрени и дискутовани сви резултати добијени током израде докторске дисертације. У том смислу, део **Резултати и дискусија** ће садржати следеће:

- резултате физичко-хемијске карактеризације добијених хидрогелова поливинил-алкохол/хитозан и поливинил-алкохол/хитозан/графен, као и сребро/поливинил-алкохол/хитозан и сребро/поливинил-алкохол/хитозан/графен, који обухватају гравиметријско одређивање удела гел-фракције добијених хидрогелова, потврђивање инкорпорације наночестица сребра УВ-видљивом спектроскопијом, испитивање величина и расподеле величина наночестица сребра методама динамичког расипања светлости и трансмисионе електронске микроскопије, структурну карактеризацију хидрогелова методама инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом, Раманове спектроскопије, скенирајуће електронске микроскопије са енергетском дисперзионом спектроскопијом и рендгенске фотоелектронске спектроскопије, испитивање термичких својстава техникама термогравиметријске анализе и скенирајуће диференцијалне калориметрије, као и електрохемијску карактеризацију хидрогелова методом цикличне волтаметрије;
- испитивање кинетике отпуштања сребра из хидрогелова сребро/поливинил-алкохол/хитозан и сребро/поливинил-алкохол/хитозан/графен, под условима који имитирају физиолошко окружење (37 °C, фосфатни пуфер (pH 7,4)), методом атомске апсорпционе спектроскопије;
- испитивање кинетике бубрења добијених хидрогелова у фосфатном пуферу (pH 7,4) на 37 °C, гравиметријском методом;
- моделовање добијених профила бубрења и отпуштања сребра у циљу одређивања кинетичких и дифузионих параметара;
- биолошка карактеризација добијених хидрогелова – испитивање антибактеријских својстава тестом у суспензији и агар-дифузионим тестом према бактеријским сојевима *Staphylococcus aureus* TL и *Escherichia coli* ATCC 25922, као и испитивање цитотоксичности тестом искључења боје и MTT тестом, на ћелијским линијама MRC-5 и L929 фибробласта.

У **Закључку** ће бити представљен кратак, али свеобухватни преглед добијених резултата, биће истакнута основна сазнања до којих се дошло током израде дисертације и наведени главни закључци уз образложење иновативности добијених материјала и могућности њихове примене.

У поглављу **Литература**, биће представљен списак свих литературних навода који су цитирани у тексту докторске дисертације.

7. Закључак и предлог

На основу изложених података о научно-истраживачком раду кандидата, Комисија сматра да Катарина Нешовић, мастер инжењер технологије, испуњава све неопходне услове за израду докторске дисертације са предложеном темом. На основу испитаног предмета, полазних хипотеза и очекиваног научног доприноса предложене теме докторске дисертације, под насловом *Хидрогелови поливинил-алкохола и хитозана са електрохемијски синтетисаним наночестицама сребра за медицинске примене*, Комисија је донела закључак да је предложена тема научно утемељена и да ће резултати овог рада представљати значајан допринос научној области Технолошко инжењерство, ужа научна област Хемијско инжењерство, за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Стога, Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да кандидату Катарини Нешовић одобри израду докторске дисертације под наведеним насловом. За ментора се предлаже др Весна Мишковић-Станковић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет.

У Београду, 15. октобар 2019.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
Др Весна Мишковић-Станковић, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки
факултет

.....
Др Јелена Бајат, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки
факултет

.....
Др Маја Вукашиновић-Секулић, ванредни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки
факултет

.....
Др Весна Којић, научни сарадник
Универзитета у Новом Саду, Медицински
факултет,
Институт за онкологију Војводине

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Технолошко-металуршки факултет
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидата Славице Ј. Поробић за израду докторске дисертације

Одлуком бр. 35/299 од 19.09.2019. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата Славице Поробић, мастер инжењера технологије, за израду докторске дисертације и научне заснованости теме „Синтеза, структура и својства нових азо боја на бази 6-хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбоксамида”.

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Славица Ј. Поробић, рођена је 28.01.1993. године у Котору, Црна Гора. Основну школу и гимназију завршила је у Херцег Новом, Црна Гора. На Технолошко-металуршки факултет, Универзитета у Београду, студијски програм Биохемијско инжењерство и биотехнологија, уписала се октобра 2011. године, где је дипломирала у септембру 2015. године. Дипломски рад одбранила је са оценом 10. Мастер академске студије уписала је 2015/16. године на Технолошко-металуршком факултету у Београду, студијски програм Хемијско инжењерство и завршила их у септембру 2016. године одбранивши мастер рад са оценом 10.

Докторске студије уписала је 2016. године такође на Технолошко-металуршком факултету, Универзитета у Београду, студијски програм Хемија. Запослена је од јануара 2017. године у Институту за нуклеарне науке „Винча”, у Лабораторији за радијациону хемију и физику „Гама”, под менторством др Милене Мариновић-Цинцовић. У марту 2017. године стекла је звање истраживач приправник.

Славица Поробић је објавила седам радова и то три рада у међународним часописима изузетних вредности (категорија M21a), три рада у истакнутим међународним часописима (категорија M22) и један рад у категорији M23. Део резултата свог истраживачког рада Славица Поробић је представила у оквиру пет радова саопштених на скупу међународног значаја категорије M34 и један рад на скупу националог значаја у категорији M64.

Славица Поробић је похађала летњу школу Калориметрије у јуну 2017. године у Лиону, Француска. Учествовала је на конференцији младих хемичара 2016. године у Београду и конференцији РАД 2019, одржаној у Херцег Новом. Поседује сертификат о завршеном курсу Графичког дизајна. Говори енглески и италијански језик.

Од јануара 2017. године ангажована је на пројектима Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије под називом „Материјали редуковане димензијалности за ефикасну апсорпцију светлости и конверзију енергије” и „Утицај величине, облика и структуре наночестица на њихова својства и својства нанокompозита”. Члан је научно-истраживачког тима из Института за нуклеарне науке „Винча” при ЕУ COST акцији (CA18103: Innovation with Glycans: New Frontiers from Synthesis to New Biological Targets), у периоду од 2019. до 2023. године.

1.2. Стечено научноистраживачко искуство

Славица Ј. Поробић је у октобру 2016. године уписала докторске студије на Технолошко-металуршком факултету. Положила је све испите предвиђене програмом докторских студија на студијском програму Хемија са просечном оценом 9,55. Дана 15.06.2018. је одбранила завршни испит на тему „Синтеза, карактеризација и примена нових азо боја на бази 6-хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбоксамида” са оценом 10, пред комисијом у саставу: др Душан Мијин, ред. проф., др Гордана Ушћумлић, ред. проф. и др Енис Џунузовић, ван. проф.

Списак положених испита и број освојених ЕСП бодова

Назив предмета	Оцена	ЕСПБ
1. Хемија физиолошки активних једињења	9	5
2. Масена спектрометрија	10	5
3. Органске боје и пигменти	10	5
4. Физичка органска хемија	10	5
5. Структурна анализа органских молекула	10	6
6. Хемија хетероцикличних једињења	10	5
7. Принципи органске синтезе-савремене методе и реакције	10	6
8. Структура и реактивност органских молекула	8	6
9. Катализа у органској хемији	10	5
10. Физичка хемија полимера	8	5
11. Енглески језик	10	/
12. Завршни испит	10	30
Укупно	9,55	123

У оквиру свог истраживачког рада Славица Поробић се бави синтезом, карактеризацијом и термалном деградацијом азо боја, и из те области је објавила један рад у категорији M21a, као и три саопштења на скуповима међународног и националног значаја. Једна серија боја на бази 6-хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбоксамида је објављена у виду патентне пријаве, категорија M94. Кандидат се бави и синтезом композита на бази винилних полимера и азо боја, и њиховом применом у дозиметрији. Из ове области је презентовала саопштење на скупу међународног значаја.

С обзиром на то да је Славица Поробић успешно завршила школу калориметрије и прошла обуку за рад на уређајима за термичку анализу, бави се и анализом термичке стабилности различитих једињења, што јој је значајно помогло у упознавању са великим бројем материјала, као што су полимери, смоле, гуме и наноматеријали. Уласком у свет полимера, кандидат је повезао азо боје и полимере, што је довело до синтезе нових потенцијалних дозиметријских система.

Поред термичке стабилности, Славица Поробић се бави и кинетиком и термодинамичком анализом термичке деградације и кристализације различитих материјала и наноматеријала. Из ових области истраживања, објавила је два рада у категорији M21a, три рада у категорији M22 и један рад у категорији M23, као и два рада саопштена на скупу међународног значаја категорије M34.

Радови у међународним часописима изузетних вредности (M21a)

1. Samaržija-Jovanović S., Jovanović V., Petković B., Jovanović S., Marković G., **Porobić S.**, Marinović-Cincović M.: *Radiation stability and thermal behaviour of modified UF resin using biorenewable raw material-furfuryl alcohol*, Composites Part B, Vol 167, 2018, pp. 161-166. (IF₂₀₁₈=6,864, ISSN:1359-8368)
2. Dolić S.D., Jovanović D.J., Smits K., Babić B., Marinović-Cincović M., **Porobić S.**, Dramićanin M.D.: *A comparative study of photocatalytically active nanocrystalline tetragonal zircon-type and monoclinic scheelite-type bismuth vanadate*, Ceramics International, Vol 44, 2018, pp. 17953–17961. (IF₂₀₁₈=3,450, ISSN:0272-8842)
3. **Porobić S.J.**, Krstić A.D., Jovanović D.J., Lađarević J.M., Katnić Đ.B., Mijin D.Ž., Marinović-Cincović M.: *Synthesis and thermal properties of arylazo pyridone dyes*, Dyes and Pigments Vol 170, 2019, 107602. (IF₂₀₁₈=4,018, ISSN:0143-7208)

Радови у истакнутим међународним часописима (M22)

1. Milićević B., Kuzman S., **Porobić S.J.**, Marinović-Cincović M., Dramićanin M.D.: *Non-isothermal crystallization kinetics of the heavy-group lanthanide dititanates*, Optical Materials, Vol 74, 2017, pp. 86-92. (IF₂₀₁₈=2,687, ISSN:0925-3467)
2. Jovanović V., Jovanović S., Marković G., Samaržija-Jovanović S., **Porobić S.**, Budinski-Simendić J., Marinović Cincović M.: *The Properties of Elastomeric Composites Based on Three Network Precursors*, Polymer Composites Vol 40, 2019, pp. 1307-1314. (IF₂₀₁₈=2,268, ISSN:0272-8397)
3. **Porobić S.J.**, Marković G., Ristić I., Samaržija-Jovanović S., Jovanović V., Budinski-Simendić J., Marinović-Cincović M.: *Hybrid Materials Based on Rubber Blend*

Nanocomposites, Polymer Composites Vol 40, 2019, pp. 3056-3064. (IF₂₀₁₈=2,268, ISSN:0272-8397)

Рад у међународном часопису (M23)

1. Smičiklas I.D., Lazić V.M., Živković Lj.S., **Porobić S.J.**, Ahrenkiel S.P., Nedeljković J.M.: *Sorption of divalent heavy metal ions onto functionalized biogenic hydroxyapatite with caffeic acid and 3,4-dihydroxybenzoic acid*, *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* Vol 54, 2019, pp. 899-905. (IF₂₀₁₈=1,13, ISSN:1532-4117)

Саопштење са скупа међународног значаја штампано у изводу (M34)

1. Marinović-Cincović M., Janković B., Milićević B., **Porobić S.J.**, Dramićanin M.D.: *Structure, morphology and kinetic analysis of Gd₂Ti₂O₇ nanopowders*, *Book of Abstracts, 13th multinational congress on microscopy, Rovinj 2017*, pp. 621-622.
2. Marinović-Cincović M., **Porobić S.**, Mijin D., Jugović S., Đorđević V., Dramićanin M.: *Optical and thermal properties of arylazo dyes based on 6-hydroxy-4-methyl-2-oxo-1,2-dihydropyridine-3-carboxamide*, *Book of Abstracts, The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, Igalo 2018*, pp. 263.
3. Janković M.M., Janković B.Ž., Marinović-Cincović M.T., **Porobić S.J.**, Krneta Nikolić J.D., Sarap N.B., Todorović D.J.: *Experimental study of low-rank coals using simultaneous TG-DTA techniques under air conditions and radiation level characterization*, *Book of Abstracts, JTACC, Budapest 2019*, pp. 469.
4. **Porobić S.J.**, Janković B.Ž., Janković M.M., Jovanović D.J., Katnić Đ.B., Mijin D.Z., Marinović-Cincović M.T.: *Thermal degradation kinetics of newly synthesized arylazo pyridone dyes*, *Book of Abstracts, JTACC, Budapest 2019*, pp. 512.
5. **Porobić S.**, Marinović-Cincović M., Jovanović D., Mijin D.: *Radiation, thermal and optical properties of PVA films containing arylazo pyridone dyes*, *Book of Abstracts, Seventh International Conference on Radiation in Various Fields of Research (RAD), Herceg Novi 2019*, pp. 198.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64)

1. **Porobić S.J.**, Đorđević V.R., Dramićanin M.D., Lađarević J.M., Božić B.Đ., Ušćumlić G.S., Mijin D.Ž.: *Solvatochromic properties of 5-(4-substitutedphenylazo)-3-amido-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridones*, *Book of Abstracts, 5th Conference of Young Chemists of Serbia, Belgrade 2017*, pp. 83.

Патента пријава (M94)

1. Mijin D., **Porobić S.**, Mirković J., Božić B., Ušćumlić G., *Novel azo dyes from 3-amido-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone*, Патентна пријава П-2016/0746, 2018.

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу досадашњих истраживачких активности кандидат Славица Поробић је показала заинтересованост, стручност и смисао за рад у научно-истраживачкој области. Посебно се истиче се њена креативност и самосталност у реализацији идеја и закључака везаних, како за тему докторске дисертације, тако и за друге области истраживања које се реализују у Лабораторији за радијациону хемију и физику „Гама” Института за нуклеарне науке „Винча”. Славица Поробић је до сада из области истраживања која су директно повезана са темом докторске дисертације објавила један рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a), четири саопштења на скуповима међународног и националног значаја и једну патентну објаву. У складу са наведеним биографским и библиографским подацима може се закључити да кандидат испуњава све услове за рад на предложеној теми докторске дисертације.

2. Предмет и циљ истраживања

Предмет истраживања предвиђен овом докторском дисертацијом обухватиће синтезу, проучавање структуре, термичке стабилности, солватохромизма и својстава нових азо боја на бази деривата 2-пиридона. Азо боје представљају највећу и најзначајнију класу органских боја и пигмената. Користе се у различитим областима науке и технологије. Највише се користе у текстилној индустрији, а такође и у фармацеутској, прехранбеној, козметичкој, графичкој и електронској индустрији. Овако широка област примене потиче од релативно једноставне методе синтезе и могућности добијања великог броја различитих структура. Арилазо пиридонске боје су синтетске органске боје код којих је куплујућа компонента дериват пиридона, а диазо компонента је неко карбоциклично или хетероциклично једињење. Ове боје имају велики моларни екстинкциони коефицијент, као и добру постојаност на светлост и мокре обраде. За ове боје карактеристична је азо-хидразон таутомерија [1, 2].

У циљу проучавања синтезе, структуре и својстава нових арилазо пиридонских боја, у овом раду синтетисаће се две серије арилазо пиридонских боја. Обе серије једињења добиће се реакцијом диазотовања одговарајућих анилина и диазо-купловањем настале диазонијумове соли са 6-хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбоксамином. Прва серија ће обухватити једињења која ће се добити из моносупституисаних анилина, а друга из дисупституисаних анилина. Ова једињења разликоваће се по природи супституената као и по њиховом положају. Потврда структуре новосинтетисаних боја добиће се на основу резултата елементарне анализе, Инфрацрвене спектроскопије са Фуријеовом трансформацијом (eng. *Fourier Transform-Infrared Spectroscopy* (FTIR) и Нуклеарно-магнетне резонантне спектроскопије (eng. *Protonic Nuclear Magnetic Resonance*, ^1H NMR и *C-13 Nuclear Magnetic Resonance*, ^{13}C NMR).

Да би се дефинисала потенцијална примена боја може се посматрати понашање боја у чврстом стању и у различитим растварачима.

Отпорност на загревање је основни захтев за примену боја у високо температурним процесима као што су бојење, штампање и у областима високе технологије као што су ласери и електро-оптички уређаји. Термичка анализа боја даје информације о термичкој стабилности и температурном опсегу у којем боје могу да се користе без структурних промена. Термичка стабилност азо боја се одређује помоћу метода термичке анализе које обухватају Термогравиметријску анализу (eng. *Thermogravimetry analysis*, TGA) са Диференцијално Термалном Анализом (eng. *Differential thermal analysis*, DTA) и Диференцијалну Скенирајућу Калориметрију (eng. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) [3, 4].

Кинетичка анализа термички индукованих промена у структури боја је неопходна и значајна пре покушаја функционализације ових једињења. Кинетички резултати нам омогућавају предвиђање термичког понашања једињења при различитим температурним условима чиме се постиже значајна уштеда у смислу добијања информација без извођења експеримента [5, 6].

С обзиром на то да је боје углавном потребно растворити како би се комбиновале са другим материјалима, њихово понашање у растворима се може изучавати снимањем апсорпционих и флуоресцентних спектра у растварачима различите поларности.

Утицај растварача на реактивност органских једињења, као и на њихове апсорпционе и флуоресцентне спектре је веома сложен. Квалитативно сагледавање утицаја растварача могуће је захваљујући поларности растварача. Поларност растварача се не може изразити једним физичко-хемијским параметром, те је неопходно увести емпиријске скале поларности растварача, које су формиране на основу познатих реакција осетљивих на раствараче. Параметрима растварача могу се одредити тип и јачина интеракција између молекула растварача и растворене супстанце. Утицај поларности и способности грађења водоничних веза растварача анализира се линеарном корелацијом слободне енергије солватације коришћењем Камлет-Тафтове једначине. За квантитативну процену утицаја супституената на апсорпционе и емисионе максимуме таласних дужина користи се Хаметова једначина [7, 8].

При анализи утицаја супституената на коњугацију и величину интрамолекуларног преноса наелектрисања (ICT) користе се квантно-хемијске методе. Применом квантно-хемијских прорачуна методом Теорије функционала густине (eng. *Density functional theory*, DFT) извршиће се оптимизација геометрије свих новосинтетисаних једињења, проучавање преношења електронских ефеката, израчунавање теоријских FT-IR, NMR и апсорпционих спектра. Израчунавање теоријских спектра је неопходно како би се утврдило на који начин промене у структури молекула доводе до промена мерених физичко-хемијских својстава [8,9].

Полимерни обојени филмови су потенцијални фотоактивни материјали који се користе за оптичко складиштење са великим капацитетом, за холографију и нелинеарне оптичке уређаје. Осим тога, користе се и за прављење дозиметара. Потенцијални дозиметријски системи биће направљени у форми филмова на бази поливинил-алкохола са додатком азо боје и озрачени гама зрацима Co^{60} . Предност полимерних обојених филмова је визуелно уочавање промене боје након излагања гама зрацима, што их чини једноставним за употребу. Промене боје се могу објаснити раскидањем главног ланца полимера, настајањем слободних радикала и њиховим реакцијама са молекулима боје [10].

Релевантни библиографски извори:

1. Zollinger H., Color Chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments, 2nd ed., VCH, Weinheim, 1991.
2. Ušćumlić G.S., Mijin D.Ž., Valentić N.V., Vajs V.V., Sušić B.M.: *Substituent and solvent effects on the UV/Vis absorption spectra of 5-(4-substituted arylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridones*, Chemical Physics Letters, Vol 397, 2004, pp. 148-153.
3. Zayed M.A., Mohamed G.G., Fahmey M.A.: *Thermal and mass spectral characterization of novel azo dyes of p-acetoamidophenol in comparison with Hammett substituent effects and molecular orbital calculations*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 107, 2012, pp. 763–776.
4. Moanta A., Samide A., Rotaru P., Ionescu C., Tutunaru B.: *Synthesis and characterization of novel furoate azo dye using spectral and thermal methods of analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 119, 2015, pp. 1139–1145.
5. Joraid A.A., Abu-Sehly A.A., Alamri S.N., Al-Raqa S.Y., Shipmanc P.O., Shipley P.R., Abd-El-Aziz A.S.: *Kinetics analysis of degradation of polynorbornene containing aryl or hetaryl azo dye*, Thermochimica Acta, Vol 529, 2012, pp. 22–24.
6. Rotaru A., Moan A., Rotaru P., Segal E.: *Thermal decomposition kinetics of some aromatic azomonoethers Part III. Non-isothermal study of 4-[(4-chlorobenzyl)oxy]-4' chloroazobenzene in dynamic air atmosphere*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol 95, 2009, pp. 161–166.
7. Mohammadi A., Ghafoori H., Ghalami-Chooabar B., Rohinejad R.: *Synthesis, solvatochromic properties and biological evaluation of some novel azo-hydrazone tautomeric dyes*, Journal of Molecular Liquids, Vol 198, 2014, pp. 44–50.
8. Mirković J., Rogan J., Poleti D., Vitnik V., Vitnik Ž., Ušćumlić G., Mijin D.: *On the structures of 5-(4-, 3- and 2-methoxyphenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone: An experimental and theoretical study*, Dyes and Pigments, Vol 104, 2014, pp. 160-168.
9. Gilani A.G., Taghvaei V., Rufchahi E.M., Mirzaei M.: *Tautomerism, solvatochromism, preferential solvation, and density functional study of some heteroarylazo dyes*, Journal of Molecular Liquids, Vol 273, 2019, pp. 392-407.
10. Antar E.M., Saadany M.R., El- Nagdy M.S.: *Dosimetry Characteristics of Dyed polyvinyl alcohol films for Medical Applications*, Journal of Radiation Research and Applied Sciences, Vol 4, 2011, pp. 1389 – 1397.

3. Полазне хипотезе

Свака од горе поменутих области примене захтева нове азо боје, са побољшаним својствима. Модификацијом боја увођењем неке електрон-акцепторске групе долази до проширења коњугације π -електронског система, чиме се максимум таласне дужине апсорпције помера ка вишим таласним дужинама. Заједно са повећањем максимума таласне дужине апсорпције померају се и границе примене азо боја. Хетероцикличне азо боје са пиридоновим језгром показују велики моларни апсорпциони капацитет и добру постојаност на разне видове обраде, као и изражен батохромни ефекат. Променом

електрон-акцепторске групе на пиридоновом прстену мењају се апсорпциона и емисиона својства молекула.

Синтезом 2-пиридона са амидном групом у положају 3, и купловањем добијеног пиридона са диазонијумовим солима које садрже различите групе на бензеновом прстену, добиће се серија нових боја. Очекује се да ће због амидне групе постојати могућност стварања додатних водоничних веза, што ће довести до другачијег паковања молекула у односу на једињења сличне структуре која не садрже амидну групу.

Како би се извршила анализа структуре нових боја примениће се квантно-хемијска израчунавања. Коришћењем DFT методе, анализираће се утицај супституената и растварача, промене у основном и побуђеном стању као и облик и енергије граничних молекулских орбитала (HOMO/LUMO и Egap).

Нова сазнања о односу електронске структуре и својстава испитиваних једињења могу се добити испитивањем утицаја различитих растварача на апсорпционе и емисионе спектре једињења. Корелацијом апсорпционих и емисионих фреквенци извршиће се квантитативна процена диполарности, поларизабилности, протон-донорских и протон-акцепторских карактеристика испитиваних арилазо пиридонских боја. Поређењем експерименталних и израчунатих вредности структуре и својстава испитиваних једињења утврдиће се успешност примењене методе.

За арилазо пиридонске боје је карактеристична азо-хидразон таутомерија која је од комерцијалног и научног значаја, јер таутомери имају различита својства, укључујући обојеност. На положај равнотеже утиче не само природа и положај супституента у арилазо компоненти, већ и својства растварача. Снимањем апсорпционих и емисионих спектра и применом DFT методе утврдиће се утицај природе и положаја супституента у арилазо компоненти, као и својства растварача на положај азо-хидразон равнотеже код испитиваних једињења.

Тенолошки процеси у којима се азо боје користе углавном захтевају повишену температуру, те је неопходно испитати стабилност боја на високим температурама. Применом метода термичке анализе добиће се одговарајући подаци који ће указати на могућност примене боја на повишеним температурама.

Полимерни филмови са додатком азо боја могу да се користе као дозиметри, и у ту сврху ће бити синтетисани филмови на бази поливинил-алкохола и нових пиридонских боја, који ће затим бити озрачени гама зрацима Co^{60} у ИНН „Винча”.

4. Научне методе истраживања

6-Хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбоксамида, прекурсор за синтезу нових боја, ће бити синтетисан хидролизом 6-хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбонитрила познатог у литератури. Азо боје ће бити синтетисане купловањем 6-хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбоксамида са диазонијумовим солима које ће се претходно припремити реакцијом диазотовања. Боје ће бити окарактерисане помоћу елементарне анализе, FT-IR, ^1H NMR и ^{13}C NMR.

Термичка стабилност азо боја ће бити испитана користећи методе термичке анализе TG/DTA и DSC. Кинетика деградације новосинтетисаних једињења анализираће се

кинетичким методама које се заснивају на варирању брзине загревања и изоконверзионим методама.

Солватохромна својства ће се испитати снимањем апсорпционих (UV/Vis) и емисионих (PL) спектра азо боја у растварачима различите поларности. Утицај поларности растварача испитаће се коришћењем Камлет-Тафтове једначине. За квантитативну процену утицаја супституената на апсорпционе максимуме таласних дужина користиће се Хаметова једначина.

За проучавање геометрије и електронских особина боја помоћу квантно-хемијских прорачуна биће примењене B3LYP и M06-2X DFT методе, у комбинацији са 6-311G(d,p) базис сетом. Прорачун хемијских померања (^1H и ^{13}C) атома водоника и угљеника извршиће се GIAO методом. Теоријски UV-Vis и емисиони спектри испитиваних једињења биће израчунати применом TD-DFT методе. Сви квантно-хемијски прорачуни биће изведени коришћењем Gaussian09 програма.

Филмови на бази полимера и азо боје ће бити озрачени различитим дозама гама зрачења Co^{60} , а промене ће се пратити на рефлексионом спектрофотометру.

5. Очекивани научни допринос

Очекивани научни допринос огледа се у:

1. стицању нових знања у области синтезе и структуре арилазо пиридонских боја;
2. развоју нових боја на бази 6-хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбоксамида;
3. новим сазнањима о утицају структуре и растварача на положај азо-хидразон таутомерије код испитиваних арилазо пиридонских боја;
4. детаљној анализи утицаја супституената и ефеката растварача на апсорпционе и емисионе максимуме, и интрамолекулски пренос наелектрисања у испитиваним једињењима,
5. даљем повезивању експерименталних и квантно-хемијских података ради бољег разумевања структурних и солватохромних својстава арилазо пиридонских боја;
6. одређивању термичке стабилности боја и претпостављању механизма деградације на повишеним температурама, по први пут на арилазо пиридонским бојама;
7. одређивању кинетичких и термодинамичких параметара термички активираног процеса деградације по први пут на арилазо пиридонским бојама;
8. добијању нових дозиметријских система за детекцију гама зрачења.

6. План истраживања и структура рада

У оквиру израде ове докторске дисертације прво ће бити синтетисан 6-хидрокси-4-метил-2-оксо-1,2-дихидропиридин-3-карбоксамид, прекурсор за синтезу две серије нових арилазо пиридонских боја. Ове две серије једињења ће се међусобно разликовати по природи и броју супституената, чиме ће бити показан утицај електрон-донорских и електрон-акцепторских група као и њиховог положаја.

Након синтезе боја, њихова структура ће бити потврђена помоћу FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR и елементарне анализе. У циљу дефинисања потенцијалне примене боја приступиће се са два аспекта, изучавањем понашања боја у чврстом стању и у различитим растварачима.

Снимањем рефлексионих спектра боја одредиће се координате боја у дијаграму хроматичности.

Стабилност новосинтетисаних азо боја на повишеним температурама ће бити одређена помоћу метода термичке анализе које обухватају TG/DTA и DSC методу. Очекује се да је термичка стабилност боја у корелацији са њиховом структуром тј. природом супституената на фенилном језгру.

Кинетика сложених ступњева термичке деградације испитаће се у неизотермним условима, коришћењем изоконверзионих и неизоконверзионих метода. Разлози за проучавање кинетике деградације су одређивање брзине реакције у функцији температуре и истраживање реакционих механизма.

У циљу проучавања солватохромизма снимитиће се апсорпциони и флуоресцентни спектри свих боја у растварачима различите поларности.

У оквиру ове докторске дисертације биће испитан утицај поларности растварача на апсорпционе и емисионе спектре, као и утицај промене pH вредности на азо-хидразон таутомерију.

Утицај специфичних и неспецифичних интеракција растварача на положаје апсорпционих и флуоресцентних максимума биће анализиран коришћењем Камлет-Тафтове једначине. За квантитативну процену утицаја супституената на апсорпционе и емисионе максимуме таласних дужина користиће се Хаметова једначина.

Добијени експериментални резултати ће бити упоређени са квантно-хемијским прорачунима коришћењем DFT метода. Апсорпционе и емисионе енергије биће израчунате помоћу TD-DFT методе.

Филмови на бази поливинил-алкохола са додатком азо боје ће бити синтетисани и озрачени гама зрацима Co^{60} . Да би се видио утицај гама зрачења на ове материјале урадиће се рефлексија озрачених и неозрачених филмова.

Предвиђена структура рада подразумева следећа поглавља: *Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак и Литература.*

У оквиру *Теоријског дела*, биће приказане теоријске основе и преглед повезаних истраживања познатих у литератури.

Теоријски део ће садржати информације о:

- структуре, својствима и примени досад познатих азо боја на бази пиридоновог језгра;
- синтези арилазо пиридонских боја;
- специфичним појавама код арилазо пиридонских боја као што је азо-хидразон таутомерија;
- термичким анализама које ће се користити у експерименталном делу;
- кинетичким и термодинамичким основама, укључујући методе које ће се користити конкретно у овој дисертацији;
- апсорпционој и флуоресцентној спектроскопији, и њиховим применама у анализи сличних система познатих у литератури;

- солватохромизму, вишепараметарском приступу у процени ефекта растварача и једначинама које ће се користити у овој дисертацији;
- Хаметовој једначини, њеној примени и доприносу;
- квантно-хемијским прорачунима;
- полимерним обојеним филмовима.

Експериментални део ће садржати информације о:

- детаљном опису синтезе прекурсора и азо боја;
- методама карактеризације новосинтетисаних једињења (FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR и елементарне анализе);
- методама термичке анализе;
- методама апсорпционе и флуоресцентне спектроскопије;
- квантно-хемијским методама за оптимизацију геометрије молекула и анализу електронских својстава;
- опису синтезе полимерних обојених филмова.

У Поглављу *Резултати и дискусија* биће дат приказ резултата добијених на основу свих поменутих метода као и анализа ових резултата. Резултати добијени термичким методама биће детаљно приказани, описани и повезани са кинетиком термичке деградације. Приказаће се резултати испитивања утицаја растварача на апсорпционе и емисионе спектре, и анализа ових резултата на основу одговарајућих модела. Приказаће се оптимизоване структуре испитиваних једињења, теоријска израчунавања елемената геометрије, UV-Vis, FT-IR и NMR спектра, и биће дискутован утицај структуре молекула на електронска својства испитиваних једињења. Биће приказан и утицај различитих доза гама зрачења на полимерне обојене филмове на основу одговарајућих дијаграма.

Поглавље *Закључак* ће представљати осврт на значај и иновативност како добијених резултата, тако и целокупне докторске дисертације.

У поглављу *Литература* биће цитирани сви извори коришћени за писање ове дисертације, као и радови проистекли током истраживања у оквиру израде ове докторске дисертације.

7. Закључак и предлог

На основу изнетих података Комисија сматра да су предмет, циљеви, методе, актуелност и значај теме докторске дисертације под насловом: „СИНТЕЗА, СТРУКТУРА И СВОЈСТВА НОВИХ АЗО БОЈА НА БАЗИ 6-ХИДРОКСИ-4-МЕТИЛ-2-ОКСО-1,2-ДИХИДРОПИРИДИН-3-КАРБОКСАМИДА”, коју је предложила Славица Поробић, мастер инжењер технологије, јасно дефинисани и научно засновани, па предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду да прихвати тему и одобри израду дисертације. За менторе се предлажу: др Душан Мијин, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, и др Милена Мариновић-Цинцовић, научни саветник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча”. Истраживања у оквиру ове докторске дисертације припадају

научној области Хемијске науке за коју је Технолошко-металуршки факултет,
Универзитета у Београду, матична установа.

У Београду, 24.10.2019.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
Др Душан Мијин, редовни професор
Универзитета у Београду, Технолошко-
металуршки факултет

.....
Др Милена Мариновић-Цинцовић, научни саветник
Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне
науке „Винча”

.....
Др Слободан Петровић, професор емеритус
Универзитета у Београду, Технолошко-
металуршки факултет

.....
Др Жељко Витник, виши научни сарадник
Универзитета у Београду, Институт за хемију,
технологију и металургију, Центар за хемију

.....
Др Бојан Божић, виши научни сарадник,
Универзитета у Београду, Биолошки факултет

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Технолошко-металуршки факултет
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидата Тамаре Мијатовић, мастер. инж. тех. за израду докторке дисертације

Одлуком бр. 35/279 од 29. августа 2019. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата **Тамаре И. Мијатовић** за израду докторске дисертације и научне заснованости теме „**Утицај корозије на интегритет и век вештачког кука**“.

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Тамара И. Мијатовић, мастер. инж. тех., рођена је 29. септембра 1985. године у Београду. Основну школу и гимназију завршила је у Београду. Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду уписала је школске 2004/2005 на студијском програму Хемијско инжењерство, смер Фармацеутско инжењерство. Дипломирала је 2015. године са темом завршног рада „Затезна својства и корозиона постојаност биомедицинске легуре титана Ti-13Nb-13Zr“, на катедри за Хемијско инжењерство. Мастер студије је уписала школске 2015/16. године. Завршни мастер рад „Анализа техноекономске оправданости производње ферментисаних напитака на бази сурутке“, одбранила је 2016. године на смеру Биохемијско инжењерство и биотехнологија.

Докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду уписује школске 2017/18. године на смеру Хемијско инжењерство. Положила је све програмом предвиђене испите и 2019. године одбранила завршни рад на тему “Нумеричка анализа вештачког кука од легура титанијума“ под руководством менторке проф. др Љубице Миловић.

Од јула 2018. године Тамара И. Мијатовић је запослена у Иновационом центру Машинског факултета Универзитета у Београду.

1.2. Сечено научноистраживачко искуство

Тамара И. Мијатовић је 2017. године уписала докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на смеру Хемијско инжењерство.

Положила је све испите предвиђене студијским програмом са просечном оценом 10. Одбранила је завршни рад под називом “Нумеричка анализа вештачког кука од легура титанијума“ са оценом 10 пред комисијом у саставу: проф. др Љубица Миловић – ментор, проф. др Славиша Путић и проф. др Марина Дојчиновић.

Од 2018. године Тамара И. Мијатовић је запослена у Иновационом центру Машинског факултета Универзитета у Београду као сарадник на истраживачко развојним пројектима за сарадњу с привредом.

До сада је Тамара И. Мијатовић као аутор или коаутор објавила два научна рада.

Назив предмета	Оцена	ЕСПБ
Одабрана поглавља нумеричке анализе	10	5
Одабрана поглавља биохемије-витамина	10	5
Термодинамика чврстог стања	10	5
Инжењерство површина	10	5
Феномени преноса у инжењерству материјала	10	5
Отпорност материјала	10	5
Квантификација визуелних информација	10	5
Откази и интегритет конструкција процесне опреме	10	6
Електрохемијски и алтернативни извори електричне енергије	10	5
Економика енергетике	10	4
Енглески језик	10	-
Завршни испит	10	30

Објављени научни радови

1. Радови објављени у часописима међународног значаја – M20

1.1. Рад у часопису међународног значаја верификованог посебном одлуком – M24

1.1.1. Čolić K., Gubeljak N., Burzić M., Sedmak A., **Mijatović T.**, Milovanović A.: *Analysis of fracture behaviour of thin S316L stainless steel plates*. Integritet i vek konstrukcija 17(3), (2017), 211-216.

2. Радови објављени у часописима националног значаја – M50

2.1. Рад у часопису националног значаја – M52

2.1.1. **Mijatović T.**, Perić M., Matović L., Ristović M., Drmanić A.: *Sinteza, karakterizacija, i ispitivanje antioksidativne aktivnosti estarskih i amidnih derivata 2,6-dimetil-4-supstutisane-1,4-dihidropiridin-3,5-dikarboksilne kiseline*. Journal of Engineering & Processing Management 10(2), (2018), 8-15.

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

Од јула 2018. године Тамара И. Мијатовић је укључена у експериментална и нумеричка истраживања израде и тестирања тоталне протезе вештачког кука од титанијумске легуре под руководством др Катарине Чолић, вишег научног сарадника и проф. др Александра Седмака.

На основу постигнутих резултата на последипломским студијама и током научноистраживачког рада у Иновационом центру Машинског факултета у оквиру пројеката развоја медицинских помагала, Тамара И. Мијатовић, показала је склоност и способност за бављење научноистраживачким радом. Тема докторске дисертације је из области истраживања на којима тренутно ради као сарадник на пројектима у Иновационом центру Машинског факултета. На основу изложеног Комисија сматра да Тамара И. Мијатовић, мастер инжењер технологије, испуњава услове за рад на предложеној теми докторске дисертације.

2. Предмет и циљ истраживања

Метални материјали који се примењују у контакту са ћелијама, ткивима или телесним течностима људског организма како би се надоместила оштећења до којих долази због старења, болести или несрећних случајева, називају се биокомпатибилни метални материјали. Биокомпатибилни метални материјали који се користе за израду медицинских импланата морају испунити одређене критеријуме у погледу биокомпатибилности, издржљивости, изузетне отпорности према корозији, нетоксичности, чврстоћи, жилавости и трајности. Циљ је да ови импланти остану функционални што дуже у организму човека. У биомедицинском инжењерству најчешће коришћени биокомпатибилни материјали јесу нерђајући челици, легуре на бази кобалта и хрома и легуре титанијума, првенствено због њихове отпорности на деловање механичких сила (удар, замор) и отпорности према корозији.

Тоталној замени зглоба подвргавају се пацијенти оболели од остеоартритиса кука који доводи до дегенерације површина зглоба. Када делују спољашње силе и оптерећења који премашују ниво еластичности кости настају механичке повреде. Тотална замена кука је хируршка процедура при којој се делови кости зглоба кука замењују вештачким материјалима. Истражују се нове технике да би фиксација импланта била трајнија. У ортопедији се користе различити материјали, метали, полимери и керамика због њихове чврстине, дуктилности, отпорности на лом, тврдоће, отпорности на корозију, могућности обликовања и биокомпатибилности.

Титанијум и легуре титанијума су последњих деценија најчешће коришћени имплантни метални материјали због своје велике вредности специфичне чврстоће и најприближније вредности модула еластичности са костима. Од биокомпатибилних металних материјала захтевају се изузетна заморна чврстоћа, добра жилавост и крутост која има приближну вредност крутости кости. Због погодне комбинације механичких и биолошких карактеристика које поседују, као што су релативно ниска вредност модула еластичности, у поређењу са другим металним материјалима, добра корозиона постојаност, смањена цитотоксичност и одговарајућа биокомпатибилност, у овој докторској дисертацији би се испитивале легуре титанијума, које имају широку комерцијалну употребу у медицини. То су легуре ознаке $Ti6Al4V$ и $Ti13Nb13Zr$. Легура $Ti13Nb13Zr$ у односу на легуру $Ti6Al4V$ која је дуже у комерцијалној употреби, има мању вредност модула еластичности и већу чврстоћу што је чини погоднијом за израду протеза вештачког кука. Напон течења биомедицинских легура на бази титанијума варира између 500 и 1000 МПа, док је затезна чврстоћа у распону од 900 до 1200 МПа, издужење при лому може бити од 10% до 20%.

Биокомпатибилност легура титанијума потврђена је испитивањима на животињама и клиничким испитивањима на пацијентима. Закључак бројних испитивања је да постоји опасност од ослобађања токсичних елемената из легура титанијума. Управо из тих разлога елемент ванадијум је замењен ниобијумом. Наравно, метални импланти имају и непожељне карактеристике као што је већа крутост од крутости којом се одликује кост, непропусност X зрака и велика специфична тежина. Даљи развој ових материјала је од изузетног значаја за њихову будућу примену у медицини. Предност титанијума је и његова специфична чврстоћа која је шест пута већа од специфичне чврстоће алуминијума и четири пута већа него код железа.

Механичка својства и биолошка инертност титанијума и његових легура у односу на живи организам као и добра корозиона постојаност довела је до њихове примене као импланата у медицини. Телесне течности представљају 0,9% соне растворе који садрже аминокиселине и протеине. Телесне течности се састоје од лимфе, крви, ткивних флуида, али садрже и чврсте компоненте (леукоците, макрофаге) и крупне честице (лимфоците, тромбоците и еритроците). Вредност рН телесних течности је око 7, а вредност температуре и притиска је 37°C и 0,1 МПа. Оваква средина је изузетно корозивна за металне материјале. Нижи парцијални притисак кисеоника у људском организму него на ваздуху убрзава процес корозије биокомпатибилних металних материјала.

Унутар људског организма треће металних материјала изазива хабање и тада долази до непрекидног ослобађања металних јона, једињења и опилака метала. Њихово ослобађање може изазвати тешке поремећаје локалног ткива или органа. Поједини метални материјали нису токсични, али производи њихове корозије, метални јони и продукти хабања у додиру са биомолекулима и ћелијама организма показују знаке токсичности. Када дође до корозије у организму њени продукти се јављају у виду растворених металних јона и изазивају нежељене реакције у организму.

Основни проблем у експлоатацији вештачких кукова је лом услед дејства ударне силе (саплитање, падање) или заморног оптерећења (ходање, трчање). Стога је циљ ове дисертације да се испита отпорност вештачког кука на поменура дејства механичких сила, а посебно да се утврде основни утицајни фактори. Главни фокус истраживања ће бити на утицају корозије, односно дејства средине у којој се вештачки кук налази.

1. Миловановић, А., Седмак, А., Чолић, К., Татић, У., Ђорђевић, Б.: Numerical analysis of stress distribution in total hip replacement implant. Struct. Integr. Life 17(2), 139-144 (2017)
2. Чолић, К.: Анализа отпорности на лом биоматеријала за вештачки кук. Докторска дисертација, Машински факултет, Београд, 2012.
3. Цвијовић-Алагић, И., Ракин, М.: Интегритет биомедицинских импланата од легура титана (прв део). Struct. Integr. Life 8(1) 31-40 (2008)
4. Цвијовић-Алагић, И.: Отпорност према оштећењу и лому легура титана за примену у медицини. Докторска дисертација, Технолошко-Металуршки факултет, Београд, 2013.
5. Балаћ, И., Бугарски, Б., Ћосић, И., Драмићанин, М., Ђорђевић, Д., Филиповић, Н., et al.: Биоматеријали. Српска Академија Наука и Уметности, Институт техничких наука, Друштво за истраживање материјала, Београд, 2010.
6. Цвијовић-Алагић, И., Цвијовић, З., Малеташкић, Ј., Ракин, М.: Initial microstructure effect on the mechanical properties of Ti-6Al-4V ELI alloy pressed by high-pressure

- torsion. *Materials Science and Engineering A*, 736 (2018), pp. 175-192
7. Мајумдар, П., Ших, С.Б., Чараборти, М.: The role of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ti-13Nb-13Zr alloy for biomedical load bearing applications. Катедра за инжењеринг металургије и материјала, Индијски технолошки институт Kharagpur, Индија, 2011.
 8. Hughes, T.: *The Finite Element Method, Linear Static and Dynamic Finite Element Analysis*. Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 2000.
 9. Zienkiewicz, O.C.: *The Finite Element Method, Volume 1: The Basis*. Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, Oxford, UK, 2000.
 10. Манески, Т.: Компјутерско моделирање и прорачун структура. Машински факултет, Београд, 1998.
 11. Чолић, К., Седмак, А.: The current approach to research and design of the artificial hip prosthesis: A review. *Rheumatology and Orthopedic Medicine*, Vol. 1 (1), pp. 1-7. doi: 10.15761/ROM.1000106
 12. Чолић, К., Грбовић, А., Седмак, А., Легвел, К.: Application of Numerical Methods in Design and Analysis of Orthopedic Implant Integrity. In book: *Experimental and Numerical Investigations in Materials Science and Engineering*, Springer (2019.). DOI: 10.1007/978-3-319-99620-2_8
 13. Чолић, К., Седмак, А., Грбовић, А., Татић, У., Седмак, С., Ђорђевић, Б.: Finite Element Modeling of Hip Implant Static Loading. *International Conference on Manufacturing Engineering and Materials, ICMEM 2016.*, Procedia Engineering 149:257-262
 14. Ismail, N.F., Shuib, S., Muhd, A., Romli, A.Z., Shokri, A.A.: Finite Element Analysis of Uncemented Total Hip Replacement: The effect of bone-implant interface. *International Conference on Biomechanics and Medical Engineering*, Kuala Lumpur, 12-14 September 2018
 15. Noda, M., Nakamura, Y., Adachi, K., Saegusa, Y., Takahashi, M. (2018.): Dynamic finite element analysis of implants for femoral neck fractures simulating walking. *Journal of Orthopaedic Surgery* 26(2), pp. 1-8
 16. Annanto, G.P., Saputra, E., Jamari, J., Bayuseno, A.P., Ismail, R., Tauwgirrahman, M., Anwar, I.B. (2018): Numerical Analysis Of Stress Distribution On Artificial Hip Joint Due To Jump Activity. *The 3rd International Conference on Energy, Environmental and Information System (ICENIS 2018)*
 17. Coigny, F., Todor, A., Rotaru, H., Schumacher, R., Schkommodau, R.(2016): Patient-specific hip prostheses designed by surgeons. *Current Directions in Biomedical Engineering*; 2(1): pp. 565– 567
 18. Manmadhachary, A., Malyala, S.K., Alwala, A.: Medical Applications of Additive Manufacturing. *Proceedings of the International Conference in Computational Vision and Bio-Engineering 2018 (ISMAC-CVB), Lecture Notes*, Springer nature Switzerland AG 2019
 19. Jun, Y., Choi, K.: Design of patient-specific hip implants based on the 3D geometry of the human femur. *Advances in Engineering Software* 41 (2010.), pp. 537–547
 20. Pozowski, A., Paprocka-Borowicz, M., Jarząb, S., Romaszkievicz, P., Starzyk, M.: Custom made total hip replacement – necessary or not?. *Chirurgia Narządów Ruchu i Ortopedia Polska*, 74 (5), pp. 317-321, 2009.
 21. Narra, S.P., Mittwede, S.V., Kenneth, V., Urish, L.: Additive Manufacturing in Total

- Joint Arthroplasty. Orthopedic Clinics of North America, Vol. 50 (1), pp. 13-20 (2019.)
22. Madrid, A.P.M., Vrech, S.M., Sanchez, M.A., Rodriguez, A.P.: Advances in Additive Manufacturing for bone tissue engineering scaffolds. Materials Science and Engineering C 100, pp. 631-644 (2019.)
 23. Javaid, M., Haleem, A.: Current Status and challenges of Additive Manufacturing in Orthopedics: An overview. Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma, 10, pp. 380-386 (2019.)
 24. Skowronek, P., Twardoch, K., Skawinski, P., Zolnierz, M.: Strength analysis of hip joint replacement revision implant. Journal of Theoretical and Applied Mechanics 57 (1), pp. 235-248 (2019.)
 25. Popovich, A., Sufiiarov, V., Polozov, I., Borisov, E., Masaylo, D.: Producing hip implants of titanium alloy by additive manufacturing. International Journal of Bioprinting, Vol.2 (2), pp. 78-84 (2016.)
 26. Dutta, B., Froes, F.H.: The Additive Manufacturing (AM) of titanium alloys. Metal powder report, Vol. 72 (2), pp. 96-106 (2017.)
 27. Eldesouky, I., Abdelaal, O., El-Hofy, H.: Femoral Hip Stem with Additively Manufactured Cellular Structures. IEEE Conference on Biomedical Engineering and Sciences (2014.), Miri, Sarawak, Malaysia
 28. Ballard, D.H., Trace, A.P., Ali, S., Hodgdon, T. et al.: Clinical Applications of 3D Printing. Primer for Radiologists, Vol. 25 (1), pp. 52-65 (2017.)
 29. Abdullah, K.A., Warren, R.: 3D printing in medical imaging and healthcare services. Journal of Medical Radiation and healthcare services 65 (2018.), pp. 237-239.

3. Полазне хипотезе

Предложена истраживања у оквиру ове докторске дисертације полазе од следећих хипотеза:

- Лом (ударни или заморни) настаје услед настанка и раста прслина на местима највеће концентрације напона
- Корозија убрзава процес настанка и раста прслине, али не утиче на локацију лома, односно корозиона оштећења производе нова места настанка прслина.
- Метода коначних елемената може довољно прецизно да симулира напонско стање вештачког кука под дејством механичких сила, укључујући утицај прслине, односно да одреди силе раста прслине.
- Експериментално одређивање отпорности на раст прслине у лабораторијским условима довољно прецизно одређује стварно понашање материјала *in vivo*.
- Поређењем сила раста прслине и отпорности материјала на раст прслине може да се добије поуздана процена интегритета и века вештачког кука.

4. Научне методе истраживања

У поступку реализације научних резултата предложене докторске дисертације користиће се експерименталне и нумеричке методе.

Експерименталне методе укључују испитивање епрувета за затезање и савијање у три тачке за одређивања ударне жилавости и отпорности на раст прслина у условима корозије која симулира течности у људском организму.

Нумерички приступ подразумева примену методе коначних елемената (МКЕ). Намера је да се на основу добијених експерименталних и нумеричких резултата формира верификован поновљив нумерички модел применљив на већи опсег појединачних случајева. Примена МКЕ у ортопедији је предвиђање механичког понашања протеза, а самим тим и развој и унапређење дизајна импланата. На тај начин се смањују утрошено време и цена истраживања у односу на *in vivo* и *in vitro* испитивања.

5. Очекивани научни допринос

Очекивани научни допринос ове докторске дисертације треба да буде утврђивање утицаја дејства течности људског организма на понашање у присуству прслина уграђених вештачких кукова израђених од легура ознака $Ti6Al4V$ и $Ti13Nb13Zr$, који су оптерећени механичким силама (удар, замор). Такође се очекују следећи појединачни научни доприноси:

- Утврђивање отпорности материјала вештачког кука на раст прслине у корозионој средини;
- Нумеричка симулација понашања вештачког кука са прслином под дејством механичких сила (удар, замор) и
- Процена интегритета и века вештачког кука на основу сила раста прслине и отпорности материјала на раст прслине.

6. План истраживања и структура рада

Предвиђено је да предложена докторска дисертација има следећа поглавља: *Увод*, *Теоријски део*, *Експериментални део*, *Нумерички део-МКЕ*, *Резултати и дискусија*, *Закључак и Литература*.

Уводом ће се дефинисати и описати проблем истраживања уз анализу његовог значаја.

У теоријском делу ће бити дат преглед доступне литературе у области истраживања докторске дисертације.

У експерименталном делу детаљно ће бити објашњено испитивање узорака у лабораторијским условима са симулацијом реалних услова корозионе средине. Такође ће бити дата процена интегритета и века вештачког кука применом метода и параметара механике лома.

У оквиру нумеричког дела биће формиран и верификован нумерички прорачунски модел.

У поглављу анализа и дискусија биће дата анализа експерименталних резултата као и анализа резултата нумеричке симулације и поређење резултата експеримента и нумеричке симулације.

У поглављу Закључак сумираће се добијени резултати

Литература ће обухватити наводе цитиране у дисертацији као и радове проистекле у току рада на докторској дисертацији.

7. Закључак и предлог

На основу изнетих података Комисија сматра да кандидаткиња Тамара И. Мијатовић, мастер инжењер технологије испињава све потребне услове за рад на предложеној теми докторске дисертације. Комисија сматра да је тема предложене докторске дисертације под називом „Утицај корозије на интегритет и век вештачког кука“ научно заснована, стога предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да прихвати и одобри израду ове докторске дисертације. За ментора предлажемо проф. др Љубицу Миловић, редовну професорку Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду. Истраживања у оквиру ове дисертације припадају научној области Технолошко инжењерство и ужој научној области Хемијско инжењерство за које је Технолошко-металуршку факултет Универзитета у Београду матична установа.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Љубица Миловић, редовна професорка
Технолошко-металуршког факултета
Универзитета у Београду

др Славиша Путић, редовни професор
Технолошко-металуршког факултета
Универзитета у Београду

др Жељко Камберовић, редовни професор
Технолошко-металуршког факултета
Универзитета у Београду

др Боре Јегдић, виши научни сарадник
ИХТМ, Београд

др Александар Седмак, редовни професор
Машинског факултета Универзитета у Београду

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
Технолошко-металуршки факултет
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ

Предмет: Подобност теме и кандидата Јулијане Тадић за израду докторске дисертације

Одлуком бр. 35/301 од 19.9.2019. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата Јулијане Тадић за израду докторске дисертације и научне заснованости теме: „Синтеза, структура и биолошка активност нових азо једињења на бази 4-(4-аминофенил)-5-етоксикарбонил-6-метил-3,4-дихидропиримидин-2-(1*H*)-она“.

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Јулијана Тадић је рођена 9. априла 1991. године у Београду, где је завршила основну школу и Земунску гимназију. Године 2010. уписала је основне студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Биохемијско инжењерство и биотехнологија. Дипломирала је у септембру 2014. године, на катедри за Органску хемију, на тему „Синтеза и карактеризација 4'-супституисаних аминоксизобензена” са просечном оценом студирања 8,12. Године 2014. наставља образовање на истом факултету у оквиру мастер студијског програма Биохемијско инжењерство и биотехнологија, изборно подручје: Биохемијско инжењерство. Одбраном завршног мастер рада на катедри за Органску хемију, на тему „Солватохромна својства азо боја на бази 4-хидрокси-2-хинолона“, у септембру 2015. године, завршава мастер студије са просечном оценом студирања 9,25. У току 2015/16. године боравила је на стручној пракси у Немачкој, на Институту за полимерне материјале и инжењерство синтетских материјала Техничког универзитета у Клаусталу (TU Clausthal). Докторске студије уписује школске 2015/16. године на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, студијски програм Хемија. Положила је све испите предвиђене планом и програмом докторских студија, као и Завршни испит на тему: „Синтеза и својства нових азо-азометинских и дихидропиримидинских боја добијених из формил супституисаних арилазо пиридона“, са просечном оценом 9,91.

1.2. Стечено научноистраживачко искуство

Од 1. фебруара 2017. године Јулијана Тадић је запослена као истраживач-приправник у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета у Београду, на пројекту технолошког развоја - ТР 34009 „Развој технолошких процеса за третман отпадних вода енергетских постројења применом чистије производње“ које финансира Министарство просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије. У оквиру пројекта на ком је ангажована бави се развојем технологија и поступака за синтезу биолошки активних органских молекула базираним на принципу чистије производње, употребом микрореакторских система.

Положени испити и остварени бодови у оквиру докторских студија:

Р. бр.	Назив предмета	Број ЕСПБ	Оцена
1.	Структура и реактивност органских молекула	5	9
2.	Катализа у органској хемији	5	10
3.	Физичка органска хемија	5	10
4.	Хемија пестицида	5	10
5.	Хемија хетероцикличних једињења	5	10
6.	Органске боје и пигменти	5	10
7.	Принципи органске синтезе - савремене методе и реакције	6	10
8.	Структурна анализа органских молекула	6	10
9.	Течна хроматографија - масена спектрометрија	5	10
10.	Хемија физиолошки активних једињења	5	10
11.	Енглески језик	-	-
12.	Завршни испит	30	10
	Укупно	82	9,91

Области истраживања Јулијане Тадић су изучавање синтезе органских молекула у континуалним системима, применом капиларних микрореактора; изучавање синтезе, структуре, својстава и биолошке активности хетероцикличних азо једињења. Добијени резултати досадашњег научно-истраживачког рада Јулијане Тадић писмено и усмено су презентовани кроз радове (један – М23), саопштења (седам– М33, једно – М34, једно – М64) и патентне пријаве (две – М87).

Објављени научни радови и саопштења:

Рад у међународном часопису (M23):

1. Tadić J.D., Mihajlović M.A., Jovanović M.B., Mijin D.Ž.: *Continuous flow synthesis of some 6- and 1,6-substituted 3-cyano-4-methyl-2-pyridones*, Journal of the Serbian Chemical Society Vol. 84, No. 6, 2019, pp. 531-538. doi: [10.2298/JSC180703092T](https://doi.org/10.2298/JSC180703092T), ISSN: 0352-5139, IF (2018) = 0.917.

Саопштење са међународног скупа штампано у целини (M33):

1. Tadić J., Dajić A., Matović L., Jovanović J., Mihajlović M., Mijin D., Jovanović M.: *Moderan pristup organskoj sintezi upotrebom mikroreaktorskih sistema*, 30. kongres o procesnoj industriji PROCESING 2017, Zbornik radova, Beograd 2017, str. 51-56, ISBN 978-86-81505-83-0.
2. Matović L., Mašulović A., Tadić J., Lađarević J., Grgur B., Radetić M., Mijin D.: *Primena azo boja u izradi fotonaponskih sistema*, 30. kongres o procesnoj industriji PROCESING 2017, Zbornik radova, Beograd 2017, str. 69-74, ISBN 978-86-81505-83-0.
3. Tadić J., Pavlović P., Mihajlović M., Mijin D., Jovanović M.: *Ispitivanje novog postupka sinteze Schiff-ove baze u mikroreaktorskom sistemu*, 31. kongres o procesnoj industriji PROCESING 2018, Zbornik radova, Bajina Bašta 2018, str. 23-27, ISBN 978-86-81505-86-1.
4. Tadić J., Nešović M., Mašulović A., Matović L., Lađarević J., Mijin D.: *Ispitivanje solvatohromnih i hemosenzornih svojstva nove azo-azometinske boje na bazi 4-(1H-benzoimidazol-2-il)anilina*, 32. kongres o procesnoj industriji PROCESING 2019, Zbornik radova, Beograd 2019, str. 47-52, ISBN 978-86-81505-94-6.
5. Mašulović A., Tadić J., Matović L., Lađarević J., Valentić N., Mijin D.: *Sinteza i karakterizacija boja na bazi piridinijum piridona*, 32. kongres o procesnoj industriji PROCESING 2019, Zbornik radova, Beograd 2019, str. 59-62, ISBN 978-86-81505-94-6.
6. Matović L., Tadić J., Mašulović A., Trišović N., Lađarević J., Mijin D.: *Uticaj strukture azo boja na fotonaponske karakteristike solarnih ćelija aktiviranih bojom*, 32. kongres o procesnoj industriji PROCESING 2019, Zbornik radova, Beograd 2019, str. 219-224, ISBN 978-86-81505-94-6.
7. Tadić J., Svetozarević M., Dajić A., Mihajlović M., Jovanović M., Mijin D.: *Development of Green Chemical Process: The Reaction of Condensation in a Continuous Flow Microreactor*, Environmental impact of illegal construction, poor planning and design IMPEDE 2019, Conference Proceedings, Belgrade 2019, pp. 129-133, ISBN: 978-86-901238-0-3.

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34):

1. Tadić J., Mihajlović M., Jovanović M.: *Microreactors: Hazard reduction in an efficient alternative to a batch synthesis of organic compounds*, 10th Congress of Toxicology in

Developing Countries, Book of Abstract, Belgrade 2018, pp. 199, ISBN 978-86-917867-1-7.

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64):

1. Mašulović A.D., Matović L., Lađarević J., Tadić J., Janjuš M., Mijin D.: *Sinteza i spektroskopska analiza 5-(2,4-disupstituisanih fenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona*, 56. Savetovanje SHD, Kratki izvodi radova, Niš 2019, str. 97, ISBN 978-86-7132-073-3.

Пријава домаћег патента (M87):

1. Tadić J.D., Mijin D.Ž., Mihajlović M.A., Jovanović M.B.: Novi postupak sinteze 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona, Patentna prijava broj: П-2018/0570.
2. Mijin D., Tadić J., Karać S., Lađarević J., Matović L.: Nove azo-azometinske boje iz 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona, Patentna prijava broj: П-2018/1114.

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

Својим досадашњим истраживачким активностима кандидат је испољио квалитет, заинтересованост и стручност за научни и истраживачки рад. Из области истраживања којој припада предложена тема докторске дисертације, кандидат је објавио један рад у међународном часопису, једну пријаву домаћег патента и три саопштења на међународним скуповима. На основу биографских података кандидата, његових научних и стручних активности, као и постигнутих научно-истраживачких резултата, Комисија сматра да је кандидат подобан за ефикасан теоријски и експериментални рад на предложеној теми докторске дисертације.

2. Предмет и циљ истраживања

Предмет истраживања ове докторске дисертације је синтеза, експериментална и теоријска анализа структуре, као и проучавање цитотоксичности, антимикробне и антиоксидативне активности нових азо једињења на бази 3,4-дихидропиримидин-2(1*H*)-она или пиримидин-2(1*H*)-она и 2-пиридона као компоненте за купловање. У наставку је приказан осврт на литературне изворе и циљеве истраживања.

Хетероциклична једињења која садрже азот у својој структури се налазе у фокусу многих истраживања у органској и медицинској хемији захваљујући специфичним физичко-хемијским својствима и биолошкој активности коју поседују. Из ове класе једињења издваја се 2-пиридон, чија је структура присутна у многим једињењима природног порекла, од којих поједина имају биолошку активност [1]. Установљено је да деривати 2-пиридона могу поседовати антибактеријску, антифунгицидну, антивирусну, антиканцерогену и друге активности. Поред примене у медицини и фармацији, деривати 2-пиридона се користе и у хемијској индустрији, у производњи боја, пигмената, адитива за

горива и лубриканате, као кисело-базни индикатори и стабилизатори полимера и превлака [1].

Синтеза 2-пиридона обухвата различите поступке, али се обично остварује полазећи из различито супституисаних 1,3-дикарбонилних једињења и одговарајућих амида у присуству базног катализатора уз рефлукс и мешање [1,2]. Главни недостатак овог поступка представља дуго време трајања реакције које може да траје и до 24 сата, у зависности од реактивности полазних једињења. С обзиром на значај 2-пиридона и његових деривата, до данас су развијени многи поступци за унапређење синтезе ових једињења као што је синтеза применом микроталасне технике [2]. У оквиру предложене дисертације биће испитана реакција синтезе 2-пиридона у континуалном систему, употребом капиларног микрореактора, са циљем скраћења времена трајања реакције и успостављања блажих реакционих услова, с обзиром да ће реакција бити изведена на собној температури. Синтеза у континуалном микрореакторском систему омогућује убрзање процеса услед великог односа површине и запремине микрореактора, који омогућава бољи пренос масе у односу на традиционалну синтезу у балону [3].

3,4-Дихидропиримидин-2(1*H*)-он производи (ДХПМ) представљају значајну класу биолошки активних хетероцикличних једињења који се добијају у тзв. вишекомпонентној реакцији (енг. *Multicomponent reaction* – MCR). Полазни реактанти су углавном комерцијално доступни или се лако синтетизују и њихово комбиновање у вишекомпонентним реакцијама омогућава добијање производа широког спектра структурних варијација. Из тих разлога потрага за новим вишекомпонентним реакцијама као и стицање нових знања о постојећим, представља интересантну и значајну област истраживања [4].

Још крајем XIX века долази до откривања првих вишекомпонентних реакција за добијање различитих органских структура (*Hantzsch*, *Passerini*, *Ugi* реакција), међу којима се појављује и Бигинелијева реакција (*Pietro Biginelli*) за синтезу 3,4-дихидропиримидин-2(1*H*)-она (ДХПМ). У класичној Бигинелијевој реакцији ДХПМ производ се добија полазећи из бензалдехида, етил-ацетоацетата и урее у етанолу и каталитичкој количини хлороводоничне киселине. Варирањем полазних реактанта могуће је синтетисати низ ДХПМ производа различитих својстава [4].

Све до осамдесетих година XX века Бигинелијева реакција је била маргинализована у органској синтези. Постепеним откривањем разноврсних својстава ДХПМ производа интересовање за овом синтезом постаје све веће. Пронађено је да многи ДХПМ производи поседују широк спектар биолошке активности, међу којима су антивирусна, антиканцерогена, антибактеријска, антиинфламаторна, антималаријска, антитуберкулозна, антидијабетска, антиепилептичка и антиканцерогена активност. Установљено је да ДХПМ једињења могу бити блокатори калцијумових канала, те се могу користити као антихипертензивни агенси [5,6].

Поред примене у медицини и фармацији, ДХПМ производи се користе у хемији материјала за развој нових хетероцикличних једињења који поседују оптичка својства, затим у синтези полимера, адхезива и боја. ДХПМ дисперзне боје су изразито постојане, не бледе и не испирају се, те се могу користити за бојење хидрофобних влакана [7].

Региоселективном оксидацијом ДХПМ производа могуће је синтетисати одговарајуће пиримидин-2(1*H*)-оне. Добијање ових деривата полазећи из Бигинелијевих једињења још увек представља изазов многим синтетичарима. Досадашњи радови на ову тему најчешће подразумевају употребу реагенса који су врло агресивни и корозивни, или

катализатора који су мање доступни, а остварени приноси пиримидин-2(1*H*)-она су углавном ниски. У оквиру дисертације испитаће се реакција региоселективне оксидације ДХПМ производа са нитрозонијум-јоном, под благим реакционим условима на собној температури [8].

Ранија истраживања показују да увођење азо везе у ДХПМ једињења доводи то побољшања биолошке активности, а посебно антибактеријских својстава насталог једињења. Према томе, развој нових азо једињења, која у својој структури садрже 2-пиридон и 3,4-дихидропиримидин-2(1*H*)-он или пиримидин-2(1*H*)-он, представљају значајну област истраживања чиме се омогућава добијање нових једињења са побољшаном биолошком активношћу [9].

Азо-хидразон таутомерија је феномен који је карактеристичан за азо једињења, а важан је и интересантан је за проучавање јер таутомери имају различита својства и активност, те је дефинисање таутомерних облика веома значајно са становишта структурне анализе [10].

Циљеви истраживања у предложеној докторској дисертацији су:

- Синтеза различито супституисаних 2-пиридона у континуалном микрореакторском систему под благим реакционим условима, на собној температури;
- Синтеза и карактерисање новог ДХПМ производа, 4-(4-аминофенил)-5-етоксикарбонил-6-метил-3,4-дихидропиримидин-2-(1*H*)-она;
- Синтеза и карактерисање одговарајућег производа региоселективне оксидације ДХПМ једињења;
- Синтеза и карактерисање две серије азо једињења на бази 3,4-дихидропиримидин-2(1*H*)-она и пиримидин-2(1*H*)-он са различито супституисаним 2-пиридонима;
- Проучавање утицаја природе и положаја супституента у пиридоновом прстену на таутомерију у растворима различите поларности;
- Проучавање утицаја растварача на положај таутомерне равнотеже;
- Анализа утицаја поларности и способности грађења водоничних веза растварача применом линеарне корелације слободне енергије солватације (енг. *linear solvation energy relationships*- LSER) помоћу Камлет-Тафтове и Каталанове једначине;
- Оптимизација геометрије испитиваних једињења, као и проучавање преношења електронских ефеката применом квантно-хемијске теорије функционала густине (енг. *density functional theory* - DFT);
- Упоредивање DFT прорачуна са експериментално добијеним вредностима;
- Одређивање антимикуробне активности синтетисаних азо једињења према различитим патогеним микробним сојевима;
- Одређивање антиоксидативне активности синтетисаних азо једињења;
- Одређивање цитотоксичне активности једињења према хуманим малигним ћелијским линијама, као и одређивање селективности у интензитету тог дејства;
- Испитивање утицаја структуре азо једињења на дистрибуцију малигних ћелија у одређеним фазама ћелијског циклуса.

Литература:

1. Mijin D., Marković J., Brković D., Marinković A.: *Microwave-assisted synthesis of 2-pyridone and 2-pyridone-based compounds*, Hemijska Industrija, Vol. 68, No. 1, 2014, pp. 1-14. doi:10.2298/HEMIND121204021M, ISSN: 0367-598X.

2. Mijin D., Marinković A.: *Synthesis of N-Substituted 4,6-Dimethyl-3-cyano-2-pyridones Under Microwave Irradiation*, Synthetic Communications, Vol. 36, No. 2, 2006, pp. 193-198. doi: 10.1080/00397910500334421, ISSN: 0039-7911.
3. Porta R., Benaglia M., Puglisi A.: *Flow Chemistry: Recent Developments in the Synthesis of Pharmaceutical Products*, Organic Process Research and Development Vol. 20, No. 1, 2016, pp. 2-25. doi: 10.1021/acs.oprd.5b00325, ISSN: 1083-6160.
4. Kappe C. O.: *Recent Advances in the Biginelli Dihydropyrimidine Synthesis. New Tricks from an Old Dog*, Accounts of Chemical Research, Vol. 33, No. 12, 2000, pp. 879-888. doi: 10.1021/ar000048h, ISSN: 0001-4842.
5. Kappe C.O.: *100 years of the Biginelli dihydropyrimidine synthesis*, Tetrahedron Vol. 49, No. 32, 1993, pp. 6937-6963. doi: 10.1016/S0040-4020(01)87971-0, ISSN: 0040-4020.
6. Liu Y., Liu J., Zhang R., Guo Y., Wang H., Meng Q., Sun Y., Liu Z.: *Synthesis, Characterization, and Anticancer Activities Evaluation of Compounds Derived from 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-one*, Molecules, Vol. 24, No. 5, 2019, pp. 891-909. doi: 10.3390/molecules24050891, ISSN: 1420-3049.
7. Nagarajaiah H., Mukhopadhyay A., Moorthy J. N.: *Biginelli reaction: an overview*, Tetrahedron Letters, Vol. 57, No. 47, 2016, pp. 5135-5149, doi: 10.1016/j.tetlet.2016.09.04, ISSN: 0040-4039.
8. Liang R.R., Wu G.L., Wu W.T., Wu L.M., *Oxidation of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones with nitrosonium (NO⁺)*, Chinese Chemical Letters, Vol. 20, No. 10, 2009, pp. 1183-1186, doi: 10.1016/j.cclet.2009.04.039, ISSN: 1001-8417.
9. Shaikh A., Meshram J. S.: *Design, synthesis and pharmacological assay of novel azo derivatives of dihydropyrimidinones*, Cogent Chemistry, Vol. 1, No. 1, 2015, 1019809. doi: 10.1080/23312009.2015.1019809, ISSN: 2331-2009.
10. Jelena Mirković, Jelena Rogan, Dejan Poleti, Vesna Vitnik, Željko Vitnik, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijin: *On the structures of 5-(4-, 3- and 2-methoxyphenylazo)-3-cyano-1-ethyl-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone: An experimental and theoretical study*, Dyes and Pigments, Vol. 104, 2014, pp. 160-168, doi: 10.1016/j.dyepig.2014.01.007, ISSN: 0143-7208.

3. Полазне хипотезе

Претходна истраживања указују да поједина једињења са структуром 3,4-дихидропиримидин-2(1H)-она и пиримидин-2(1H)-она поседују антиканцерогену и антимикробну активност, те се сматра да би диазо-купловање ових деривата са 2-пиридоном допринело побољшању потенцијалне биолошке активности. Претраживањем релевантних литературних извора дошло се до сазнања да структура азо једињења предложених дисертацијом до сада није позната, чиме би се проширио спектар потенцијално биолошки активних једињења из ове класе.

Познато је да се азо једињења могу налазити у различитим таутомерним облицима. Таутомерија је веома значајан феномен, јер таутомери имају различита физичка, оптичка и биолошка својства. На положај таутомерне равнотеже утиче природа супституента у датој структури као и природа растварача (поларност, тип растварача, интеракције растворене супстанце и растварача). Основни структурни услов за постојање азо-хидразон таутомерије је присуство лабилног протона у молекулу који може да се размењује интрамолекулски. Овај захтев се манифестује код азо једињења које садрже OH и NHR

групе које су коњуговане са азо групом, а таутомерија се појављује и у растворима и у чврстом стању. Прегледом литературе утврђено је да постоји велики број публикација која се баве одређивањем таутомерних структура азо једињења различитим спектроскопским методама (FT-IR, NMR, UV/Vis). Спектрални подаци указују да азо једињења на бази пиридона постоје у хидразонском облику у чврстом стању, а да се у растворима најчешће налазе у равнотежи, а релативан однос таутомера зависи од више фактора као што су природа растварача, супституената и термодинамичка стабилност оба таутомера.

У оквиру предложене дисертације очекује се да ће се утврдити на који начин структурне модификације у пиридонском прстену утичу на положај таутомерне равнотеже. Изучавање трансфера протона у овим системима врло је интересно, како са теоријског тако и са експерименталног аспекта јер различити таутомери, поседују различита својства.

На основу полазних хипотеза очекује се да ће испитивање таутомерије и потпуно осветљавање структуре таутомерних облика новосинтетисаних једињења допринети дефинисању њихове структуре као и везе између структуре и биолошке активности.

4. Научне методе истраживања

Сва једињења ће бити синтетисана према оригиналним или модификованим методама из литературе. Једињења ће бити окарактерисана тачкама топљења, UV/Vis, FT-IR, ^1H и ^{13}C NMR, HPLC-MS спектрима и елементарном анализом. На основу спектра биће утврђена структура појединих таутомерних облика. Одређивање UV/Vis апсорпционих максимума у различитим растварачима (спектроскопске чистоће) биће извршено коришћењем апсорпционог спектрофотометра. Утицај поларности и способности грађења водоничних веза растварача биће испитан линеарном корелацијом слободне енергије солватације (LSER) коришћењем Камлет-Тафтове и Каталанове једначине. Геометријска својства једињења биће одређена коришћењем DFT прорачуна. Резултати квантно-хемијске анализе даће јасну слику о интрамолекулском преносу наелектрисања испитиваних једињења у зависности од присутних супституената.

Антиоксидативна активност биће испитивана помоћу ABTS теста који подразумева мерење способности једињења да неутралишу стабилне бисрадикал катјоне 2,2'-азино-бис-3-етилбензотиазолин-6-сулфоната (ABTS $^{•+}$).

Антимикробна активност једињења испитиваће се стандардном микробиолошком *in vivo* методом – методом дифузије на агарној подлози. Микробиолошки тест ће бити спроведен на одабраним патогеним сојевима, сертификованим од стране *America Type Culture Collection* (ATCC): Грам-позитивна бактерија *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923), Грам-негативна бактерија *Escherichia coli* (ATCC 25922) и опортунистичка гљивица *Candida albicans* (ATCC 24433), који чине колекцију микроорганизама Технолошко-металуршког факултета, Универзитета у Београду. Након спровођења целокупне процедуре припреме подлоге, микроорганизама и узорака, а потом и њихове инкубације, биће измерена ширина зоне инхибиције, тј. зоне смањеног раста, при чему се ти пречници мере у милиметрима. На основу образованих пречника установиће се да ли синтетисана једињења поседују антимикробну активност и у којој мери се међусобно разликују.

У оквиру проучавања цитотоксичне активности, одредиће се интензитет цитотоксичног дејства једињења према следећим хуманим малигним ћелијским линијама: PC-3 (аденокарцином простате), A549 (карцином плућа), K562 (хронична мијелоидна

леукемија). Интензитет дејства ће се одредити и према хуманим нормалним фибробластима плућа MRC-5. Интензитет цитотоксичне активности ће се одређивати колориметријским МТТ тестом ћелијског преживљавања. Анализа расподеле малигних ћелија по одређеним фазама ћелијског циклуса (субГ1, Г1, С и Г2/М) након третмана испитиваним једињењима ће се вршити одређивање интензитета флуоресценције пропидијум-јодида применом проточне цитометрије.

5. Очекивани научни допринос

Очекује се да ће резултати истраживања у докторској дисертацији:

- Дати нову методу за синтезу различито супституисаних 2-пиридона у континуалном микрореакторском систему, под благим реакционим условима, на собној температури;
- Дати нова азо једињења која у својој структури имају 3,4-дихидропиримидин-2(1*H*)-он или пиримидин-2(1*H*)-он, и различито супституисане 2-пиридоне као компоненте за купловање;
- Допринети проширивању фундаменталних знања из области органске хемије и структуре хетероцикличних азо једињења;
- Допринети проширењу знања о утицају структуре, како у чврстом стању, тако и у растворима проучаваних молекула на физичко-хемијска својства;
- Омогућити детаљну експерименталну и квантно-хемијску анализу испитиваних једињења;
- Дати анализу електронских ефеката супституената у 2-пиридоновом прстену синтетисаних азо једињења;
- Доказати различита биолошка дејства ових једињења и разјаснити механизам биолошког дејства новосинтетисаних једињења утврђивањем везе између структуре и њихове активности;
- Омогућити утврђивање на којим туморским локалитетима се може очекивати потенцијална корист од терапијске примене једињења, као и одређивање селективности у интензитету тог дејства.

6. План истраживања и структура рада

Предмет овог истраживања је експериментална и теоријска анализа структуре азо једињења на бази 3,4-дихидропиримидин-2(1*H*)-он или пиримидин-2(1*H*)-он деривата и различито супституисаних 2-пиридона као компоненте за купловање. Синтеза различито супституисаних 2-пиридона испитиваће се у континуалном систему, применом капиларних микрореактора. Одређиваће се потенцијална биолошка активност новосинтетисаних азо једињења, односно цитотоксичност према хуманим малигним ћелијским линијама и актимикробна активност према патогеним микробним сојевима. Структура једињења биће утврђена на основу елементарне анализе, UV/Vis, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR и HPLC-MS спектра. Утицај солватације на апсорпционе спектре биће испитан UV/Vis спектроскопијом, а добијени резултати биће анализирани применом Камлет-Тафтове и Каталанове солватохромне једначине. Применом квантно-хемијског

прорачуна (DFT) биће добијени оптимизовани геометријски параметри, као и теоријски NMR, FT-IR и UV/Vis спектри.

Предвиђа се да ће у докторској дисертацији бити обрађена следећа поглавља: *Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак и Литература.*

У оквиру *Теоријског дела* докторске дисертације биће дат преглед, у литератури приказаних релевантних истраживања, везаних за:

- синтезу и својства 2-пиридона, ДХПМ производа, оксидованих ДХПМ производа и азо једињења на бази хетероцикличних молекула;
- таутомерију код азо једињења;
- испитивање понашања таутомера и положаја равнотеже различитим спектроскопским методама (UV/Vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR) и квантно-хемијским прорачунима;
- проучавање утицаја солватације на апсорпционе спектре;
- приказ LSER модела (линеарна корелација солватохромних енергија);
- приказ биолошке активности азо једињења на бази хетероцикличних молекула;

Експериментални део ће обухватити следеће:

- опис синтезе испитиваних једињења;
- методе структурног карактерисања синтетисаних једињења (елементарна анализа, UV/Vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR и HPLC-MS спектроскопија);
- методе одређивања апсорпционих спектра (UV/Vis);
- методе оптимизације геометрије молекула (DFT);
- методе одређивања цитотоксичне, антимикробне и антиоксидативне активности.

У поглављу *Резултати и дискусија* биће приказани и анализирани резултати карактерисања синтетисаних азо једињења. Такође ће бити приказани резултати испитивања утицаја солватације на апсорпционе спектре. Биће приказане оптимизоване структуре испитиваних једињења, теоријска израчунавања елемената геометрије, UV/Vis и NMR спектра, и биће дискутован утицај структуре молекула на електронска својства испитиваних једињења. На крају биће приказани резултати испитивања антиоксидативне, цитотоксичне и антимикробне активности.

У закључку ће се сумирати добијени резултати, уз осврт на њихову иновативност, важност, потенцијалну практичну примену, као и план даљег рада. Литература ће садржати радове цитиране у дисертацији, као и радове проистекле из саме дисертације.

7. Закључак и предлог

На основу изложеног, Комисија сматра да је предложена тема докторске дисертације Јулијане Тадић под насловом: „Синтеза, структура и биолошка активност нових азо једињења на бази 4-(4-аминофенил)-5-етоксикарбонил-6-метил-3,4-дихидропиримидин-2-(1H)-она“ научно утемељена и да ће резултати овог рада представљати значајан научни допринос научној области Хемијске науке, за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа.

Предлажемо Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да кандидату Јулијани Тадић одобри израду докторске дисертације под наведеним насловом. За ментора се предлаже Др Душан Мијин, редовни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду.

У Београду, 24.10.2019.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

Др Душан Мијин, редовни професор Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

Др Слободан Петровић, професор емеритус Универзитета у Београду,
Технолошко-металуршки факултет

Др Марина Михајловић, научни сарадник Иновационог центра
Технолошко-металуршког факултета у Београду

Др Жељко Витник, виши научни сарадник
Универзитета у Београду, Институт за хемију,
технологију и металургију, Центар за хемију

Др Татјана Станојковић, виши научни сарадник
Института за онкологију и радиологију Србије

UNIVERZITET U BEOGRADU
Tehnološko-metalurški fakultet
NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU

Predmet: Podobnost teme i kandidata Luke (Radomir) Matovića, master inženjera tehnologije, za izradu i odbranu doktorske disertacije.

Odlukom br. 35/300 od 19.09.2019. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Luke Matovića za izradu doktorske disertacije i naučne zasnovanosti teme: „**Sinteza i svojstva novih boja sa azo i vinil-grupom za primenu u solarnim ćelijama aktiviranim bojom**”.

Na osnovu materijala priloženog uz Zahtev kandidata, Komisija podnosi sledeći

R E F E R A T

1. Podaci o kandidatu

1.1. Biografski podaci

Luka (Radomir) Matović je rođen 14. decembra 1987. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu školu i Petu beogradsku gimnaziju. Diplomirao je 2013. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu (TMF) Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo (OHTPI), odbranom završnog rada na temu: „Sinteza novih 3-cijano-6-hidroksi-1-karboksimetil-4-metil-5-(4-supstituisanihfenilazo)-2-piridona”. Diplomom master inženjera tehnologije stiče 2014. godine, takođe na TMF-u, na odseku Hemijsko inženjerstvo, odbranom završnog master rada na temu: „Sinteza disazo boja na bazi 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona”. Školske 2014/15. godine upisao je doktorske studije na pomenutom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo.

1.2. Stečeno naučno istraživačko iskustvo

Od 7. februara 2017. godine, kandidat je angažovan u Inovacionom centru TMF-a, na projektu pod nazivom „Proučavanje sinteze, strukture i aktivnosti organskih jedinjenja prirodnog i sintetskog porekla” (OI 172013) pod pokroviteljstvom Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Položio je sve ispite predviđene nastavnim planom i programom doktorskih studija, uključujući i završni ispit pod nazivom: „Sinteza, karakterizacija i primena azo boja u solarnim ćelijama aktiviranim bojom”.

Spisak položenih ispita na doktorskim studijama

Redni broj	Naziv ispita	ESPB	Ocena
1.	Strukturna analiza organskih molekula	6	10
2.	Struktura i reaktivnost organskih molekula	5	10
3.	Materijali za obnovljive izvore energije	5	10
4.	Kataliza u organskoj hemiji	5	10
5.	Organske boje i pigmenti	5	10
6.	Elektrohemijski i alternativni izvori električne energije	5	10
7.	Analogije fenomena prenosa	5	10
8.	Hemijska termodinamika	5	10
9.	Principi organske sinteze – savremene metode i reakcije	6	10
10.	Odabrana poglavlja numeričke analize	5	10
11.	Engleski jezik	-	10
12.	Završni ispit	30	10
	Ukupno bodova	82	
	Prosečna ocena	10	

Luka Matović je, kao autor i koautor, do sada učestvovao u publikaciji tri rada u časopisima međunarodnog značaja (jedan rad kategorije M22, jedan rad kategorije M21 i jedan rad kategorije M21a), pet saopštenja sa međunarodnog skupa štampana u izvodu (kategorija M34) i prijavi patenta na nacionalnom nivou (kategorija M87).

Spisak objavljenih naučnih radova

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti (**M21a**)

1. Lađarević J., Božić B., **Matović L.**, Božić Nedeljković B., Mijin D.: *Role of bifurcated intramolecular hydrogen bond on the physico-chemical profile of the novel azo pyridone dyes*, Dyes and Pigments, Vol. 62, 2019, pp. 562-572 IF (2018) = 4,018, ISSN: 0143-7208.

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (**M21**)

1. Mijin D., Božić B., Lađarević J., **Matović L.**, Ušćumlić G., Vitnik V., Vitnik Ž.: *Solvatochromism and quantum mechanical investigation of disazo pyridone dye*, Coloration Technology, Vol. 0, 2018, pp. 1-13. IF (2018) = 1,241, ISSN: 1472-3581

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (**M22**)

1. **Matović L.**, Tasić N., Trišović N., Lađarević J., Vitnik V., Vitnik Ž., Grgur B., Mijin D.: *On the azo dyes derived from benzoic and cinnamic acids used as photosensitizers in dye-sensitized solar cells*, Turkish Journal of Chemistry, Vol. 43, 2019, pp. 1183-1203. IF (2018) =1,000, ISSN: 1300-0527

Saopštenja sa međunarodnih skupova štampana u celini (**M34**)

1. **Matović L.**, Mašulović A., Tadić J., Božić B., Grgur B., Radetić M., Mijin D.: *Primena azo boja u izradi fotonaponskih sistema*, 30. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2017, str. 69-74.
2. Tadić J., Dajić A., **Matović L.**, Jovanović J., Mihajlović M., Mijin D., Jovanović M.: *Moderan pristup organskoj sintezi upotrebom mikroreaktorskih sistema*, 30. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2017, str. 51-56.
3. Tadić J., Nešović M., Mašulović A., **Matović L.**, Lađarević J., Mijin D.: *Ispitivanje solvatohromnih i hemosenzornih svojstva nove azo-azometinske boje na bazi 4-(1H-benzoimidazol-2-il)anilina*, 32. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2019.
4. Mašulović A., Tadić J., **Matović L.**, Lađarević J., Valentić N., Mijin D.: *Sinteza i karakterizacija boja na bazi piridinijum piridona*, 32. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2019.
5. **Matović L.**, Tadić J., Mašulović A., Trišović N., Lađarević J., Mijin D.: *Uticaj strukture azo boja na fotonaponske karakteristike solarnih ćelija aktiviranih bojom*, 32. Kongres o procesnoj industriji - Procesing, Beograd, 2019.

Prijavljen patent na nacionalnom nivou (**M87**)

1. Mijin D., Tadić J., Karać S., Lađarević L., **Matović L.**: *Nove azo-azometinske boje iz 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona*, Patentna prijava broj: II-2018/1114

1.3. Ocena podobnosti rada kandidata na predloženoj temi

Svojim radom i ostvarenim rezultatima tokom dosadašnjeg toka doktorskih studija, kandidat je pokazao kvalitet, motivaciju i sposobnost za bavljenje naučno-istraživačkim radom. Do sada, kandidat je bio koautor tri naučna rada u međunarodnim časopisima, od kojih jedan naučno-istraživački rad spada u domen istraživanja obuhvaćenim temom disertacije, pet saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u celini kao i prijavljen patent na nacionalnom nivou. Na osnovu njegovih naučnih i stručnih aktivnosti, Komisija smatra da kandidat Luka Matović ispunjava sve uslove za eksperimentalni i teorijski rad na predloženoj temi doktorske disertacije.

2. Predmet i cilj istraživanja

Tehnološki napredak prošlog veka povećao je potrebu za energijom na globalnom nivou, a samim tim i potrebu za ubrzanjem razvoja energetske tehnologije. Kako je zaliha fosilnih goriva sve manje, javila se preka potreba za pronalaskom alternativnih izvora energije. Takvi izvori energije moraju biti: efikasni, ekonomični i pre svega, ekološki prihvatljivi. Obnovljivi izvori energije, kao što je solarna, smatraju se realnom i ostvarljivom alternativom. Sunce je primarni izvor energije za mnoge vrste na Zemlji: čist je, obilan, a što je i najbitnije, obnovljiv^[1].

Solarne ćelije aktivirane bojom, DSSC (*eng.* Dye-Sensitized Solar Cells), svrstane su u III generaciju fotonaponskih tehnologija, nakon solarnih ćelija na bazi mono- ili multikristalnog silicijuma (I generacija) i generacije solarnih ćelija koja podrazumeva tankofilnu tehnologiju baziranu na kadmijum-teluridu (CdTe), galijum-arsenidu (GaAs), bakar-indijum-galijum-selenidu (CIGS) i amorfnom silikonu (aSi:H) (II generacija)^{[2],[3]}. Pored toga što su relativno

jeftini i jednostavni za proizvodnju, ovi fotonaponski sistemi podržavaju generisanje i primenu čiste, obnovljive energije^[4]. Operativni princip ovih sistema, tj. dinamika procesa, je dosta povoljniji od one u solarnim ćelijama na bazi silicijuma, zbog čega je ova tehnologija u konstantnom progresu poslednjih godina. U odnosu na konvencionalni p-n tip solarne ćelije, operativni mehanizam u DSSC ne podrazumeva proces rekombinacije šarže između elektrona i mesta koje isti elektron ostavi prazno u valentnoj traci nakon ekscitovanja – rupe. To je zato što su elektroni injektirani u poluprovodnik (TiO_2) samo od strane fotosenzitizera, pri čemu ne dolazi do stvaranja rupe u valetnoj traci poluprovodnika. Dok u konvencionalnim solarnim ćelijama poluprovodnik ima ulogu apsorbera svetlosti, kao i separatora i transportera nosioca šarže, transport šarže u DSSC se odvija isključivo u TiO_2 nanoporoznom filmu, koji je odvojen od mesta apsorbovanja fotona (fotosenzitizera), što rezultira u većoj efektivnosti transporta šarže^[5].

Arhitektura DSSC predstavlja multikomponentni sistem, u kome sve komponente rade sinergetski, kako bi transformisale upadnu svetlost u električnu struju. Mehanički sklop uređaja obuhvata nekoliko komponenti, serijski naslaganih^{[2],[3]}:

- konduktivni transparentni stakleni supstrat (posebno kvarcno staklo, prevučeno slojem konduktivnog indijumom- (ITO) ili fluorom-dopiranim kalaj-oksidiom (FTO)), na koji je nanosena fotoanoda – nanoporozni sloj poluprovodnog oksida (TiO_2 , ZnO , SnO_2);
- fotosenzitizer – molekul boje;
- elektrolit – najčešće $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$ redoks par i
- konduktivni transparentni stakleni supstrat, na koji je nanosen nekonduktivni sloj, najčešće platina (Pt) ili grafit (ugljenik) – fotokatoda.

Operativni princip ovog sistema je zasnovan na apsorpciji upadne svetlosti i transferu elektrona, usled razlike potencijala. Nakon apsorpcije upadne svetlosti, dolazi do generacije ekscitovanih elektrona molekula boje i njihovog transporta ka konduktivnoj traci poluprovodnog oksida (TiO_2), što je omogućeno hemisorpcijom molekula boje na površinu TiO_2 odgovarajućim vezujućim grupama. Odatle, elektroni putuju konduktivnim supstratom do spoljnog kola, odakle idu do suprotne elektrode (fotokode). Molekul boje, koji je predao elektron TiO_2 , se oksidovao, a u neutralno stanje se vraća primanjem elektrona redoks para, $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$. Oksidovani elektrolit se redukuje primajući elektron od, platinom ili ugljenikom presvučene elektrode. Na ovaj način način elektrolitički krug je zatvoren, tj. tokom rada solarne ćelije naelektrisanje celokupnog sistema je jednako nuli. Sistem je sve vreme u ravnoteži, a da bi se omogućio kontinualan protok elektrona (električna struja), reakcija oksido-redukcije mora konstantno da se odigrava^[6-8].

Molekul boje (fotosenzitizer), kao jedna od glavnih komponenti ovog sistema, ima ključnu ulogu u celokupnom procesu. Budući da je molekul boje generator ekscitovanih elektrona (nosilaca šarže), odgovarajući kriterijumi moraju biti ispunjeni, kako bi bio validan. Jedan od njih je apsorpcija svetlosti u što širem području vidljive oblasti spektra, kako bi se generisala veća količina električne struje. Pored ovog, od velikog značaja je i dobra hemisorpcija na nanoporozni sloj TiO_2 pomoću odgovarajućih funkcionalnih grupa, kako bi se ostvarila dobra elektronska komunikacija sa ostalim komponentama ovog fotonaponskog sistema. Organske boje poseduju brojna svojstva pogodna za ulogu fotosenzitizera: imaju visoke ekstinkcione koeficijente, laku strukturnu modifikaciju, jeftine su i minimalno štetne po okolinu prilikom odlaganja^[9].

Ovom disertacijom obuhvaćena je optimizacija postupka sinteze dve serije odabranih jedinjenja, kao i ispitivanje njihovih elektrohemijskih svojstava sa ciljem potencijalne primene

kao fotosenzitizera za DSSC. Prva serija će obuhvatati sintezu monoazo jedinjenja dobijenih postupkom diazo-kuplovanja 4-aminobenzojeve i 4-aminocimetne kiseline sa: 2-hidroksinaftalenom, *N,N*-dimetilanilinom i fenolom. Druga serija će obuhvatati sintezu jedinjenja na bazi piridina. Vinil-funkcionalna grupa biće uvedena u molekul reakcijom nukleofilne adicije, prethodno sintetizovane 4-metilpiridinijumove soli, na: 4-supstituisane benzaldehide, i ferocenaldehyd. Promenom supstituenata u položaju 4, ispitaće se uticaj supstituenata na svojstva boje i primenu u DSSC.

Molekuli obe serije sadrže u svojoj strukturi donorski deo, π -most (azo tj. vinil- grupu) i akceptorski deo (D- π -A struktura), pošto se ovakva struktura pokazala kao veoma podobna za generisanje većih količina električne energije u ranijim istraživanjima^{[10],[11]}. Azo-hidrazon tautomerija, koja je karakteristična za ova jedinjenja, u čvrstom stanju i u rastvorima, interesantna je kako sa komercijalnog tako i sa naučnog stanovišta. Tautomeri ovih molekula imaju različita fizička i optička svojstva (postojanost na svetlost), kao i različitu obojenost. Na položaj ravnoteže utiču priroda supstituenta i priroda rastvarača (polarnost, tip rastvarača, interakcije rastvorene supstance i rastvarača)^{[12],[13]}. Jedinjenja prve serije, koja u svojoj strukturi sadrže hidroksilnu grupu teoretski pokazuju svojstvo tautomerije, te će poseban osvrt biti na ispitivanju uticaja odabranog seta rastvarača, različite polarnosti, na azo-hidrazon ravnotežu.

Solarne ćelije će biti pripremane modifikovanim literaturnim postupcima^{[14],[15]}. Kako bi se odredile fotonaponske karakteristike sintetizovanih jedinjenja, ista će, nakon sastavljanja solarne ćelije, biti osvetljavana u solarnom simulatoru, pri standardnim osvetljenjem (100 mW/cm², AM 1.5)^[6]. Eksperimentalnim putem će biti određeni osnovni fotonaponski parametri solarne DSSC kao što su gustina struje kratkog spoja (J_{SC}), napon otvorenog kola (V_{OC}) i maksimalna snaga solarne ćelije (P_{max}). Koristeći ove, eksperimentalno dobijene podatke, posebnim matematičkim formulama će biti izračunati: faktor popunjenosti (ff), efikasnost apsorpcije upadne svetlosti (LHE faktor) i, na kraju, efikasnost solarne ćelije (η)^{[2],[16]}. Prilikom osvetljavanja solarne ćelije u solarnom simulatoru, pratiće se zavisnost količine generisane gustine električne struje kratkog spoja od napona otvorenog kola, tj. biće grafički određena J_{SC} – V_{OC} kriva^[16]. Na ovaj način, poređenjem eksperimentalno dobijenih podataka jedinjenja određene grupe, steći će se uvid u zavisnost strukture sintetizovanih molekula i efikasnosti konverzije upadne svetlosti u električnu energiju. Eksperimentalno određeni podaci biće potkrepljeni određenim kvantno-hemijskim proračunima, kako bi se stekao detaljan uvid u elektrohemiju procesa solarne ćelije sa teoretske tačke gledišta. Posebno odabranim DFT metodama će biti računata razlika energetske nivoa osnovnog (HOMO) i ekscitovanog (LUMO) stanja molekula. Takođe, različitim DFT metodama biće optimizovane geometrije ispitivanih molekula, dok će pomoću TD-DFT metoda biti simulirani apsorpcioni spektri molekula i uticaj pojedinih rastvarača na iste.

Naučni ciljevi istraživanja u okviru ove disertacije su:

- sinteza i karakterizacija dve serije jedinjenja donor- π -akceptor (D- π -A) tipa, koja u svojoj strukturi sadrže azo i vinil-grupu kao π -sistemska jedinicu sa ciljem optimizacije svojstava molekula boja za njihovu primenu kao fotosenzitizera;
- proučavanje uticaja prirode i položaja supstituenata na azo-hidrazon tautomernu ravnotežu u čvrstom stanju i u rastvorima;
- proučavanje uticaja rastvarača na azo-hidrazon tautomernu ravnotežu jedinjenja koja sadrže azo funkcionalnu grupu;

- analiza i uticaj polarnosti i sposobnosti građenja vodoničnih veza rastvarača primenom linearne korelacije slobodne energije solvatacije (LSER) pomoću Kamlet-Taftove i Katalanove jednačine (parametara);
- optimizacija geometrije ispitivanih jedinjenja, kao i proučavanje elektronskih efekata (prenos naelektrisanja) primenom kvantno-hemijskih proračuna (DFT);
- kvantno-hemijski proračuni apsorpcionih spektara (simulacija i uticaj rastvarača) odabranim modelima TD-DFT;
- poređenje i detaljna analiza kvantno-hemijskih proračuna sa eksperimentalno dobijenim vrednostima;
- izrada solarnih ćelija sa sintetizovanim molekulima boja kao fotosenzitizera, koristeći komercijalni TiO_2 kao fotoanodu i ostale komponente solarne ćelije (stakleni supstrat sa nanosenim TCO, platina i elektrolit);
- određivanje elektronskih svojstava sintetizovanih jedinjenja određivanjem osnovnih fotonaponskih parametara funkcionisanja solarne ćelije i njihova korelacija sa molekulskom strukturom istih;
- poređenje fotonaponskih parametara solarnih ćelija koje sadrže različite fotosenzitizere, kao i poređenje sa literaturnim vrednostima.

Literatura

- [1] N. A. Al-Omair, S. M. Reda, F. M. Al-Hairi, *Effect of Organic Dye on the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized ZnO Solar Cell*, Advances in Nanoparticles, Vol. 3, 2014, pp. 31-35.
- [2] M. Z. H. Khan, M. R. Al-Mamun, P. K. Halder and M. A. Aziz, *Performance improvement of modified dye-sensitized solar cells*, Renewable and Sustainable Energy reviews, Vol. 71, 2017, pp. 602-617.
- [3] Ö. Birel, S. Nadeem and H. Duman, *Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): a Review*, J Fluoresc, Vol. 27, 2017, pp. 1075-1085.
- [4] I. N. Obotowo, I. B. Obot and U. J. Ekpe, *Organic sensitizers for dye-sensitized solar cell (DSSC): Properties from computation, progress and future perspectives*, Journal of Molecular Structure, Vol. 1122, 2016, pp. 80-87.
- [5] A. J. Frank, N. Kopidakis and J. van de Lagemaat, *Electrons in nanostructured TiO_2 solar cells: transport, recombination and photovoltaic properties*, Coordination Chemistry Reviews, Vol. 248, 2004, pp. 1165-1179.
- [6] J. Gong, K. Sumathy, Q. Qiao and Z. Zhou, *Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Advanced techniques and research trends*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 68, 2017, pp. 234-246.
- [7] H. Hug, M. Bader, P. Mair and T. Glatzel, *Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells*, Applied Energy, Vol. 115, 2014, pp. 216-225.
- [8] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff and M. Grätzel, *Dye-sensitized solar cells: A brief overview*, Solar Energy, Vol. 85, 2011, pp. 1172-1178.
- [9] P. Gu, D. Yang, X. Zhu, H. Sun and J. Li, *Fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells based on natural plants*, Chemical Physics Letters, Vol. 693, 2018, pp. 16-22.

- [10] A. Mahmood, M. H. Tahir, A. Irfan, A. G. Al-Sehemi and M. S. Al-Assiri, *Heterocyclic azo dyes for dye sensitized solar cells: A quantum chemical study*, Computational and Theoretical Chemistry, Vol. 1066, 2015, pp. 94-99.
- [11] L. Zhang, J. M. Cole, P. G. Waddell, K. S. Low and X. Liu, *Relating Electron Donor and Carboxylic Acid Anchoring Substitution Effects in Azo Dyes to Dye-Sensitized Solar Cell Performance*, ACS Sustainable Chem. Eng., Vol. 1, 2013, pp. 1440-1452.
- [12] A. S. Özen, P. Doruker and V. Aviyente, *Effect of Cooperative Hydrogen Bonding in Azo-Hydrazone Tautomerism of Azo Dyes*, J. Phys. Chem. A, Vol. 111, 2007, pp. 13506-13514.
- [13] L. Antonov, V. Kurteva, A. Crochet, L. Mirolo, K. M. Fromm and S. Angelova, *Tautomerism in 1-phenylazo-4-naphthols: Experimental results vs quantum-chemical predictions*, Dyes and Pigments, Vol. 92, 2011, pp. 714-723.
- [14] L. Zhang, J. M. Cole, *TiO₂-assisted photoisomerization of azo dyes using self-assembled monolayers: case study on para-methyl red towards solar-cell applications*, ACS Applied Materials & Interfaces, Vol. 6, 2014, pp. 3742-3749.
- [15] K. Nakajima, K. Ohta, H. Katanayagi and K. Mitsuke, *Photoexcitation and electron injection processes in azo dyes adsorbed on nanocrystalline TiO₂ films*, Chemical Physics Letters, Vol. 510, 2011, pp. 228-233.
- [16] P. Gu, D. Yang, X. Zhu, H. Sun and J. Li, *Fabrication and characterization of dye-sensitized solar cells based on natural plants*, Chemical Physical Letters, Vol. 693, 2018, pp. 16-22.

3. Polazne hipoteze

Prethodna proučavanja molekula organskih boja, pogodnih za fotosenzitizaciju solarne ćelije, pokazala su da produženjem konjugacionog niza molekula dolazi do pomeranja apsorpcionih maksimuma ka većim talasnim dužinama, što rezultira u generisanju većih količina gustine električne struje kratkog spoja (J_{SC}), kao i napona otvorenog kola (V_{OC}). Takođe je pokazano da strukturnom modifikacijom molekula, tj. uvođenjem odgovarajućih elektron-donorskih i elektron-akceptorskih funkcionalnih grupa, kao i odgovarajućih π -mostova između ova dva dela, fotonaponske karakteristike istih se mogu drastično poboljšati. Dobra hemisorpcija molekula boje na površini poluprovodnog oksida je neophodna kako bi se ostvario elektronski transfer na graničnoj površini ova dva dela, kao i u fotonaponskom sistemu u celini. Izborom odgovarajućih funkcionalnih grupa elektron-akceptorskog dela molekula mogu se poboljšati performanse solarne ćelije u smislu transfera elektrona, a pokazano je da su hidroksilna (–OH), karboksilna (–COOH) i estarska (–COOR) funkcionalna grupa optimalne za ovu ulogu, zbog čega će biti uzete za razmatranje u ovom istraživanju.

Azo boje, koje u svojoj strukturi sadrže hidroksilnu (–OH) ili amino (–NH₂/–NHR) grupu u *orto*- ili *para*- položaju, koja je u konjugaciji sa azo grupom, pokazuju svojstvo azo-hidrazon tautomerije. Tautomerija se može definisati kao sposobnost interkonverzije jednog izomera u drugi, u bilo kojim uslovima, a odlikuje se intermolekulskim transferom mobilnog atoma ili grupe, u čvrstom stanju kao i u rastvoru. Pregledom literature utvrđeno je da postoji veliki broj publikacija koja se bave određivanjem tautomernih struktura azo boja, različitim spektroskopskim metodama. Pojedini molekuli prve serije, koji će biti sintetizovani u okviru ovog istraživanja, u *orto*- i *para*- položaju poseduju hidroksilnu grupu, koja je konjugovana sa azo vezom, čime je omogućen intramolekulski transfer protona (prototropija) i samim tim

postojanje azo-hidrazon tautomerije. Na tautomeriju, tj. položaj ravnoteže između tautomera, utiču priroda supstituenta, kao i priroda rastvarača (polarnost, tip rastvarača tj. interakcije rastvorene supstance i rastvarača). Poseban osvrt ovog istraživanja biće na proučavanju ovog fenomena, kao i određivanju uticaja (dominantnih) tautomernih oblika u rastvoru na fotonaponske karakteristike pojedinih sintetizovanih molekula prve serije.

4. Naučne metode istraživanja

Sva jedinjenja će biti sintetizovana prema originalnim ili modifikovanim metodama iz literature i okarakterisana temperaturama topljenja, elementalnom analizom, UV-Vis, FT-IR, ^1H i ^{13}C NMR spektrima. Na osnovu spektara biće utvrđena struktura pojedinih tautomernih oblika. Određivanje apsorpcionih maksimuma u različitim rastvaračima (spektroskopske čistoće) biće izvršeno korišćenjem UV-Vis spektrofotometra. Uticaj polarnosti i sposobnosti građenja vodoničnih veza rastvarača biće ispitane linearnom korelacijom slobodne energije solvatacije (LSER), korišćenjem Kamlet-Taftove i Katalanove jednačine. Optimizovane geometrijske strukture molekula biće određene DFT proračunima. Rezultati dobijeni CTA analizom (Charge Transfer Analysis) će dati jasnu sliku o intramolekulskom transferu naelektrisanja ispitivanih jedinjenja, u zavisnosti od supstituenata, tj. donorskog i akceptorskog dela molekula. Priprema solarne ćelije će se obavljati po modifikovanim literaturnim postupcima. Sastavljene solarne ćelije će biti osvetljavane u solarnom simulatoru, pri čemu će biti određeni njeni osnovni fotonaponski parametri, kao što su gustina električne struje kratkog spoja, J_{SC} [mA/cm^2] i napon otvorenog kola, V_{OC} [V], na osnovu kojih će ostali parametri solarne ćelije, kao što su faktor popunjenosti (ff), efikasnost apsorpcije upadne svetlosti (LHE faktor) i efikasnost solarne ćelije (η), biti izračunati matematičkim putem.

5. Očekivani naučni doprinos

Očekuje se da će se naučni doprinos istraživanja, obuhvaćenim ovom doktorskom disertacijom, ogledati u:

- proširenju fundamentalnih znanja iz oblasti organske sinteze i strukture organskih boja, koje u svojoj strukturi sadrže azo tj. vinil-grupu;
- razvoju sinteze novih, kompleksnijih molekula sa azo tj. vinil-grupom, polazeći od strukturno istih ili modifikovanih supstrata, u cilju dobijanja molekula sa poboljšanim fizičko-hemijskim i fotonaponskim svojstvima;
- boljem razumevanju uticaja strukture molekula i rastvarača na azo-hidrazon tautomernu ravnotežu kod molekula koja u svojoj strukturi sadrže azo vezu (azo boja);
- utvrđivanju uticaja različitih funkcionalnih grupa, u okviru donorskog i akceptorskog dela molekula, kao i celokupne strukture molekula na njihove fotonaponske karakteristike;
- utvrđivanju uticaja mezomernog efekta, tj. produženja konjugacionog niza molekula na fotonaponske karakteristike molekula;
- povezivanju kvantno-hemijskih metoda i eksperimentalnih podataka u cilju boljeg razumevanja odnosa strukturnih i solvatohromnih karakteristika ispitivanih molekula;

- daljem povezivanju rezultata dobijenih kvantno-hemijskom analizom sa strukturom dobijenih molekula u cilju optimizacije molekulске strukture, samim tim i poboljšanja fotonaponskih karakteristika molekula;
- postizanju adekvatnih fotonaponskih parametara solarnih ćelija, koji rezultuju operativnošću solarne ćelije (generisanje električne struje), upotrebom novih, sintetizovanih molekula boja kao fotosenzitizera, u cilju komercijalne primene istih.

6. Plan istraživanja i struktura rada

Plan istraživanja u okviru ove doktorske disertacije je sinteza novih molekula boja, koji u svojoj strukturi sadrže azo i vinil-grupu, kao i njihova karakterizacija i određivanje fizičko-hemijskih tj. elektronskih svojstava kao potencijalnih fotosenzitizera za solarne ćelije aktiviranim bojom. Biće sintetizovane dve serije jedinjenja. Prva serija će sadržati azo boje na bazi benzoee kiseline, kao i na bazi cimetine kiseline. Fotonaponske karakteristike tri jedinjenja ove serije su poznata u literaturi i uzete su kao referentne vrednosti pri određivanju fotonaponskih karakteristika svojih strukturnih analoga. Druga serija jedinjenja će obuhvatati molekule na bazi piridinijumove soli koje sadrže vinil-grupu u svojoj strukturi. Sva jedinjenja druge serije će biti nova i nisu ranije korišćena kao fotosenzitizeri za solarne ćelije. Struktura jedinjenja obe serije biće utvrđena na osnovu elementarne analize, UV-Vis, FT-IR, ^1H i ^{13}C NMR spektara, a biće određene i temperature topljenja pomenutih jedinjenja. Uticaj solvatacije na apsorpcione spektre biće ispitana UV-Vis spektroskopijom, a dobijeni rezultati biće analizirani primenom Kamlet-Taftove (Kamlet-Taft) i Katalanove (Catalán) solvatohromne jednačine. Primenom kvantno-hemijskog proračuna (DFT) biće dobijeni optimizovani geometrijski parametri, kao i teorijski ^1H i ^{13}C NMR, FT-IR i UV-Vis spektri. Prvi deo istraživanja će obuhvatati sintezu pomenutih molekula, koja će, nakon sastavljanja solarne ćelije, biti podvrgnuta osvetljavanju u solarnom simulatoru, dok će se drugi deo istraživanja odnositi na karakterizaciju sintetizovanih jedinjenja i detaljnu analizu dobijenih podataka, eksperimentalnim i matematičkim putem.

U skladu sa navedenim planom, ova doktorska disertacija će se sastojati iz 6 (šest) poglavlja: *Uvod*, *Teorijski deo*, *Eksperimentalni deo*, *Rezultati i diskusija*, *Zaključak* i *Literatura*.

1. U *Uvodu* će biti kratak osvrt na oblast i temu istraživanja, aktuelnost problematike u svetu, kao i definisanje osnovnih ciljeva ove disertacije i predmeta istraživanja;
2. *Teorijskim delom* će biti obuhvaćen pregled literature relevantnih istraživanja iz pomenute oblasti, vezanih za:
 - opšte karakteristike i svojstva organskih boja, kao i osvrt na njihovu primenu kao fotosenzitizera u DSSC;
 - tehnologiju, tj. operativni princip DSSC, kao i komparaciju sa fotonaponskim uređajima drugih generacija;
 - azo-hidrazon tautomeriju azo boja;
 - ispitivanje tautomerizacije i položaja tautomerne ravnoteže UV-Vis spektroskopijom u setu rastvarača različitih polarnosti, kao i FT-IR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopskim metodama;
 - proučavanja uticaja solvatacije na apsorpcione spektre;
 - prikaz LSER modela (linearne korelacije solvatohromnih energija);

- kvantno-hemijske proračune osnovnih i ekscitovanih (HOMO/LUMO) stanja molekula (DFT i TD-DFT analizu).
3. *Eksperimentalni deo* će sadržati:
 - materijale i hemikalije upotrebene u sintezi;
 - hemizam, mehanizam i detaljne sintetičke postupke sinteze polaznih supstrata, kao i finalnih jedinjenja;
 - metode strukturne karakterizacije dobijenih jedinjenja (temperatura topljenja, elementalna analiza, FT-IR, ^1H i ^{13}C NMR spektroskopija);
 - određivanje apsorpcionih svojstva molekula;
 - ispitivanje tautomerizacije i položaja tautomerne ravnoteže sintetizovanih molekula UV-Vis spektroskopijom u setu odabranih rastvarača različite polarnosti;
 - kvantno-hemijske metode za optimizaciju geometrije molekula i analizu njihovih elektronskih svojstava (određivanje osnovnih fotonaponskih parametara DSSC);
 - detaljnu pripremu solarne ćelije za određivanje osnovnih fotonaponskih parametara (gustine struje kratkog spoja i napona otvorenog kola), osvetljavanjem u solarnom simulatoru.
 4. Poglavlje *Rezultati i diskusija* će obuhvatati prikaz i analizu rezultata karakterisanja sintetizovanih molekula, UV-Vis, FT-IR i ^1H i ^{13}C NMR spektroskopijom. Takođe, biće prikazani rezultati ispitivanja uticaja solvatacije na apsorpcione spektre, tj. hemijsku ravnotežu azo-hidrazon tautomera. Osnovni fotonaponski parametri (J_{SC} i V_{OC}), određeni osvetljavanjem solarnih ćelija u solarnom simulatoru, biće prikazani tabelarno i grafički i detaljno analizirani. Ostali parametri solarne ćelije će, na osnovu eksperimentalno dobijenih podataka J_{SC} i V_{OC} , biti izračunati posebnim matematičkim formulama i biće odrađena komparacija sa vrednostima istih, dobijenih DFT analizom. Pored toga, biće prikazane optimizovane strukture ispitivanih molekula boja, teorijska izračunavanja elemenata geometrije, UV-Vis apsorpcionih spektara, dobijenih simulacijom seta odabranih DFT i TD-DFT funkcija. Rezultati dobijeni kvantno-hemijskim proračunima biće adekvatno sumirani, detaljno analizirani i prodiskutovani sa ciljem da se odredi zavisnost aktivnosti sintetizovanih molekula od njihovih elektronskih svojstava tj. strukture.
 5. U poglavlju *Zaključak* biće prikazani najvažniji zaključci do kojih je kandidat došao u toku izrade ove doktorske disertacije, uz osvrt na njihovu inovativnost, važnost i potencijalnu praktičnu primenu. Takođe, biće razmotren budući plan istraživanja uz osvrt na dobijene rezultate obuhvaćene ovim istraživanjem;
 6. Poglavljem *Literatura* će biti data lista naučno-istraživačkih radova i knjiga citiranih u ovoj disertaciji, koji će biti relevantni za ovo istraživanje, kao i radovi proistekli tokom izrade ove disertacije.

7. Zaključak i predlog

Na osnovu iznetih podataka o dosadašnjem radu i postignutim rezultatima, Komisija smatra da kandidat Matović Luka, master inženjer tehnologije, ispunjava sve uslove za rad na predloženoj temi doktorske disertacije. Takođe, Komisija smatra da je tema predložene

doktorske disertacije pod nazivom „**Sinteza i svojstva novih boja sa azo i vinil-grupom za primenu u solarnim ćelijama aktiviranim bojom**” naučno zasnovana i predlaže Nastavno–naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta da je prihvati. Predložena tema pripada naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo, a užoj oblasti Hemijsko inženjerstvo, za koju je Tehnološko–metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu matična ustanova. Za mentora se predlaže dr Dušan Mijin, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu.

Beograd, 23. 10. 2019.

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Dušan Mijin, redovni profesor Univerziteta
u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Branimir Grgur, redovni profesor Univerziteta
u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Željko Vitnik, viši naučni saradnik Univerziteta
u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i
metalurgiju, Centar za hemiju

Dr Milan Žunić, naučni saradnik Univerziteta u
Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja

Dr Jelena Lađarević, naučni saradnik Univerziteta u
Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО-МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

Предмет: Подобност теме и кандидата Марије Марковић за израду докторске дисертације

Одлуком Наставно-научног већа Технолошко-металуршког факултета бр. 35/297 од 19.09.2019. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену подобности теме и кандидата Марије Марковић, мастер инжењера заштите животне средине, за израду докторске дисертације и научне заснованости теме **„Кобалтом импрегнисане пиларене глине као катализатори оксидативне деградације загађујућих материја воде“**.

На основу материјала приложеног уз Захтев кандидата, Комисија подноси следећи:

РЕФЕРАТ

1. Подаци о кандидату

1.1. Биографски подаци

Кандидат Марија (Предраг) Марковић је рођена 28.01.1989. године у Београду. Основну школу и средњу медицинску школу „др Миленко Хаџић“ завршила је у Нишу. Носилац је Вукове дипломе за постигнут одличан успех у основној и средњој школи. Након завршетка средње школе, уписује основне студије на Војној академији (смер – техничка служба/убојна средства – војно-хемијско инжењерство), где је дипломирала 2011. године са просечном оценом 8,76. Тема дипломског рада под називом „Имитатори нуклеарне експлозије за вишекратну употребу“ оцењена је оценом 10 и наведени рад изгласан је од стране наставног већа за најбољи дипломски рад у 132. класи кадета Војне академије 2011. године. Завршила је мастер студије на Универзитету у Београду, Технолошко-металуршком факултету (Студијски програм – Инжењерство заштите животне средине) 2013. године са просечном оценом 9,00. Завршни мастер рад под називом „Активни биомониторинг изотопа олова на маховинама у Београду“ такође је оцењен оценом 10. У току израде дипломског и мастер рада Марија Марковић је показала опредељеност ка научно-истраживачком раду и стручним усавршавањима.

Докторске студије уписала је школске 2014/2015. године на Универзитету у Београду, Технолошко-металуршки факултет, Студијски програм Инжењерство заштите животне средине. Положила је све испите предвиђене планом и програмом докторских студија на Технолошко-металуршком факултету, са просечном оценом 9,80.

Кандидаткиња је активно професионално војно лице - официр, чин капетан, тренутно запослена у Одсеку за снабдевање убојним средствима Одељења за снабдевање у Команди Централне логистичке базе Управе за логистику (Ј-4) Генералштаба Војске Србије. Одлично познаје рад на рачунару и добро се служи енглеским језиком, за шта поседује адекватне сертификате (за рад на рачунару – ECDL, за познавање енглеског језика – STANAG 6001 (ниво 2+, 2+, 2+, 2+)).

1.2. Стечено научно-истраживачко искуство

Марија Марковић је докторске студије на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду уписала школске 2014/2015. године на студијском програму Инжењерство заштите животне средине. Кандидаткиња је положила све испите предвиђене планом и програмом докторских студија, са просечном оценом 9,82 (девет и осамдесет два/сто). Завршни испит под називом „Адсорпција шестовалентног хрома помоћу магнетита у отпадним водама” одбранила је маја 2016. године са оценом 10 пред комисијом у саставу: др Мирјана Ристић, др Александра Перић-Грујић и др Александар Маринковић.

Списак положених испита, оцена и остварених ЕСП бодова приказан је у Табели:

	Предмет	Оцена	ЕСПБ
1	Енглески језик	10	-
2	Креативни инжењеринг	10	5
3	Зелена хемија	10	5
4	Хемија пестицида	10	5
5	Структурна анализа органских молекула	10	6
6	Мерење јонизујућег и нејонизујућег зрачења	10	5
7	Виши курс термодинамике	10	5
8	Хемијска кинетика	9	5
9	Индустријска екологија	10	5
10	Економија животне средине и одрживи развој	9	4
11	Одабрана поглавља нумеричке анализе	10	5
12	Завршни испит – приступни рад за израду докторске дисертације	10	30
Просечна оцена / Укупно бодова		9,82	80

Експериментални део докторске тезе ће се изводити у НУ Институт за хемију, технологију и металургију-Институт од националног значаја, Центар за катализу и хемијско инжењерство Универзитета у Београду, под менторством др Сање Мариновић, научног сарадника.

У току свог досадашњег научно-истраживачког рада, као аутор или коаутор, Марија Марковић је објавила 1 рад у врхунском међународном часопису (M21), 1 рад у међународном часопису (M23), 1 саопштење на међународном скупу штампано у целини (M33), 2 саопштења на међународном скупу штампана у изводу (M34) и 1 саопштење са скупа националног значаја штампано у целини (M63) и 1 саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64).

СПИСАК ОБЈАВЉЕНИХ НАУЧНИХ РАДОВА

1) Рад публикован у врхунском међународном часопису (M21)

1. **M. Marković**, S. Marinović, T. Mudrinić, M. Ajduković, N. Jović-Jovičić, Z. Mojović, J. Orlić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, “Co(II) impregnated Al(III)-pillared montmorillonite-synthesis, characterization and catalytic properties in Oxone® activation for dye degradation“, Applied clay science 182 (2019) 105276 (9 pages). DOI: 10.1016/j.clay.2019.105276

Импакт фактор: 3,890 (2018)

ISSN:0169-1317

2) Рад публикован у међународном часопису (M23)

1. **M. Marković**, S. Marinović, T. Mudrinić, Z. Mojović, M. Ajduković, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, “Cobalt impregnated pillared montmorillonite in the peroxymonosulfate induced catalytic oxidation of tartrazine“, Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis 125(2) (2018) 827-841. DOI: 10.1007/s11144-018-1466-1

Импакт фактор: 1,515 (2017)

ISSN: 1878-5190

3) Рад саопштен на скупу међународног значаја штампан у целини (M33)

1. **M. Marković**, S. Marinović, T. Mudrinić, N. Jović-Jovičić, M. Ajduković, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, “Catalytic oxidation of tartrazine in the presence of radicals generated from potassium peroxymonosulfate using cobalt impregnated pillared montmorillonite“, Proceedings of 14th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry, Society of Physical Chemists of Serbia, Beograd, Serbia (2018), September 24-28, pp. 225-228.

ISBN 978-86-82475-36-1

4) Радови саопштени на скуповима међународног значаја штампани у изводу (M34)

1. **M. Marković**, P. Banković, T. Mudrinić, N. Jović-Jovičić, M. Ajduković, A. Milutinović-Nikolić, S. Marinović, „*Synthesis and characterization of Al pillared montmorillonite impregnated with cobalt*“, Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application VII, September 17-19, 2018, p.78.

ISBN: 978-86-915627-6-2

2. **M. Marković**, T. Mudrinić, N. Jović-Jovičić, M. Ajduković, A. Perić Grujić, A. Milutinović-Nikolić, S. Marinović, „*The effect of the initial pH on decolorization and degradation of tartrazine in the reaction with Oxone[®], using Co(II) impregnated aluminum-pillared montmorillonite as a catalyst*“, Serbian Ceramic Society Conference – Advanced Ceramics and Application VIII, September 23-25, 2019, p.64.

ISBN: 978-86-915627-7-9

5) Рад саопштен на скупу националног значаја штампан у целини (M63)

1. O. Čabarkapa, D. Rajić, **M. Marković**, „*Solving Technical Problems While Working With Ordnance Using Innovation Principles*“, 7. Međunarodna naučna konferencija OTEH 2016, Odbrambene tehnologije, 6-7. oktobar 2016, Beograd, Srbija, стр. 32-36.

ISBN-978-86-82931-77-5.

6) Рад саопштен на скупу националног значаја штампани у изводу (M64)

1. **M. Marković**, S. Pejčić, V. Vračarić, „*Solving technical problems using TRIZ principles applied on military armoured vehicle Praga V3S*“, Međunarodna naučna konferencija Menadžment, inženjering, ekologija, ICMNEE 2018, 11-12. oktobar 2018. godine, Obrenovac, Srbija, стр.39.

ISBN 978-86-80698-11-3

1.3. Оцена подобности кандидата за рад на предложеној теми

На основу досадашњег рада и остварених резултата током докторских студија, Марија Марковић је показала способност за бављење научно-истраживачким радом, што се огледа у самосталном осмишљавању, креирању и реализацији истраживања, сагледавању и обради резултата и писању научних радова. Из области којој припада предложена тема докторске дисертације, кандидат је коаутор 1 рада публикованог у врхунском међународном часопису категорије M21, 1 рада публикованог у међународном часопису категорије M23 и 3 саопштења на међународним научним скуповима (2 из категорије M34 и 1 из категорије M33). Поред тога кандидат је коаутор и 1 саопштења на скупу од националног значаја штампаног у целини категорије M63 и 1 саопштења на скупу од националног значаја штампаног у изводу категорије M64. На основу биографских и библиографских података кандидата и досадашњих научно-истраживачких

активности, Комисија сматра да кандидат испуњава све услове за ефикасан теоријски и експериментални рад на предложеној теми докторске дисертације.

2. Предмет и циљ истраживања

Предмет и циљ истраживања предложене теме докторске дисертације је синтеза катализатора – алуминијум пиларене глине импрегнисане кобалтом, и испитивање његове потенцијалне примене у процесу каталитичке оксидативне деградације тартразина - модел загађујуће материје, у присуству оксона.

Глина представља јефтину, лако доступну и еколошки прихватљиву сировину, што омогућава да синтетисани катализатори буду прихватљиви за примену при савременим захтевима који подразумевају високе стандарде у области екологије и одрживости.

Оксон је мешовита со у чијем саставу је калијум пероксимоносулфат (комерцијални назив Oxone®, $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$), која представља извор $\text{SO}_4^{\cdot-}$ радикала. Ови радикали настају из пероксимоносулфатних јона (HSO_5^-) током декомпозиције оксона. У присуству прелазних метала као катализатора, декомпозиција оксона је значајно бржа у односу на декомпозицију без присуства катализатора, при чему се кобалт показао као најефикаснији од свих испитиваних прелазних метала [1-3].

С обзиром на чињеницу да се у данашње време велика пажња посвећује заштити животне средине и решавању проблема њеног загађења, развијање система који су применљиви у овој области је од изузетног значаја. Загађење воде представља посебан проблем, јер вода представља основну животну потребу свих живих бића и станиште је многих биљака и животиња. Синтетичке боје представљају значајне загађујуће материје присутне у водама, који потичу најчешће из отпадних вода текстилне, прехранбене, фармацеутске и индустрије папира. Поред токсичности, боје у водама утичу и на смањење фотосинтезе јер ометају продирање сунчеве светлости [4]. Око 90% боја присутних у отпадним водама чине азо боје у које спада и тартразин. Његово присуство у отпадним водама може да изазове бројне здравствене проблеме [5]. Из тог разлога је уклањање тартразина из отпадних вода изузетно значајно.

За пречишћавање отпадних вода које садрже боје користе се различите методе. Напредни оксидативни процеси (*advanced oxidation processes* – AOP) представљају методе које су се показале као врло ефикасне у уклањању органских загађујућих материја из отпадних вода [6-8]. AOP у којима учествују сулфатни радикали су посебно интересантне у последње време с обзиром на чињеницу да, у односу на перокси радикале, сулфатни радикали имају релативно дуго полу-време живота, као и да показују већу селективност према незасићеним везама и ароматским конститuentима [9].

За активацију оксона кобалтом, у циљу добијања сулфатних радикала, могуће је користити хомогену или хетерогену реакцију. С обзиром на то да се у хомогено катализованом реакцији јонима кобалта, јавља проблем секундарног загађења овим јонима, коришћење катализатора у чврстој фази представља решење овог проблема. Преглед литературе указује на то да су до сада испитивани различити хетерогени катализатори на бази кобалта [1, 2].

Пиларене глине (*Pillared interlayered clays-PILC*) представљају материјале који су се показали као добри катализатори за различите намене, али и као носачи активних

каталитичких врста [10, 11]. Кобалтом импрегнисане пиларене глине као носачи катализатора у АОП до сада нису у значајној мери испитиване [11]. На основу прегледа расположиве литературе PILC на које је кобалт нанет поступком капиларне импрегнације (*incipient wetness impregnation procedure*) нису испитиване у процесу каталитичке оксидативне деградације у присуству оксона.

У оквиру експерименталног рада у овој докторској дисертацији биће синтетисана PILC, поступком пиларења са $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ у присуству NaOH. Након пиларења добијени материјал ће бити импрегнисан кобалтом помоћу $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ применом методе капиларне импрегнације и термичког третмана. Синтетисани материјали требало би да омогуће добијање катализатора за активацију оксона у процесу каталитичке оксидативне деградације испитиване модел боје.

Синтетисани катализатори ће бити потпуно окарактерисани применом различитих техника које ће обухватити: рендгенску флуоресцентну анализу, рендгенску дифракциону анализу праха, спектроскопију фотоелектрона насталих озрачивањем неким рендгенским зрацима, скенирајућу електронску микроскопију и нискотемпературну физисорпцију азота.

Биће спроведена детаљна испитивања различитих утицаја на процес оксидативне деградације тартразина, као модел боје, која ће укључити испитивање утицаја масе катализатора, односа оксон:катализатор, температуре, времена трајања реакције као и утицај pH.

Биће донети закључци о могућности примене испитиваних материјала као катализатора у процесу оксидативне каталитичке деградације загађујућих материја вода.

Литература

1. KYA. Lin, TY. Lin, YC. Lu, JT. Lin, YF. Lin, Electrospun nanofiber of cobalt titanate perovskite as an enhanced heterogeneous catalyst for activating peroxydisulfate in water, Chem Eng Sci. 168 (2017) 372-379.
2. KYA. Lin, Y. Chen, T. Lin, H. Yang, Electrospun magnetic cobalt-embedded carbon nanofiber as a heterogeneous catalyst for activation of oxone for degradation of Amaranth dye, J Colloid Interf Sci. 497 (2017) 325-332.
3. JD. Chen, Y. Yongjian, G. Show, H. Wang, Activation of peroxydisulfate by metal (Fe, Mn, Cu and Ni) doping ordered mesoporous Co_3O_4 for the degradation of enrofloxacin, RSC Adv. 8 (2018) 2338-2349.
4. S. Sarkar, A. Banerjee, U. Halder, R. Biswas, R. Bandopadhyay, Degradation of synthetic azo dyes of textile industry: a sustainable approach using microbial enzymes, Water Conserv Sci Eng. 2 (2017) 121-131.
5. IM. Reck, RM. Paixao, R. Bergamasco, MF. Vieira, AM. Salcedo Vieira, Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds, J Clean Prod. 171 (2018) 85-97.
6. MA. Oturan, JJ. Aaron, Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review, Crit Rev Env Sci Technol. 44 (2014) 2577-2641.
7. Y. Deng, R. Zhao, Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment, Curr Pollut Rep. 1 (2015) 167-176.

8. A. Zuorro, R. Lavecchia, Evaluation of UV/H₂O₂ advanced oxidation process (AOP) for the degradation of diazo dye Reactive Green 19 in aqueous solution, *Desalin Water Treat.* 52 (2014) 1571-1577.
9. KYA. Lin, YC. Chen, CF. Huang, Magnetic carbon-supported cobalt prepared from one-step carbonization of hexacyanocobaltate as an efficient and recyclable catalyst for activating Oxone, *Sep Purif Technol.* 170 (2016) 173-182.
10. S. Khelifi, F. Ayari, DB. Hassan Chehimi, M. Trabelsi-Ayadi, Synthesis and Characterization of Heterogeneous Catalysts and Comparison to Iron-ore, *J Chem Eng Process Technol.* 7 (2016) 1-9.
11. J. Baloyi, T. Ntho, J. Moma, Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: A Review, *The Roy Soc Chem RSC Adv.* 8 (2018) 5197-5211.

3. Полазне хипотезе

Испитивање оксона у напредним оксидативним процесима који се примењују за уклањање загађујућих материја у води представља врлу актуелну тему. Оксон је комерцијално доступан, а еколошки прихватљив извор сулфатних радикала који представљају алтернативу хидрокси радикалима који учествују у реакцијама Фентоновог типа. С обзиром на то да је самоактивација оксона спор процес, испитивања су усмерена на проналажење активног катализатора који омогућава добијање сулфатних радикала.

Полазне хипотезе које ће бити основа истраживања ове докторске дисертације су:

- Глина преставља природан, еколошки прихватљив материјал који се једноставним поступцима може модификовати како би се добио материјал жељених својстава. На основу прегледа литературе, модификоване глине имају широку примену у процесима пречишћавања отпадних вода.
- Пиларене глине су испитиване као носачи катализатора са прелазним металима који су се показали као ефикасни у напредним оксидативним процесима. Због тога се очекује да ће се PILC покати и као успешни носачи катализатора и у процесу каталитичке оксидативне деградације (КОД) органских загађујућих материја у присуству сулфатних радикала.
- Синтетисање алуминијум пиларених глина импрегнисаних кобалтом које би биле активне као катализатори у КОД на изабраној модел загађујућој материји (боја тартазин) у води представља полазну хипотезу у овој докторској дисертацији.
- Испитивање синтетисаног материјала као катализатора при различитим експерименталним условима, који подразумевају проучавање утицаја масе, односа количине катализатора и концентрације оксона, температуре, рН и времена трајања процеса треба да омогући дефинисање ефикасности катализатора.

4. Научне методе истраживања

Посебне и опште научне методе истраживања биће коришћене како би се потврдиле постављене хипотезе да синтетисани материјал може бити ефикасан као катализатор у КОД.

У експериментима каталитичке оксидације користиће се алуминијум пиларене глине импрегнисане кобалтом. Поступак синтезе обухватаће следеће кораке:

1. Као полазни материјал користиће се природна стандардна смектитна глина.
2. Полазни материјал ће бити натријумски измењен применом стандардне методе натријумске измене.
3. Натријумски измењена глина ће бити пиларена алуминијумом у присуству NaOH у циљу добијања алуминијум пиларене глине (АП).
4. АП ће бити импрегнисан кобалтом коришћењем методе капиларне импрегнације помоћу раствора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, након чега следи термички третман.

Полазни и материјали добијени након сваког од наведених корака ће бити детаљно окарактерисани различитим физичко-хемијским методама.

Карактеризација добијених материјала обухватиће:

- рендгенску флуоресцентну анализу (XRF - *X-ray fluorescence*) за дефинисање хемијског састава материјала
- рендгенску дифракциону анализу праха (XRPD - *X-ray powder diffraction*) за дефинисање фазног састава материјала
- спектроскопију фотоелектрона насталих озрачивањем меких рендгенским зрацима (XPS - *X-ray photoelectron spectroscopy*) за одређивање оксидационог стања кобалта
- скенирајућу електронску микроскопију са енергетско-дисперзивним спектрометром (SEM-EDS - *Scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy*) за одређивање морфологије честица уз праћење хемијског састава
- нискотемпературну адсорпцију/десорпцију азота која омогућава испитивање порозне структуре материјала.

За праћење тока реакције користиће се UV-Vis спектрофотометрија, а за одређивање концентрације евентуално излужених јона кобалта користиће се оптичка емисиона спектрометрија са индуктивно спрегнутом плазмом (ICP-OES-*Inductively coupled plasma optical emission spectrometry*).

5. Очекивани научни допринос

На основу актуелности теме ове дисертације као предмета и циља истраживања очекује се да ће истраживања у оквиру ове докторске дисертације дати следећи научни допринос:

1. Биће синтетисани каталитички активни материјали, коришћењем еколошки одрживих и економски исплативих природних ресурса, који ће бити применљиви у процесу каталитичке оксидативне деградације загађујућих материја у води

2. Детаљна хемијска, фазна, морфолошка и текстуална карактеризацију Al-пиларених глина импрегнисаних кобалтом даће увид у структуру синтетисаних материјала.
3. Биће одређене корелације између ефикасности добијених катализатора у процесу каталитичке деградације боје у присуству оксона и различитих експерименталних услова
4. Биће урађена оптимизација процеса оксидативне каталитичке деградације загађујућих материја у води у присуству оксона коришћењем синтетисаних материјала као катализатора.
5. Биће испитан утицај структуре и својстава синтетисаних катализатора на ефикасност каталитичке деградације.
6. Биће предложени даљи правци развијања добијених материјала како би било могуће применити синтетисане катализаторе у процесима пречишћавања вода применом КОД.

Очекује да ће добијени материјали и развијени поступак и методологија дати значајан допринос науци у области инжењерства заштите животне средине.

6. План истраживања и структура рада

Истраживања у оквиру предложене теме докторске дисертације одвијаће се у оквиру следећих фаза:

- Преглед и анализа расположиве стручне и научне литературе у свету и код нас везано за тему доктората, анализа претходних истраживања која се односе на глине и модификацију глина, пиларене глине, процес импрегнације, боје као загађујуће материје у водама, напредне оксидационе процесе са оксоном, катализаторе са кобалтом као каталитички активном врстом;
- Припрема глине за процес пиларења (хидросепарација и натријумска измена);
- Пиларење;
- Импрегнација кобалтом применом капиларне импрегнације;
- Термички третман импрегнисаних узорака;
- Карактеризација добијених материјала (дефинисање хемијских, структурних, морфолошких и текстуалних својстава материјала);
- Испитивање синтетисаних материјала као катализатора у процесу каталитичке оксидативне деградације тартразина у присуству оксона под различитим експерименталним условима (утицај масе, односа оксон:катализатор, температуре и почетног рН раствора на ефикасност процеса);
- Анализа добијених резултата;
- Процена успешности третмана воде;
- Извођење закључака на основу обрађених резултата.

Предвиђено је да ће докторска дисертација садржати следећа поглавља: Увод, Теоријски део, Експериментални део, Резултати и дискусија, Закључак и Литература. У поглављу Увод ће се дефинисати предмет истраживања докторске дисертације као и главни циљеви истраживања. У поглављу Теоријски део биће дат приказ релевантних и најновијих литературних података из области каталитичке оксидативне деградације загађујућих материја у води. У Експерименталном делу биће дефинисани коришћени материјали, методе и услови карактеризације као и дефинисани услови извођења испитивања синтетисаних материјала као катализатора у процесу каталитичке оксидативне деградације. У поглављу Резултати и дискусија - биће дати резултати експерименталних истраживања, поређење са постојећом литературом и научна дискусија добијених резултата. У поглављу Закључак - биће сумирани добијени резултати и истакнути најважнији закључци који су проистекли из добијених експерименталних резултата и њихове анализе. Поголавље Литература ће обухватити коришћену научну, стручну литературу, радове који буду проистекли из истраживања у оквиру ове докторске дисертације и друге цитиране изворе.

7. Закључак и предлог

На основу изложеног Комисија сматра да је тема докторске дисертације под насловом „**Кобалтом импрегнисане пиларене глине као катализатори оксидативне деградације загађујућих материја воде**“, коју је предложила **Марија Марковић**, мастер инжењер заштите животне средине, научно заснована и да ће резултати истраживања у оквиру предложене теме дати значајан допринос научној области Инжењерство заштите животне средине за коју је Технолошко-металуршки факултет Универзитета у Београду матична установа. Комисија предлаже Наставно-научном већу Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду да кандидату Марији Марковић одобри израду докторске дисертације под наведеним насловом. За менторе докторске дисертације Комисија предлаже др Александру Перић-Грујић, редовног професора Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду и др Сању Мариновић, научног сарадника Института за хемију, технологију и металургију- института од националног значаја, Универзитета у Београду.

У Београду, 10.10. 2019.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

.....
др Александру Перић-Грујић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....

др Сања Мариновић, научни сарадник
Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију
Институт од националног значаја

.....
др Александар Маринковић, ванредни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
др Мирјана Ристић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет

.....
др Предраг Банковић, научни саветник
Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију
Институт од националног значаја