

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ**

ПРЕДМЕТ: Извештај Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације
Младена М. Лакића, дипломираног хемичара

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној **12. 03. 2020.** године, изабрани смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације **Младена М. Лакића**, дипломираног хемичара, под називом:

„Синтеза и карактеризација феритних наноматеријала карактеристичних физичко-хемијских својстава погодних за примену у аналитичке сврхе“

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници одржаној дана 25.10.2018. године на захтев Хемијског факултета, број: 631/5 од 11.10.2018. године, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације под бројем 61206-4029/4-18 и одредило **др Александра Николића**, научног саветника за ментора.

Након прегледа докторске дисертације кандидата, подносимо Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду, следећи:

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације:

Докторска дисертација кандидата **Младена М. Лакића**, написана је на 82 страна А4 формата (фонт 12, проред 1.0) са 42 слике и 7 табела. Дисертација је организована у 7 поглавља (74 стране). Након *Увода* (2 стране) следи *Општи део* који се састоји од 5 потпоглавља (12 страна), а затим одељак *Опис коришћених метода карактеризације* састављен од 5 потпоглавља (9 страна). *Експериментални део* који чине 3 потпоглавља (6 страна) праћен је поглављем *Резултати и дискусија* у коме су обједињена 3 потпоглавља (32 стране), након чега следи *Закључак* (2 стране), као и *Литература* (6 страна, 89 цитата). Дисертација такође садржи и захвалницу (1 страна), резиме на српском и енглеском језику (2 стране), списак кључних речи (1 страна), списак скраћеница (1 страна), садржај (1 страна), биографију (1 страна) и библиографију кандидата (3 стране). Поред наведеног,

дисертација садржи и изјаву о ауторству, изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и изјаву о коришћењу.

У **Уводном делу** је описан предмет истраживања ове докторске дисертације, као и њени циљеви. С обзиром на растућу примену ферита у аналитици и медицини, циљ ове докторске дисертације је синтеза различитих феритних материјала, њихова карактеризација, као и облагање неких од синтетисаних наноматеријала биокомпатибилним облогама, а у циљу побољшања њихових особина и примене у аналитици и медицини.

Општи део дисертације обухвата пет потпоглавља. У првом потпоглављу дата је класификација магнетних материјала и њихова својства. Кандидат је у следећем потпоглављу детаљно приказао значај и структуру феритних материјала. С обзиром на то да различити синтетски путеви феритних наноматеријала диригују различите физичке особине честица од којих зависи њихова примењљивост, Кандидат је у трећем потпоглављу детаљно описао различите начине синтезе ферита. У следећа два потпоглавља описани су начини заштите и стабилизације наночестица, облагање различитим сурфактантима и полимерима, као и различита примена ферофлуида.

У поглављу **Опис коришћених метода карактеризације** Кандидат је приказао рендгенску структурну анализу методом дифракције праха, скенирајућу електронску микроскопију, инфрацрвену спектроскопију, као и цикличну волтаметрију. С обзиром на то да је у овој докторској дисертацији приказана спектрална анализа синтетисаних узорака путем синергије оптичких и магнетних истраживања, Кандидат је у последњем потпоглављу описао нову апаратуру специјално дизајнирану у ове сврхе.

Експериментални део садржи детаљан опис опреме, реагенаса и начина синтезе, карактеризације и функционализације феритних наноматеријала испитиваних у овој докторској дисертацији.

Резултати и дискусија приказују резултате добијене током израде ове докторске дисертације који су детаљно прокоментарисани и подељени у три целине.

Прва целина описује ефекат количине додатог кобалт-ферита на појачање осетљивости аналитичких особина електроде од угљеничне пасте за истовремено одређивање модел система метаболита у организму, као што су катехол и хидрохинон. Синтетисани материјал је окарактерисан рендгенском дифракцијом на праху, скенирајућом електронском микроскопијом и спектроскопијом електрохемијске импеданце. При овој студији показан је једноставан, осетљив и селективан електрохемијски метод. Предложени сензор се може успешно применити за одређивање катехола и хидрохинона у пијаћој води, као за одређивање метаболита на бази катехола и хидрохинона.

У другој целини Кандидат се бавио синтезом никл-ферита, цинк-ферита и мешовитих никл-цинк-ферита добијених термичком разградњом одговарајућих комплекса ацетилацетоната на релативно ниској температури (500 °C) како би се добиле честице на нано нивоу и супримовала агломерација. У сврху облагања ових материјала коришћен је скроб, као једноставан и биокомпатибилан сурфактант. Сви добијени материјали су окарактерисани рендгенском дифракцијом на праху и скенирајућом електронском микроскопијом. Успешност облагања је потврђена инфрацрвеном спектроскопијом. Скробом обележени нанокристални ферити добијени из ацетилацетонатних комплекса представљају ферофлуиде, добијене на једноставан и јефтин начин, отварајући широк спектар њихових примена, првенствено у дијагностичке сврхе.

У трећем делу Резултата и дискусије описана је спектрална анализа кобалт-ферита, магнетита и магнезијум-ферита обложених цитратом и олеатом у циљу испитивања степена агломерације потенцијалних контрастних средстава у магнетној томографији на бази феритних наноматеријала. Наведени материјали су синтетисани методом копреципитације и окарактерисани рендгенском дифракцијом на праху, скенирајућом електронском микроскопијом и инфрацрвеном спектроскопијом.

У **Закључку**, кандидат резимира најважније резултате, дајући смернице за боље разумевање неогранских оксидних наноматеријала који се користе у аналитичке и медицинске сврхе.

Део **Литература** (89 цитата) укључује класичне и најновије научне радове из области неорганских наноматеријала и њихове примене, везане за ову дисертацију.

Б. Кратак опис постигнутих резултата:

У овој докторској дисертацији приказане су различите методе синтезе феритних материјала, од магнетита до мешовитих феритних материјала (кобалт-ферита, никл-ферита, цинк-ферита, магнезијум-ферита), као што су копреципитација и декомпозициони метод добијања из одговарајућих ацетилацетонатних комплекса. Различити синтетски путеви феритних наноматеријала диригују различите физичке особине честица од којих зависи њихова примена. Да би се контролисао раст честица, избегла агломерација и повећала дисперзбилност у воденом медијуму, облагање неких од ових наноматеријала постигнуто је коришћењем различитих површински-активних биокомпатибилних једињења, као што су лимунска и олеинска киселина (облагани су кобалт-ферит, магнетит и магнезијум-ферит) и скроб (облагани су никл-ферит, цинк-ферит и мешовити никл-цинк-ферити). Структурне особине свих синтетисаних материјала су одређене рендгенском структурном анализом дифракције праха као и осталим методама за

карактеризацију наноматеријала, скенирајућом електронском микроскопијом и инфрацрвеном спектроскопијом.

Испитивана је примена добијених наноматеријала на одређивање модел система метаболита у организму на основу промене редокс потенцијала. У ову сврху синтетисана је серија мешовитих кобалт-ферита термичком разградњом ацетилацетонатних комплекса. Облагање феритних наночестица представља предуслов за добијање функционалних ферофлуида за примену у биомедицини. Испитивање утицаја спољашњег магнетног поља на кобалт-ферит, магнетит и магнезијум-ферит добијене методом копреципитације и обложене олеатом и цитратом, представља значајан корак за примену ових материјала у биомедицинске сврхе. У том циљу, изведена је спектрална анализа утицаја спољашњег магнетног поља на синтетисане материјале, применом ласерског зрачења одговарајућих таласних дужина и енергија.

При испитивању одређивања метаболита на основу промене редокс потенцијала показан је једноставан, осетљив и селективан електрохемијски метод истовременог одређивања катехола и хидрохинона. Да би се обезбедила успешна квантификација оба једињења, коришћена је електрода од угљеничне пасте допована кобалт-феритом. Испитиван је утицај удела кобалта у спинелној структури ферита на ефикасност електроде и утврђено је да се најбољи аналитички одговор добија са материјалом састава $\text{Co}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Синтетисани материјали су окарактерисани рендгенском структурном анализом методом дифракције праха, скенирајућом електронском микроскопијом и цикличном волтаметријом. Добијено је повећање осетљивости и селективности приказаних сензора, а сензор који показује најбоље перформансе се може успешно применити за одређивање катехола и хидрохинона у пијаћој води, као и за одређивање метаболита на бази катехола и хидрохинона.

Цинк-ферит, никл-ферит и мешовити никл-цинк-ферити на нано нивоу добијени су методом термичке декомпозиције одговарајућих прекурсора на бази ацетилацетонатних комплекса, користећи релативно ниске температуре за реакције у чврстој фази. Овако синтетисани наноматеријали обложени су скробом на једноставан и ефикасан начин. У свим случајевима, у присуству или без сурфактанта, дифрактограми добијени рендгенском структурном анализом потврђују кристалну природу и присуство само једне фазе. Параметри јединичне ћелије опадају, док се величина кристалита повећава са опадањем количине цинкових јона у структури. Промена структуре из нормалног (цинк-ферит) у инверзни спинел (никл-ферит) је праћена параметрима микронапрезања који се мењају до састава $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Даљом заменом Zn^{2+} јона двовалентним јонима никла долази до смањења микропренапрезања и релаксације спинелне структуре. Резултати добијени применом инфрацрвене спектроскопије показује постојање метал-кисеоник веза, потврђујући присуство спинелне структуре. Додатне траке у инфрацрвеним спектрима обложених узорака показују да је функционализација успешно изведена. Скробом обележени испитивани ферити представљају ферофлуиде, добијене на једноставан и

јефтин начин, отварајући широк спектар њихових примена, првенствено у дијагностичке сврхе.

У циљу испитивања потенцијалне примене у медицини, као и студије степена агломерације, синтетисани феритни наноматеријали (кобалт-ферит, магнетит и магнезијум-ферит) су обложени цитратом и олеатом. Приказани су резултати који показују како се мења интензитет трансмитоване ласерске светлости на 655 nm када се узорци овако обложених честица у ферофлуиду изложе спољашњем магнетном пољу чија је јачина варира од 40 до 400 мТ. Промена интензитета трансмитације као и појава агломерата је запажена у свим случајевима, али је ефекат израженији код узорака обложених цитратом. У поређењу са магнезијум-феритом, кобалт-ферит и магнетит очекивано показују израженији ефекат агломерације. Још увек није познато како формирање линеарних агрегата ферита кобалта и гвожђа може утицати на организам када се исти примењују у медицинске сврхе, мада неке студије показују да агломерација наночестица повећава цитотоксичност. Магнезијум-ферит, код кога је најмање изражен седиментациони ефекат због његових мекших магнетних особина условљених електронском структуром магнезијумових јона, се намеће као добар избор за примену у медицини. Податак да једино магнезијум-ферит не прави линеарне агрегате (што би могло убрзати и олакшати излучивање из организма) иде у прилог претходној тврдњи уз чињеницу да је јон магнезијума најмање токсичан у поређењу са јонима *3d* прелазних метала. Оваква студија указује на предности, као и недостатке контрастних средстава у магнетној томографији на бази феритних наноматеријала и утире пут ка потенцијално бољој и ефикаснијој медицинској примени. Детаљна анализа микроскопских особина ферофлуида путем синергије оптичких и магнетних истраживања представља најефикаснији метод за боље разумевање нових материјала и увид у њихове макроскопске особине.

В. Компаративна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе:

У последњих двадесет година у савременој науци све чешће је присутан префикс нано, од наноматеријала преко нанотехнологија до наносистема и наномедицине. Посебне физичке и хемијске особине магнетних наноматеријала, као што су њихова величина, могућност облагања биокомпатибилним сурфактантима и могућност интеракције са градијентом спољашњег магнетног поља, су од недавно отвориле пут за њихову примену у медицини. [1,2] Магнетни наноматеријали се користе као контрастна средства у магнетној резонантној томографији и представљају најчешће проучаване наноматеријале у медицини због њихове биокомпатибилности, доступности, разноврсне функционалности, као и занемарљиве токсичности. Кобалт-ферит је постао један од најприкладнијих кандидата за медицинске примене, [3] због високе магнето-кристалне анизотропије.

Поред употребе феритних наноматеријала у дијагностици, у литератури се могу наћи и испитивања за детекцију високо токсичних, а слабо деградибилних једињења из организма. Другим речима, овако синтетисани материјали се могу користити као електрохемијски сензори за одређивање концентрације биолошки активних супстанци. [4]

Дакле, неопходно је наћи нови приступ у добијању честица са фино подешеним физичким и хемијским карактеристикама.

1. G. Chen, I. Roy, C. Yang, P. N. Prasad, *Chemical Reviews*, **2016**, 116, 2826–2885. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.5b00148>
2. Y. Zhao, H. Zhang, Y. Hou, M. Li, Z. Luo, *ACS Applied Nano Materials* **2020**, 3, 1028–1042. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01919>
3. S. Amiri, H. Shokrollahi, *Materials Science and Engineering C*, **2013**, 33, 1–8. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493112004353>
4. J.-T. Han, K.-J. Huang, J. Li, Y.-M. Liu, M. Yu, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2012**, 98, 58–62. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777651200272X>

Г. Научни радови објављени у међународним часописима и саопштења са скупова који су део докторске дисертације:

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у три рада од којих један у међународном часопису изузетних вредности (M21a), један у категорији M21 и један у категорији M22. На два рада Кандидат је први аутор. Осим тога Кандидат је своје резултате изложио на конференцијама у виду четири саопштења са међународних и националних скупова штампаних у изводу (један категорије M34 и три категорије M64)

M 21- Радови објављени у врхунским међународним часописима

1. **Mladen Lakić**, Aleksandar Vukadinović, Kurt Kalcher, Aleksandar S. Nikolić, Dalibor M. Stanković. **Effect of cobalt doping level of ferrites in enhancing sensitivity of analytical performances of carbon paste electrode for simultaneous determination of catechol and hydroquinone.** *Talanta*, **2016**, 161, 668-674. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016307007?via%3Dihub>
M21, IF₂₀₁₆ = **4.162** (Категорија: *Chemistry, Analytical* 9/76 у 2016 години)

M 21a Радови објављени у међународном часопису изузетних вредности

- Ljubica Andjelković, Marija Šuljagić, **Mladen Lakić**, Dejan Jeremić, Predrag Vulić, Aleksandar S. Nikolić. **A study of the structural and morphological properties of Ni–ferrite, Zn–ferrite and Ni–Zn–ferrites functionalized with starch.** *Ceramics International*, **2018**, 44, 14163-14168.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218311490>
M21a, IF₂₀₁₇ = 3.057 (Категорија: *Materials Science, Ceramics 2/27* у 2017 години)

М 22- Радови објављени у врхунским међународним часописима

- Mladen Lakić**, Ljubica Andjelković, Marija Šuljagić, Predrag Vulić, Marko Perić, Predrag Iskrenović, Ivan Krstić, Milorad M. Kuraica, Aleksandar S. Nikolić. **Optical evidence of magnetic field-induced ferrofluid aggregation: Comparison of cobalt ferrite, magnetite, and magnesium ferrite.** *Optical Materials*, **2019**, 91, 279–285.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346719301995>
M22, IF₂₀₁₉ = 2.779 (Категорија: *Materials Science, Multidisciplinary 148/314* у 2019 години)

М 34- Саопштења са међународних скупова штампана у изводу

- Ljubica Andjelković, Dejan Jeremić, **Mladen Lakić**, Jovana Vilipić, Milorad M. Kuraica, Aleksandar S. Nikolić, **Spectral analysis of external magnetic field influence on CoFe₂O₄ nano-particles in ferrofluid**, PC-078, p. 168, Book of Abstracts, 24th Young Research Fellow Meeting, Châtenay-Malabry, France, February 8–10, **2017**.

М 64- Саопштења са националних скупова штампана у изводу

- Mladen Lakić**, Dalibor Stanković, Ivan Milutinović, Dušanka Stojaković, Marko Perić, Matija Zlatar, Stepan Stepanović, Aleksandar S. Nikolić, **Synthesis of Ultrafine Cobalt-Ferrites and its Application for Modification of Glassy Carbon Paste Electrode**, EC012, p. 102, Book of Abstracts, XXIII Congress Of Chemists and Technologists of Macedonia, Ohrid, Macedonia, October, 8–11, **2014**.
- Ljubica Andjelković, **Mladen Lakić**, Milorad M. Kuraica, Matija Zlatar, Marko Perić, Aleksandar S. Nikolić, **Precipitation effect of ferrofluids under the influence of external magnetic field**, Oral presentation, p. 19, Book of Abstracts, XII students' congress of SCTM, Skopje, Macedonia, October, 12–14, **2017**.

- Marija Šuljagić, Ljubica Andjelković, Predrag Vulić, Predrag Iskrenović, Ivan Krstić, **Mladen Lakić**, Milorad M. Kuraica, Aleksandar S. Nikolić, **Biocompatible magnetic colloids: insight into the structure, morphology and influence of external magnetic field**, ICTM P-10, p. 33, Book of Abstracts, 25th Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Ohrid, Macedonia, September, 19–22, **2018**.

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације **Младена М. Лакића** је проверена употребом програма „*iThenticate*” на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (*Гласник Универзитета у Београду* бр. 204/22.06.2018.). Из извештаја генерисаног програмом „*iThenticate*” којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације **„Синтеза и карактеризација феритних наноматеријала карактеристичних физичко-хемијских својстава погодних за примену у аналитичке сврхе“**, аутора **Младена М. Лакића**, констатујемо да утврђено подударане текста износи **15 %**. Овај степен подударности последица је општих места, личних имена/звања, назива институција/департмана, формула, као и чињенице да су резултати ове тезе већ објављени у три научна рада, што је у складу са чланом 9. Правилника. На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. Став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак (објашњење научног доприноса докторске дисертације):

На основу свега изложеног, може се закључити да је у поднетој дисертацији под насловом **„Синтеза и карактеризација феритних наноматеријала карактеристичних физичко-хемијских својстава погодних за примену у аналитичке сврхе“**, кандидат **Младен М. Лакић**, самосталним радом успешно одговорио на постављене задатке различитих синтетских путева и савремене карактеризације нових феритних наноматеријала, као што су магнетит, кобалт-ферит, магнезијум-ферит, никл-ферит, цинк-ферит и мешовити никл-цинк-феритни материјали. Добијени материјали обложени су биокомпатибилним облогама попут соли лимунске и олеинске киселине и скробом, што представља предуслов за добијање функционалних ферофлуида за примену у биомедицини. Даља испитивања утицаја спољашњег магнетног поља на кобалт-ферит, магнетит и магнезијум-

ферит обложених олеатом и цитратом, кроз спектралну анализу представљају фундаменталну стратегију за дизајнирање нових наноматеријала са одређеним жељеним особинама које ће побољшати њихову примену у дијагностици. Кобалт-ферити су коришћени за облагање електроде од угљеничне пасте у сврху одређивања модел система метаболита (катехол и хидрохинон) у организму на основу промене редокс потенцијала.

Резултати истраживања, проистекли из ове докторске дисертације, публиковани су у три научна рада у врхунском међународним часописима (M21a, M21 и M22 категорије), на којима је кандидат први аутор два рада, и једном саопштењу на скуповима међународног значаја који је штампан у изводу (M34) и три саопштења са националних скупова штампаних у изводу (M64) .

Комисија закључује да су научна истраживања приказана у овој дисертацији у складу са савременим трендовима у области опште и неорганске хемије и да представљају значајан научни допринос у овој области. Резултати ове докторске дисертације би требало да буду велика помоћ и даља смерница за боље разумевање неограничаних оксидних наноматеријала који се користе у аналитичке и медицинске сврхе.

На основу свега изложеног, а у складу са Законом о Универзитету и Статутом Хемијског факултета, Комисија сматра да су испуњени услови за одбрану докторске дисертације и предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду – Хемијског факултета, да поднету докторску дисертацију **Младена М. Лакића**, дипломираног хемичара, под насловом **„Синтеза и карактеризација феритних наноматеријала карактеристичних физичко-хемијских својстава погодних за примену у аналитичке сврхе“** прихвати и одобри њену јавну одбрану за стицање академског звања Доктора хемијских наука.

Београд,

06.11.2020

Чланови комисије

др Горан Роглић, редовни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

др Тибор Сабо, редовни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

др Милорад М. Кураица, редовни професор
Универзитет у Београду - Физички факултет

др Весна Медаковић, доцент
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

др Љубица Анђелковић, научни сарадник
Центар за хемију ИХТМ, Универзитет у
Београду