

**UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET
NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU**

Predmet: Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata **Lidije Radovanović**, dipl. inž. tehnologije

Odlukom br. 35/84 od 29. 3. 2018. godine, imenovani smo za članove Komisije za pregled, ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Lidije Radovanović, dipl. inž. tehnologije pod naslovom: „**Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena**”.

Posle pregleda dostavljene disertacije i drugih pratećih materijala, kao i razgovora sa kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

R E F E R A T

1. UVOD

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

Lidija Radovanović, dipl. inž. tehnologije je **23. 6. 2016.** Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta predložila temu za izradu doktorske disertacije pod nazivom „**Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena**”.

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta od **23. 6. 2016.** odlukom br. 35/342, imenovana je Komisija za ocenu podobnosti teme „**Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena**” kandidata Lidije Radovanović, dipl. inž. tehnologije za izradu doktorske disertacije.

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta održanoj **15. 9. 2016.** odlukom br. 35/431, usvojen je referat Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata za izradu doktorske disertacije, a za mentora je imenovana dr Jelena Rogan, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Odlukom br. 61206-5441/2-16 od **31. 10. 2016.** Veće naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu dalo je saglasnost na predlog teme doktorske disertacije kandidata Lidije Radovanović, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom „**Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena**”.

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta od **29. 3. 2018.** odlukom br. 35/84, imenovana je Komisija za ocenu i odbranu doktorske disertacije Lidije Radovanović, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom „**Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena**”.

1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo i užoj naučnoj oblasti Inženjerstvo materijala, za koju je matična ustanova Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Mentor, dr Jelena Rogan, vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu je na osnovu dosadašnjih objavljenih radova i iskustva kompetentna da rukovodi izradom ove doktorske disertacije.

1.3. Biografski podaci o kandidatu

Lidija Radovanović rođena je 2. 7. 1980. godine u Jagodini. Gimnaziju opšteg smera završila je 1999. godine u Ćupriji, nakon čega je upisala Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 2006. godine na odseku Neorganska hemijska tehnologija sa prosečnom ocenom 8,06.

Doktorske studije upisala je školske 2010/11. na Tehnološko-metalurškom fakultetu, na smeru Inženjerstvo materijala, pod mentorstvom dr Jelene Rogan, vanrednog profesora na Katedri za opštu i neorgansku hemiju.

Od januara 2011. godine zaposlena je u Inovacionom centru Tehnološko-metalurškog fakulteta kao istraživač-pripravnik. U zvanje istraživač-saradnik izabrana je u septembru 2014. godine. Angažovana je na projektu III45007 „0-3D nanostrukture za primenu u elektronici i obnovljivim izvorima energije: sinteza, karakterizacija i procesiranje“, pod pokroviteljstvom Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U julu 2017. godine reizabrana je u zvanje istraživač-saradnik.

Od školske 2014/15. godine angažovana je u nastavi za izvođenje eksperimentalnih vežbi iz predmeta Opšta hemija I i Opšta hemija II na Katedri za opštu i neorgansku hemiju Tehnološko-metalurškog fakulteta.

U okviru naučno-istraživačkih aktivnosti na projektu III45007 kandidat se bavi sintezom, strukturom, svojstvima i primenom koordinacionih jedinjenja elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N- donorskim ligandima.

Autor je i koautor deset naučnih radova objavljenih u međunarodnim časopisima, od kojih je jedan rad u kategoriji M21, tri rada u kategoriji M22 i šest radova u kategoriji M23, kao i jedne patentne prijave i značajnog broja radova saopštenih na međunarodnim i nacionalnim skupovima. Od toga, pet radova objavljenih u vodećim međunarodnim časopisima odnose se na problematiku izloženu u doktorskoj disertaciji.

2. OPIS DISERTACIJE

2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija kandidata Lidije Radovanović, dipl. inž. tehnologije pod nazivom „**Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena**” napisana je na 188 strana, u okviru kojih se nalazi 6 poglavlja, 97 slika, 2 sheme, 40 tabela i 372 literaturna navoda. Doktorska disertacija sadrži sledeća poglavlja: Uvod, Teorijski deo, Eksperimentalni deo, Rezultati i diskusija, Zaključak i Literatura. Pored toga, disertacija sadrži Izvod na srpskom i engleskom jeziku, Sadržaj, Zahvalnicu i dodatke propisane pravilima Univerziteta u Beogradu o podnošenju doktorskih disertacija na odobravanje. Napisana disertacija po formi i sadržaju zadovoljava sve standarde Univerziteta u Beogradu za doktorsku disertaciju.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U doktorskoj disertaciji kandidata Lidije Radovanović prikazana je sinteza i karakterizacija 22 mešovito-ligandna kompleksa Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) i Zn(II) sa anjonima ftalne, izoftalne, tereftalne i piromelitne kiseline kao O,O-donorskim ligandima i 2,2'-dipiridilaminom i 2,2'-bipirimidinom kao N,N-donorskim ligandima. Posebna pažnja posvećena je utvrđivanju kristalne strukture kompleksa i ispitivanju njihovih spektroskopskih, termičkih, magnetnih, fotoluminescentnih i antimikrobnih svojstava. Optimizovanim termičkim tretmanom od Zn(II)-kompleksa dobijeni su oksidni nanomaterijali, kojima je određena širina zabranjene zone i specifična površina. Takođe su ispitana spektroskopska, fotokatalitička, fotoluminescentna i antimikrobna svojstva ovih oksidnih materijala.

U Uvodu doktorske disertacije prikazan je značaj ternarnih kompleksa metala d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima, kako zbog različitih strukturnih oblika, tako i zbog primene u katalizi, molekulskom magnetizmu, nelinearnoj optici, farmaciji i biohemiji, i kao mikroporoznih materijala. Kao O,O-donorski ligandi predstavljeni su anjoni benzenpolikarboksilnih kiselina: ftalne (pht), izoftalne (ipht), tereftalne (tpht) i piromelitne (pyr), dok su kao N,N-donorski ligandi korišćeni 2,2'-dipiridilamin (dipya) i 2,2'-bipirimidin (bipym). Anjoni benzenpolikarboksilnih kiselina najčešće imaju ulogu mostovnih liganada u kompleksima, što omogućava nastanak umreženih struktura sa interesantnim svojstvima. O,O- i N,N-donorski ligandi učestvuju u nastanku vodoničnih veza i drugih slabijih nekovalentnih interakcija, čime dodatno stabilizuju strukture kompleksa. U Uvodu je izložen predmet i cilj istraživanja.

U Teorijskom delu doktorske disertacije predstavljen je značaj koordinacionih jedinjenja i područja njihove primene. Dati su različiti načini koordinacije aromatičnih polikarboksilat-jona i konformacije COO⁻-grupa koje uslovljavaju različitu dimenzionalnost rezultujućih materijala. Prikazan je značaj benzenpolikarboksilat-jona u supramolekulskoj hemiji jer ovi ligandi učestvuju u formiranju različitih nekovalentnih interakcija od kojih su najznačajnije vodonične veze, π - π i C-H... π interakcije. Opisan je način koordinacije i uticaj dipya- i bipym-liganada na strukturu i svojstva kompleksa. Dat je osvrt na stabilnost kompleksa i metode sinteze kompleksa. Predstavljen je literaturni pregled do sada poznatih benzenpolikarboksilato-kompleksa sa načinima koordinacije benzenpolikarboksilat-jona. Takođe, opisani su tipovi magnetnih interakcija koji mogu postojati u kompleksima elemenata d-bloka, a koji su posledica načina koordinacije benzenpolikarboksilato-liganada. U ovom delu disertacije dat je i literaturni pregled sinteze funkcionalnih oksidnih materijala nanometarskih dimenzija, polazeći od ternarnih kompleksa sa anjonima polikarboksilnih kiselina kao prekursora.

Ekperimentalni deo sastoji se iz šest poglavlja. U prvom poglavlju dat je spisak korišćenih supstanci sa nazivima proizvođača. U drugom, trećem i četvrtom poglavlju detaljno je predstavljen postupak sinteze kompleksa različitim metodama. U petom poglavlju opisana je sinteza ZnO metodom termolize polazeći od Zn(II)-kompleksa kao prekursora, dok su u šestom poglavlju opisane metode karakterizacije.

Deo Rezultati i diskusija organizovan je u devet poglavlja. Prvo poglavlje posvećeno je rezultatima ispitivanja i diskusiji kvantno-hemijske studije konformacija benzendikarboksilat-jona. Predstavljeni su rezultati konformacione analize uglova između benzenskih prstenova i COO⁻-grupa u pht-, ipht- i tpht-jonima na osnovu podataka iz Kembridžke kristalografske baze, gde je ukazano na veliku težnju ipht- i tpht-jona ka planarnoj konformaciji, dok su kod pht-jona uglovi između ravni C-COO⁻-grupa uvek bliski komplementarnim. Rezultati kvantno-hemijskih proračuna pokazali su da je planarna konformacija ipht- i tpht-jona energetski najstabilnija, dok se najstabilnija konformacija pht-jona postiže kada su obe COO⁻-grupe zarotirane paralelno za oko 50°.

U drugom poglavlju opisani su struktura i svojstva pet Mn(II)-kompleksa: [Mn(dipya)(pht)(H₂O)]₂, [Mn(dipya)(ipht)]_n, [Mn(dipya)₂(tpht)]_n, [Mn(dipya)(H₂O)₄](tpht) i [Mn₂(bipym)(tpht)₂(H₂O)₄]_n. Detaljno su prikazane dužine veza i uglovi, koordinacioni broj jona metala, načini koordinacije O,O- i N,N-donorskih liganada i uticaj nekovalentnih interakcija na geometriju i pakovanje molekula. Predstavljeni su i diskutovani rezultati IC-spektroskopije, koji su potvrdili prisustvo vode i koordinaciju O,O- i N,N-donorskih liganada u kompleksima. Takođe, prikazani su rezultati termičke stabilnosti kompleksa, gde je utvrđeno da su bezvodni kompleksi stabilniji od kompleksa koji u svojoj strukturi sadrže različito vezane molekule vode.

U trećem poglavlju prikazane su strukture i svojstva dva Co(II)-kompleksa: [Co(dipya)₂(H₂O)₂](tpht)·2H₂O i {[Co(dipya)(tpht)]·H₂O}_n. Opisana je kristalna struktura diskretnog kompleksa [Co(dipya)₂(H₂O)₂](tpht)·2H₂O, pri čemu je dat uvid u geometriju oko Co²⁺-jona, dužine veza i uglove u koordinacionom poliedru, koordinaciju tpht- i dipya-liganda i geometriju vodoničnih veza i drugih nekovalentnih interakcija. Navedene su karakteristične vibracije u IC-spekttru kompleksa i opisana su termička svojstva kompleksa pri zagrevanju u inertnoj atmosferi. Merenje magnetne susceptibilnosti [Co(dipya)₂(H₂O)₂](tpht)·2H₂O na niskim

temperaturama pokazalo je da ovaj kompleks ima paramagnetna svojstva. U ovom poglavlju opisana je i kristalna struktura polimernog kompleksa $\{[\text{Co}(\text{dipya})(\text{tpht})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n\}$, pri čemu su diskutovani načini koordinacije tpht- i dipya-liganda, geometrija oko Co^{2+} -jona i uticaj vodoničnih veza i nekovalentnih $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interakcija na pakovanje molekula. Predstavljene su i karakteristične IC-vibracije i opisana su magnetna svojstva, pri čemu je utvrđeno da kompleks ispoljava slaba feromagnetna svojstva, koja su posledica mostovne koordinacije tpht-liganada.

Kristalna struktura, spektroskopska, termička i magnetna svojstva kompleksa $[\text{Ni}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ predmet su četvrtog poglavlja. Date su osnovne strukturne karakteristike kompleksa i istaknute razlike u odnosu na izostrukturalni kompleks $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Diskutovana su termička svojstva kompleksa u inertnoj atmosferi, pri čemu je ostatak termičke degradacije odgovarao čistom Ni, a iz prikazanih rezultata magnetnih merenja na niskim temperaturama zaključeno je da $[\text{Ni}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ispoljava paramagnetna svojstva.

Peto poglavlje bavi se strukturnom karakterizacijom dva Cu(II)-kompleksa: diskretnog $[\text{Cu}_2(\text{dipya})_4(\text{tpht})](\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i polimernog $\{[\text{Cu}_3(\text{bipym})(\text{tpht})_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$. Prikazani su načini koordinacije tpht-jona i dipya-, odnosno bipym-liganda i geometrija oko Cu^{2+} -jona, kao i formiranje i stabilizacija kristalnog pakovanja preko vodoničnih veza i dodatno nekovalentnih $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interakcija kod $[\text{Cu}_2(\text{dipya})_4(\text{tpht})](\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Navedene su karakteristične vibracije u IC-spektrima oba kompleksa. Opisana su i diskutovana magnetna svojstva $[\text{Cu}_2(\text{dipya})_4(\text{tpht})](\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na niskim temperaturama i utvrđeno je da je ovaj kompleks idealan paramagnetik.

Kompleksna Zn(II)-jedinjenja: $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{pht})]_n$, $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ i $[\text{Zn}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})]_n$ predstavljena su u šestom poglavlju. Opisane su i diskutovane kristalne strukture $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ i $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$, kao i rezultati spektroskopske analize za ispitane Zn(II)-komplekse. Prikazano je termičko ponašanje ovih kompleksa u dve atmosfere: inertnoj i oksidacionoj i zaključeno je da razgradnja kompleksa u dve atmosfere ne prati isti obrazac, kao i da je kompleks $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ termički najstabilniji. Predstavljena su i diskutovana antimikrobna svojstva na osam mikrobnih kultura: *B. subtilis*, *E. faecalis*, *L. monocytogenes* i *S. aureus* (Gram-pozitivne bakterije), *E. coli*, *P. aeruginosa* i *S. enteritidis* (Gram-negativne bakterije) i *C. albicans* (gljivica). Kompleks $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$ pokazao je najbolju aktivnost na četiri od osam ispitivanih vrsta, pri čemu je inhibicija rasta *L. monocytogenes* i *E. coli* bila veća od 95%. U okviru ovog poglavlja prikazana su i fotoluminescentna svojstva navedenih Zn(II)-kompleksa i utvrđeno je da svi kompleksi ispoljavaju emisiju sa maksimumima u rasponu od 391 do 458 nm, kao i da je emisija kompleksa $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})\cdot\text{H}_2\text{O}]_n$ najintenzivnija, zbog rigidnosti njegove strukture.

U sedmom poglavlju opisani su bimetalni kompleksi u okviru dva potpoglavlja. U prvom je dat opis kristalne strukture dvodimenzionalnog kompleksa $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_3]_n$. Prikazani su načini koordinacije tpht- i dipya-liganada, dužine veza i uglovi u koordinacionom poliedru oko Mn^{2+} - i Cu^{2+} -jona kao i geometrija vodoničnih veza i $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ interakcija. Utvrđeno je da su tridentatni i heksadentatni način koordinacije tpht-liganda usloveli formiranje slojeva u strukturi kompleksa. U ovom delu predstavljene su i rezultati spektroskopske i termičke analize, kao i merenja magnetne susceptibilnosti na niskim temperaturama, koja su ukazala na paramagnetno ponašanje kompleksa $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_3]_n$. U drugom potpoglavlju opisana su građa, spektroskopska, magnetna i termička svojstva bimetalnih mikrokristalnih kompleksa: $[\text{MnZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{NiZn}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3\text{Zn}(\text{dipya})_4(\text{tpht})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoNi}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $[\text{CoCu}(\text{dipya})_2(\text{tpht})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{NiCu}_2(\text{dipya})_3(\text{tpht})_3]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Formule ovih kompleksa utvrđene su na osnovu elementarne analize, energetske disperzivne i atomske apsorpcione spektroskopije (EDS i AAS) i termičke analize, a njihova građa je pretpostavljena na osnovu boje i rezultata IC-spektroskopije.

U osmom poglavlju dato je poređenje strukturnih karakteristika monokristalnih kompleksa opisanih u ovoj disertaciji.

U devetom poglavlju prikazani su nanočestični ZnO koji su dobijeni postupkom termolize Zn(II)-kompleksnih jedinjenja: $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{pht})]_n$, $[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{ipht})]_n$, $\{[\text{Zn}(\text{dipya})(\text{tpht})] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ i $[\text{Zn}_2(\text{dipya})_2(\text{pyr})]_n$ u atmosferi vazduha. Oksidi su okarakterisani rendgenskom difrakcijom i SE mikroskopijom, određena je širina zabranjene zone i specifična površina, kao i fotokatalitička, fotoluminescentna i antimikrobna svojstva.

U delu Zaključak izneti su postignuti rezultati istraživanja, a koji odgovaraju postavljenim ciljevima disertacije.

U delu Literatura nabrojani su literaturni navodi koji su korišćeni prilikom izrade ove disertacije.

3. OCENA DISERTACIJE

3.1. Savremenost i originalnost

Ternarni kompleksi elemenata d-bloka koji sadrže aromatične O,O- i N,N-donorske ligande privlače veliku pažnju naučne javnosti i intenzivno se proučavaju u kristalnom inženjerstvu materijala zbog veoma različitih strukturnih oblika, kao i potencijalne primene u katalizi, molekulskom magnetizmu, nelinearnoj optici, farmaciji i biohemiji, i kao mikroporozni materijali. Takođe, danas je velika pažnja usmerena na proučavanje kristalnih struktura kompleksa prelaznih metala sa anjonima aromatičnih polikarboksilatnih kiselina kod kojih se javlja kombinacija primarnih veza (kovalentne i koordinativne veze) i sekundarnih nekovalentnih interakcija (vodonične veze i π -interakcije), jer predstavljaju veoma korisne funkcionalne materijale.

Originalnost doktorske disertacije kandidata Lidije Radovanović ogleda se u sintezi 22 nova kompleksna jedinjenja i određivanju njihove strukture, kao i u detaljnom ispitivanju svojstava ovih jedinjenja, što je dalo značajne naučne rezultate. Po prvi put su na sistematski način urađeni detaljna konformaciona analiza i kvantno-hemijski proračuni anjona tri poziciona izomera benzendikarboksilnih kiselina. Značajan doprinos disertacije ogleda se i u ispitivanju uloge kompleksa cinka(II) kao prekursora za sintezu oksidnih materijala sa kristalinitima nanometarskih dimenzija, a koji su pokazali dobra fotokatalitička, fotoluminescentna i antibakterijska svojstva.

3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

Tokom izrade doktorske disertacije kandidat Lidija Radovanović sprovela je opsežan pregled relevantne stručne i naučne literature koja obuhvata 372 reference. Veći deo pregledane literature objavljen je u vrhunskim međunarodnim časopisima, a obuhvata pregledne radove koji se tiču sinteze, strukture, svojstava i primene kompleksa prelaznih metala, kao i radove koji se bave sintezom, svojstvima i primenom oksida prelaznih metala. U okviru literaturnih navoda nalaze se i reference kandidata Lidije Radovanović, koje su proistekle iz rada na ovoj disertaciji, objavljene u međunarodnim časopisima.

3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U okviru ove doktorske disertacije korišćene su sledeće eksperimentalne metode:

- Sva kompleksna jedinjenja dobijena su reakcijom izmene liganada, različitim metodama sinteze: hidrotermalno, sporim uparavanjem matičnog luga ili taloženjem iz vodeno-etanolskih rastvora.
- Postupkom termolize polazeći od Zn(II)-kompleksa sintetisani su nanokristalni ZnO.
- Kompleksi u obliku monokristala podvrgnuti su rendgenskoj strukturnoj analizi radi određivanja njihove kristalne strukture.
- Kompleksna jedinjenja ispitana su infracrvenom spektroskopijom (IC), kako bi se potvrdila koordinacija O,O- i N,N-donorskih liganada i prisustvo molekula vode.
- Elementarna mikroanaliza urađena je za komplekse u obliku mikrokristala.

- Mikrokrystalni bimetalni kompleksi ispitani su ED- i AA-spektroskopijom kako bi se odredio molski odnos jona metala u njima.
- Kvantno-hemijskim proračunima analizirana je konformacija benzendikrabsilat-jona.
- Za ispitivanje termičke stabilnosti kompleksnih jedinjenja u inertnoj i oksidacionoj atmosferi korišćena je termogravimetrijska i diferencijalno-skenirajuća kalorimetrijska analiza (TG/DSC).
- Merenja magnetne susceptibilnosti nekih kompleksa na sobnoj i niskim temperaturama urađena su na Gujevoj vagi i SQUID magnetometru kako bi se ispitale magnetne interakcije.
- Rendgenska difrakcija praha korišćena je za identifikaciju kristalnih faza i izračunavanje veličine kristalita ZnO, kao i za identifikaciju dobijenih metala nakon termičke degradacije kompleksa $[\text{Co}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $[\text{Ni}(\text{dipya})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tpht}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Antimikrobno delovanje mikrokrystalnih Zn(II)-kompleksa i ZnO ispitano je primenom kvantitativnog *in vitro* testa u tečnom medijumu, a u odnosu na više vrsta patogenih mikroorganizama.
- Fotoluminescentna merenja mikrokrystalnih Zn(II)-kompleksa i ZnO u čvrstom stanju urađena su na sobnoj temperaturi na Fluorolog-3 spektrofotometru.
- Fotokatalitička svojstva uzoraka ZnO na boju RO16 (Reactive Orange 16) ispitana su apsorpcionom UV–Vis spektroskopijom.
- Merenja apsorbanca prahova ZnO na UV–Vis spektrofotometru urađena su kako bi se odredila širina zabranjene zone ovih uzoraka.
- Specifična površina uzoraka ZnO izračunata je na osnovu rezultata BET-analize.

3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Uzimajući u obzir literaturne podatke iz ove oblasti, rezultati i zaključci izvedeni tokom izrade ove doktorske disertacije predstavljaju osnovu za dalje sinteze mešovitih kompleksa prelaznih metala sa novim O,O-donorskim liganadima, kakvi su anjoni 1,3,5-benzentrikarbonsilne (trimezične) i 1,2,3,4,5,6-benzenheksakarbonsilne (melitne) kiseline, koji bi omogućili dobijanje MOF-materijala velike specifične površine sa potencijalnom primenom u apsorpciji gasova i fotokatalizi. Izuzetna antibakterijska aktivnost pojedinih Zn(II)-kompleksa na Gram-negativne bakterije, otvorila je mogućnost za ispitivanje citotoksičnih svojstava ovih materijala što bi omogućilo njihovu primenu u terapijama za lečenje tumora. Razmatrana kompleksna jedinjenja su i potencijalni prekursori za dobijanje nanočestičnih oksida i spinela, sa potencijalnom primenom u magnetizmu, fotokatalizi, medicini, optičkim i električnim uređajima. Naučna verifikacija rezultata potvrđena je objavljivanjem ostvarenih rezultata u uglednim međunarodnim časopisima.

3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

U svom dosadašnjem naučno-istraživačkom radu, kandidat je pokazao izrazitu sposobnost za pretraživanje literature, pripremu i realizaciju eksperimenata, korišćenje različitih tehnika karakterizacije i analizu, obradu i izlaganje rezultata. Na osnovu postignutih rezultata Komisija smatra da je kandidat Lidija Radovanović, dipl. inž. tehnologije, pokazala veliku istrajnost, zalaganje i samostalnost u naučno-istraživačkom radu.

4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS

4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

U doktorskoj disertaciji kandidata Lidije Radovanović pod nazivom „**Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena**”, ističu se sledeći naučni doprinosi:

- nova fundamentalna saznanja u oblasti kristalnog inženjerstva materijala i hemije koordinacionih jedinjenja koja sadrže aromatične O,O- i N,N-donorske ligande;
- uticaj načina koordinacije različitih polikarboksilato-liganada i faktora koji određuju njihove načine koordinacije na strukturne karakteristike kompleksa elemenata d-bloka;
- uticaj nekovalentnih interakcija na geometriju i pakovanje molekula;
- sistematizacija sintetisanih kompleksa sa O,O- i N,N-donorskim ligandima i poređenje njihovih strukturnih karakteristika;
- uspostavljanje korelacije između sinteze, strukture i svojstava jedinjenja sa njihovom potencijalnom primenom;
- optimizacija metode termičke dekompozicije ternarnih kompleksa elemenata d-bloka kao prekursora za dobijanje funkcionalnih oksidnih nanomaterijala kontrolisane stehiometrije, morfologije i veličine čestica.

4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Sprovedena istraživanja u okviru ove disertacije proistekla su na osnovu širokog spektra aktivnosti koji je uključivao detaljnu analizu literature iz oblasti sinteze i karakterizacije kompleksa prelaznih metala. Definisanjem ciljeva istraživanja utvrđena je metodologija istraživanja koja je primenjena tokom izrade doktorske disertacije. Disertacija razmatra sintezu, strukturu, karakterizaciju i primenu ternarnih kompleksnih jedinjenja metala prvog prelaznog niza i cinka, pri čemu su dobijeni rezultati u skladu sa očekivanim. Svi dobijeni rezultati povezani su sa strukturom polaznih materijala, što je dokumentovano kroz diskusiju rezultata u okviru ove disertacije.

4.3. Verifikacija naučnih doprinosa

Kandidat Lidija Radovanović potvrdila je naučni doprinos rezultata dobijenih u toku izrade ove doktorske disertacije njihovim objavljivanjem u časopisima međunarodnog značaja, kao i njihovim saopštavanjem na međunarodnim i nacionalnim skupovima. Iz disertacije su proistekli sledeći radovi:

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22):

1. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, M. Milutinović, M. V. Rodić, Polymeric zinc complexes with 2,2'-dipyridylamine and different benzenepolycarboxylato ligands: Synthesis, structure, characterization and antimicrobial activity, *Polyhedron*, 112 (2016) 18–26 (IF 1,926; ISSN 0277-5387).
2. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, M. V. Rodić, N. Begović, Structural diversity of manganese(II) complexes containing 2,2'-dipyridylamine and benzenedicarboxylates. Conformational analysis of tere-, iso- and phthalate ions: An experimental and quantum chemical approach, *Inorganica Chimica Acta*, 445 (2016) 46–56 (IF 2,002; ISSN 0020-1693).

Rad u časopisu međunarodnog značaja (M23):

1. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, M. V. Rodić, Z. Jagličić, Diaquabis(2,2'-dipyridylamine) M(II) Terephthalate Dihydrates, M(II) = Ni, Co: Synthesis, Crystal Structures, Thermal and Magnetic Properties, *Acta Chimica Slovenica*, 65 (2018) 191–198 (IF 0,983; ISSN 1318-0207).
2. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, M. V. Rodić, Z. Jagličić, A terephthalate-bridged two-dimensional heteronuclear Cu(II)-Mn(II) complex with a terminal 2,2'-dipyridylamine ligand, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 82 (2017) 1247–1258 (IF 0,822; ISSN 0352-5139).

3. D. Poleti, J. Rogan, M. V. Rodić, **L. Radovanović**, Mixed-ligand Mn^{II} and Cu^{II} complexes with alternating 2,2'-bipyrimidine and terephthalate bridges, *Acta Crystallographica*, C71 (2015) 110–115 (IF 0,479; ISSN 0108-2701).

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):

1. Jelena R. Rogan, **L. D. Radovanović**, Dejan D. Poleti, Marko V. Rodić, Structural diversities of manganese(II) complexes based on benzenedicarboxylate ions and 2,2'-dipyridylamine, 29th European Crystallographic Meeting, *Acta Crystallographica*, A71 (2015) s444, August 23–28, 2015, Rovinj, Croatia.
2. J. Zdravković, **L. Radovanović**, B. Simović, D. Poleti, J. Rogan, Ž. Radovanović, K. Mihajlovski, ZnO nanopowders obtained by thermolysis of zinc benzenedicarboxylate complexes with 2,2'-dipyridylamine, 4th International Conference The Serbian Society for Ceramic Materials, Book of abstracts, p. 79, June 14–16, 2017, Belgrade, Serbia.
3. J. D. Zdravković, **L. Radovanović**, D. Poleti, J. Rogan, K. Mészáros Szécsényi, P. J. Vulić, M. M. Vasić, D. M. Minić, Non-isothermal degradation of zinc-isophthalate complex with 2,2'-dipyridylamine, *CEEC-TAC4*, 4th Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry, Book of abstracts, p. 209, August 28–31, 2017, Chisinau, Moldova.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64):

1. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, Binuclear phthalato manganese(II) complex with 2,2'-dipyridylamine, $[\text{Mn}_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, XIX Konferencija srpskog kristalografskog društva, Izvodi radova, str. 29–30, 31. maj – 2. jun 2012., Bela Crkva, Srbija.
2. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, Ternary zinc complexes with 2,2'-dipyridylamine and benzene polycarboxylates, Prva konferencija mladih hemičara Srbije sa međunarodnim učesćem, Izvodi radova, str. 60, 19.–20. oktobar 2012., Beograd, Srbija.
3. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, Zigzag metal-organic polimer: (2,2'-dipyridylamine)(terephthalato)zinc(II) hidrate, XXI Konferencija srpskog kristalografskog društva, Izvodi radova, str. 64–65, 12.–14. jun 2014., Užice, Srbija.
4. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, Crystal structure of heteronuclear coordination polymer $[\text{Cu}_2\text{Mn}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2]_n$, XXII Konferencija Srpskog kristalografskog društva, Izvodi radova, str. 27–28, 11.–13. jun 2015., Smederevo, Srbija.
5. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, Crystal structure of cobalt(II) complex with 2,2'-bipyridine and anion of mellitic acid, XXIII Konferencija srpskog kristalografskog društva, Izvodi radova, str. 60–61, 11.–13. jun 2016., Andrijevci, Srbija.
6. J. Zdravković, B. Simović, **L. Radovanović**, J. Rogan, Zinc benzenepolycarboxylato complexes as a source for photocatalytic active ZnO, Fourth conference of young chemists, Book of abstracts, p. 95, November 5, 2016, Belgrade, Serbia.
7. **L. Radovanović**, J. Rogan, D. Poleti, M. V. Rodić, Z. Jagličić, Crystal structure of ferromagnetic Co(II) complex with terephthalate ligands, XXIV Konferencija srpskog kristalografskog društva, Izvodi radova, str. 50–51, 22.–24. jun 2017., Vršac, Srbija.

5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Na osnovu svega navedenog, Komisija je mišljenja da doktorska disertacija „**Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena**” kandidata Lidije Radovanović, dipl. inž. tehnologije predstavlja originalan i značajan naučni doprinos u oblasti istraživanja Tehnološko inženjerstvo, što je potvrđeno

objavlivanjem rezultata u istaknutim međunarodnim časopisima i časopisima međunarodnog značaja. Komisija smatra da su predmet i ciljevi doktorske disertacije u potpunosti ispunjeni i da disertacija pod nazivom „**Kompleksi elemenata d-bloka sa aromatičnim O,O- i N,N-donorskim ligandima: sinteza, struktura, svojstva i primena**” zadovoljava sve potrebne kriterijume, kao i da je Kandidat pokazao visok stepen samostalnosti, a posebno originalnosti u svom radu.

Imajući u vidu kvalitet, obim i naučni doprinos dobijenih rezultata, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da prihvati ovaj Referat i podnetu disertaciju kandidata Lidije Radovanović, dipl. inž. tehnologije, i da ih izloži na uvid javnosti u zakonski predviđenom roku, kao i da Referat uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, pa da nakon završetka procedure pozove Kandidata na usmenu odbranu disertacije pred Komisijom u istom sastavu.

U Beogradu, 21. 5. 2018.

ČLANOVI KOMISIJE

Dr Jelena Rogan, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Aleksandra Dapčević, docent
Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Tamara Todorović, vanredni profesor
Univerziteta u Beogradu,
Hemijski fakultet