

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU  
TEHNOLOŠKO-METALURŠKOG FAKULTETA  
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, održanoj 07.05.2015. godine, određeni smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Jelene Mirković, dipl. inž. tehnologije, istraživača saradnika na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, pod nazivom:

**„STRUKTURNE I SOLVATOHROMNE KARAKTERISTIKE  
5-(ARILAZO)-3-CIJANO-6-HIDROKSI-4-METIL-1-SUPSTITUISANIH-2-PIRIDONA:  
EKSPERIMENTALNA I KVANTNO-HEMIJSKA PROUČAVANJA“.**

Posle pregleda doktorske disertacije Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću sledeći

**IZVEŠTAJ**

**A. PRIKAZ SADRŽAJA DISERTACIJE**

Doktorska disertacija Jelene Mirković pod navedenim naslovom napisana je na 185 strana A4 formata (prored 1,5), sadrži 54 slike, 19 shema i 53 tabele. Tekst disertacije obuhvata sledeća poglavlja: Uvod (2 strane), Teorijski deo (56 strana), Eksperimentalni deo (19 strana), Rezultati i diskusija (78 strana), Zaključak (3 strane), Literatura (185 literaturnih navoda, 11 strana) i Prilog (9 strana). Pored navedenog, disertacija sadrži Izvod na srpskom i engleskom jeziku (po 2 strane), Spisak skraćenica i simbola i Sadržaj.

U Uvodu je dat kratak osvrt na oblast istraživanja i temu rada, kao i osnovni cilj ove doktorske disertacije koji obuhvata sintezu arilazo piridonskih boja i njihovu potpunu strukturnu i solvatohromnu karakterizaciju kombinacijom eksperimentalnih tehnika i kvantno-hemijskih proračuna.

Teorijski deo je podeljen u 10 tematskih celina: Struktura i klasifikacija boja; Fizička i hemijska svojstva boja; Azo boje; Izomerija kod azo boja; Tautomerija kod arilazo piridonskih boja; Primena rendgenske strukturne analize u ispitivanju azo-hidrazon tautomerije; Uticaj rastvarača na UV-Vis apsorpcione spektre; Linearne zavisnosti slobodnih energija; Elektrohemijske metode u ispitivanju organskih molekula; Elektrohemijska oksidacija boja. U prvoj tematskoj celini data je klasifikacija boja na osnovu hemijske strukture i primene, dok su u drugoj celini istaknuta opšta fizička i hemijska svojstva boja. Treća celina razmatra strukturu i primenu azo disperznih boja, uz poseban osvrt na svojstva i sintezu arilazo piridonskih boja. U četvrtoj i petoj celini analizirana je azo-hidrazon tautomerija kod azo boja kao i primena UV-Vis i NMR spektroskopije u ispitivanju ovog fenomena na primeru arilazo piridonskih boja. Osnove principa rendgenske strukturne analize date su u šestoj tematskoj celini. U sedmoj je opisan uticaj rastvarača na UV-Vis apsorpcione spektre sa osvrtom na empirijske parametre polarosti rastvarača, dok su u narednoj oblasti opisane linearne zavisnosti slobodnih energija. Poslednje dve celine se odnose na elektrohemiju, pri čemu se deveta odnosi na značaj elektrohemijskih metoda sa posebnim osvrtom na cikličnu voltametriju, a deseta opisuje direktne i indirektno metode elektrohemijske oksidacije boja.

Ekperimentalni deo obuhvata prikaz sinteze tri piridona koji su korišćeni za sintezu boja, a zatim prikaz sinteze piridonskih azo boja, kao i njihovu potpunu karakterizaciju (temperatura topljenja, elementarna analiza (u slučaju novih jedinjenja), FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR i UV-Vis spektroskopija). Takođe, u ovom poglavlju navedene su dodatne metode karakterizacije: rendgenska strukturna analiza, ciklična voltometrija, voltometrija sa pravouganim impulsima i kvantno-hemijski proračuni. Na kraju poglavlja prikazan je opis eksperimenta elektrohemijškog obezbojavanja arilazo piridonskih boja.

U poglavlju Rezultati i diskusija prikazani su rezultati grupisani u pet celina u skladu sa ispitivanjima koja su vršena i to: Strukturna i spektralna analiza 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**1–10**); Spektralna analiza 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona (**11–20**); Spektralna analiza 5-(4-arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridona (**21–30**); Elektrohemijška svojstva arilazo piridonskih boja; Uticaj supstituenata na elektrohemijško obezbojavanje arilazo piridonskih boja. U okviru prve celine prikazani i analizirani rezultati karakterizacije sintetisanih 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona. Prikazani su rezultati rendgenske strukturne analize za tri jedinjenja iz ove serije (**1, 5 i 7**). Takođe su prikazani rezultati optimizacije geometrije ove serije jedinjenja kvantno-hemijskim proračunima, kao i vibraciona, NMR i NBO analiza. U okviru ove celine, urađena je detaljna eksperimentalna i teorijska analiza UV-Vis apsorpcionih maksimuma u etanolu i *N,N*-dimetilformamidu. Na kraju prve celine, ispitan je uticaj rastvarača, kao i uticaj prirode i položaja supstituenata u fenilnom jezgru na položaj apsorpcionih maksimuma. Uticaj specifičnih i nespecifičnih interakcija rastvarača na apsorpcione maksimume hidrazonskog tautomera ove serije jedinjenja analiziran je linearnim koralacijama solvatohromnih energija, Kamlet-Taft-ovom i Catalán-ovom jednačinom. U okviru druge celine analizirana je struktura jedinjenja u okviru serije 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona i ispitana su njihova solvatohromna svojstva. U okviru treće celine urađena je potpuna spektralna analiza 5-(4-arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridona, koja podrazumeva uticaj rastvarača na UV-Vis apsorpcione maksimume, kao i uticaj supstituenata na UV-Vis apsorpcione maksimume i NMR pomeraje. U okviru četvrte celine ispitana su elektrohemijška svojstva šest boja i njihovih inkluzionih kompleksa sa (2-hidroksipropil)- $\beta$ -ciklodekstrinom (HP $\beta$ CD) primenom ciklične voltometrije i voltometrije sa pravougaonim impulsima. U poslednjoj celini ovog poglavlja ispitivana je i optimizovana elektrokatalitička reakcija obezbojavanja arilazo piridonskih boja. Takođe, analiziran je uticaj supstituenata na brzinu elektrohemijškog obezbojavanja arilazo piridonskih boja.

Zaključak sadrži sumirane komentare izvedene iz rezultata dobijenih u ovoj disertaciji uz naglašavanje postignutog naučnog doprinosa.

Literatura sadrži sve reference citirane u radu.

Na kraju disertacije nalazi se prilog koji se odnosi na rezultate dobijene kvantno-hemijskim proračunima.

Disertacija sadrži još i biografiju kandidata, izjavu o autorstvu, izjavu o istovetnosti štampare i elektronske verzije rada i izjavu o korišćenju.

## **B. KRATAK OPIS POSTIGNUTIH REZULTATA**

U cilju proučavanja strukturnih i solvatohromnih svojstava arilazo piridonskih boja, sintetisane su tri serije boja polazeći od tri piridona kao kuplujuće komponente koji se razlikuju prema supstituentu u položaju 1 piridonovog jezgra, i to: 5-(arilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridoni (**1–10**), 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridoni (**11–20**) i 5-(4-

arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridona (**21–30**). U okviru prve (**1–10**) i druge serije (**11–20**), boje se razlikuju prema vrsti (OMe, NO<sub>2</sub>, Cl, H) i položaju supstituenata (*orto*-, *meta*- i *para*-) na fenilnom jezgru, dok se u okviru treće serije (**21–30**), sintetisane boje razlikuju prema supstituentu u *para*-položaju fenilnog jezgra. Na osnovu FT-IR i NMR spektralnih podataka zaključeno je da sve boje postoje u hidrazonskom obliku u čvrstom stanju i u DMSO-*d*<sub>6</sub>. Rendgenska strukturna analiza *para*-metoksi (**1**), *meta*-nitro (**5**) i *para*-hlor (**7**) supstituisanih boja u okviru prve serije, pokazala je da ova jedinjenja kristališu u hidrazonskom obliku. Kvantno-hemijskim proračunima dobijeno je da najstabilnija struktura u okviru prve serije jedinjenja pripada hidrazonskom obliku u vakuumu i u čvrstom stanju. TD-DFT proračunom UV-Vis apsorpcionih spektara prve serije boja pokazano je da u etanolu postoji hidrazonski oblik, dok u *N,N*-dimetilformamidu postoji ravnoteža između azo anjonskog i hidrazonskog oblika. Položaj anjonskog oblika zavisi od vrste prirode supstituenta u fenilnom jezgru i može se nalaziti na višim ili nižim talasnim dužinama u odnosu na hidrazonski oblik. Dobijeni kvantno-hemijski rezultati su u skladu sa eksperimentom.

Analizom UV-Vis apsorpcionih spektara svih jedinjenja zaključeno je da elektron-donorski supstituenti utiču na značajno batohromno pomeranje apsorpcionih maksimuma u odnosu na nesupstituisane boje, dok elektron-akceptorski supstituenti imaju neznatan batohromni ili hipsohromni uticaj, u zavisnosti od vrste rastvarača. Utvrđeno je da elektronski efekti supstituenata u položaju 1 piridonovog jezgra ne utiču na položaje apsorpcionih maksimuma.

Korelacijom UV-Vis apsorpcionih frekvenci Kamlet-Taft-ovom i Catalán-ovom jednačinom parametrima rastvarača u cilju ispitivanja uticaja specifičnih i nespecifičnih interakcija između rastvarača i rastvorene boje na položaj apsorpcionih maksimuma, dobijeno je da dominantan uticaj na solvatochromizam svih jedinjenja imaju nespecifične interakcije između molekula boja i rastvarača. Bolje korelacije dobijene su Catalán-ovim modelom za sva jedinjenja.

LFER analiza UV-Vis, <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR spektara 5-(4-arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-(2-hidroksietil)-4-metil-2-piridona (**21–30**) dala je odlične rezultate ukazujući da uticaj supstituenata na spektralna pomeranja potiče od elektronskih efekata. Na osnovu rezultata utvrđeno je da je rezonantni efekat značajniji u odnosu na induktivni efekat i efekat polja, ukazujući da u molekulu postoji značajan intramolekulski transfer naelektrisanja. Na osnovu toga, predložen je mehanizam prenošenja efekata supstituenata kroz molekule arilazo piridonskih boja.

Ispitivanjem elektrohemijskog ponašanja boja cikličnom voltametrijom došlo se do zaključka da elektron-donorski supstituenti u fenilnom jezgru povećavaju elektrohemijску aktivnost, dok je elektron-akceptorski supstituenti smanjuju. Analiza uticaja grupa u položaju 1 piridonovog jezgra pokazala je da boje sa nesupstituisanim piridonom daju veće gustine struja u odnosu na boje sa supstituisanim piridonom. Voltometrija sa pravougaonim impulsima je pokazala značajnu aktivnost boja sa etil- i hidroksietil-grupama u položaju 1 piridonovog jezgra, što je pripisano uticaju akumulacionog vremena. Inkluzioni kompleksi svih boja sa HPβCD pokazuju veću elektrohemijску aktivnost u odnosu na čiste boje, što je naročito izraženo kod boja sa elektron-akceptorskim grupama u fenilnom jezgru.

Elektrohemijško obezbojavanje arilazo piridonskih boja pripisano je indirektnoj oksidaciji ispitivanih boja pomoću hipohlorit-jona nastalih elektrohemijskom oksidacijom hlorid-jona. Proces obezbojavanja ispitivan je promenom reakcionih uslova. Analizom uticaja supstituenta na elektrokatalitičko obezbojavanje boja došlo se do zaključka da elektron-akceptorski supstituenti usporavaju reakciju, dok je elektron-donorski ubrzavaju.

## C. UPOREDNA ANALIZA REZULTATA KANDIDATA SA REZULTATIMA IZ LITERATURE

Tokom dugog niza godina, azo bojama se posvećuje dosta pažnje, kako u industriji, tako i u naučnim krugovima, usled njihovih svojstava i široke komercijalne upotrebe. Pored tradicionalne uloge u tekstilnoj, kozmetičkoj i prehrambenoj industriji, poslednjih decenija, azo boje su našle primenu u fotografskim i elektrofotografskim sistemima, komercijalnim aparatima za kopiranje, u izradi LCD ekrana, kao i za optičko skladištenje podataka. Najaktuelnija istraživanja su pokazala da azo boje predstavljaju odlične kandidate u izradi solarnih ćelija.

Predmet istraživanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvata sintezu i karakterisanje trideset arilazo piridonskih boja, od kojih je petnaest novih jedinjenja, kao i proučavanje uticaja strukture na njihova hemijska svojstva. Prethodna proučavanja svojstava i strukture piridonskih azo boja pokazuju da kod njih postoji azo-hidrazon tautomerija. Na položaj ravnoteže utiču priroda supstituenta u piridonskom prstenu i arilazo komponenti, kao i vrsta rastvarača (polarnost, tip rastvarača, interakcije rastvorene supstance i rastvarača). Ponašanje tautomera može se ispitivati različitim spektroskopskim metodama i rendgenskom strukturnom analizom. Kvantno-hemijski proračuni predstavljaju moćnu tehniku u ispitivanju azo-hidrazon tautomerije, jer daju informacije o geometriji i relativnoj stabilnosti različitih tautomera, transferu nalektrisanja kroz molekul, kao i mogućnosti formiranja vodoničnih veza.

Ostvareni rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji u saglasnosti su sa zaključcima navedenim u literaturi, s obzorom da se sintetisane boje u čvrstom stanju i deuterisanom DMSO nalaze u hidrazonskom obliku, odnosno hidrazonski tautomer predstavlja najstabilniju strukturu. Rezultati dobijeni kvantno-hemijskim proračunima u skladu su sa eksperimentalnim rezultatima, kao i literaturnim podacima. Rezultati proistekli iz ove disertacije doprineće proširenju fundamentalnih znanja iz oblasti organske sinteze i strukture heterocikličnih azo boja, kao i razvoju novih arilazo boja i povezivanju kvantno-hemijskih proračuna sa eksperimentalnim podacima arilazo piridonskih boja.

## D. OBJAVLJENI I SAOPŠTENI RADOVI KOJI ČINE DEO DISERTACIJE

Iz disertacije je do sada proisteklo 5 radova publikovanih u međunarodnim časopisima (kategorije M21, M22 i M23), kao i dva rada saopštena na skupovima međunarodnog značaja i 5 radova saopštenih na skupu nacionalnog značaja.

### 1. Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu – M21

1. **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* 104 (2014) 160–168, ISSN: 0143-7208, (IF = 3,966).
2. **Jelena Mirković**, Jelena Lović, Milka Avramov Ivić, Dušan Mijin, Electrooxidative Behavior of Arylazo Pyridone Dyes and Their Inclusion Complexes on Gold Electrode in 0.1 M NaOH, *Electrochimica Acta* 137 (2014) 705–713, ISSN: 0013-4686, (IF = 4,504).

### 2. Rad u istaknutom međunarodnom časopisu – M22

1. **Jelena M. Mirković**, Bojan Đ. Božić, Dragosav R. Mutavdžić, Gordana S. Ušćumlić, Dušan Ž. Mijin, Solvent and structural effects on the spectral shifts of 5-(substituted phenylazo)-3-cyano-6-hydroxy-1-(2-hydroxyethyl)-4-methyl-2-pyridones, *Chemical Physics Letters* 615 (2014) 62–68, ISSN: 0013-4686 (IF=1,897)

### 3. Rad u međunarodnom časopisu – M23

1. **Jelena M. Mirković**, Nevena Ž. Prlainović, Gordana S. Ušćumlić, Branimir N. Grgur, Dušan Ž. Mijin, Optimization of electrochemical decolorization of certain arylazo pyridone dyes, *Journal of the Serbian Chemical Society* 79 (2014) 1523–1536, ISSN: 0352-5139, (IF = 0,871).
2. **Jelena Mirković**, Gordana Ušćumlić, Aleksandar Marinković, Dušan Mijin, Azo-hidrazon tautomerija arilazo piridonskih boja, *Hemijska industrija* 67 (2013) 1–15, ISSN: 0367-598X, (IF = 0,364).

### 4. Saopštenje sa skupa međunarodnog značaja štampano u izvodu – M34

1. **Jelena Mirković**, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijin, Solvent and substituent effects on azo-hydrazone tautomerism of some arylazo pyridone dyes, 8<sup>th</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-East European countries, Beograd, Srbija, 27. – 29. jun 2013. Book of Abstracts p. 30
2. **Jelena Mirković**, Nevena Prlainović, Gordana Ušćumlić, Branimir Grgur, Dušan Mijin, A kinetic study of electrochemical decolorization of arylazo pyridone dyes, 8<sup>th</sup> International Conference of the Chemical Societies of the South-East European countries, Beograd, Srbija, 27. – 29. jun 2013. Book of Abstracts p. 124

### 5. Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu – M64

1. **Jelena Mirković**, Aleksandar Marinković, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijin, Uticaj rastvarača i supstituenata na položaj azo-hidrazon tautomerije kod metoksifenilazo piridonskih boja, 50. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd, Srbija, 14. i 15. juni 2012. Program i kratki izvodi radova str. 162
2. **Jelena Mirković**, Jelena Marković, Aleksandar Marinković, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijin, Uticaj rastvarača na azo-hidrazon tautomeriju kod tiazolilazo piridonskih boja, Prva Konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, Srbija, 19. i 20. oktobar 2012. Program i kratki izvodi radova str. 57
3. **Jelena Mirković**, Nemanja Trišović, Jelena Rogan, Dejan Poleti, Gordana Ušćumlić, Dušan Mijin, Struktura 5-(4-metoksifenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u čvrstom stanju i rastvorima, XX Konferencija Srpskog kristalografskog društva, Beograd, Srbija, 13. –15. jun 2013. Izvodi radova str. 71
4. **Jelena M. Mirković**, Bojan Đ. Božić, Gordana S. Ušćumlić, Dušan Ž. Mijin, Uticaj rastvarača i supstituenata na položaj azo-hidrazon tautomerije 5-(4-supstituisanih fenilazo)-3-cijano-6-hidroksi-1-hidroksietil-4-metil-2-piridona, 51. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš, Srbija, 5. – 7. juni 2014. Program i kratki izvodi radova str. 101
5. **Jelena M. Mirković**, Bojan Đ. Božić, Vesna D. Vitnik, Željko J. Vitnik, Gordana S. Ušćumlić, Dušan Ž. Mijin, Eksperimentalna i kvantno-hemijska UV-Vis apsorpciona analiza 5-(supstituisanih fenilazo)-3-cijano-1-etil-6-hidroksi-4-metil-2-piridona u etanolu i *N,N*-dimetilformamidu, 52. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, Srbija, 29. i 30. maj 2015. Program i kratki izvodi radova str. 132

## E. ZAKLJUČAK KOMISIJE

Doktorska disertacija kandidata Jelene Mirković predstavlja značajan i originalni naučni doprinos proučavanju odnosa strukture i svojstava arilazo piridonskih boja. U okviru ove disertacije urađena je eksperimentalna i teorijska analiza strukture tri serije piridonskih azo boja. Ostvareni rezultati doprinose proširenju fundamentalnih znanja iz oblasti organske sinteze i strukture heterocikličnih azo boja, kao i razvoju novih arilazo boja dobijenih iz različitih supstituisanih piridona kao kuplujućih komponenti. Pored toga, disertacija, takođe, daje značajan doprinos povezivanju kvantno-hemijskih metoda i eksperimentalnih podataka u cilju boljeg razumevanja strukturnih i solvatohromnih karakteristika ispitivanih arilazo boja.

Rezultati istraživanja prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji su valorizovani kroz, do sada, pet radova objavljenih u međunarodnim časopisima (kategorije M21, M22 i M23), dva saopštena rada na skupu međunarodnog značaja i pet radova saopštenih na skupovima nacionalnog značaja.

Na osnovu svega navedenog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da prihvati doktorsku disertaciju kandidata Jelene Mirković, dipl. inž. tehnologije pod nazivom „Strukturne i solvatohromne karakteristike 5-(arilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-1-supstituisanih-2-piridona: eksperimentalna i kvantno-hemijska proučavanja“, i odobri njenu odbranu pred komisijom u istom sastavu.

Beograd, 29.06.2015.

Članovi komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije:

Dr Dušan Ž. Mijin, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški  
fakultet

Dr Gordana S. Ušćumlić, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški  
fakultet

Dr Željko J. Vitnik, naučni saradnik  
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju,  
tehnologiju i metalurgiju

Dr Jelena R. Rogan, vanredni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški  
fakultet

Dr Milka Avramov Ivić, naučni savetnik  
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju,  
tehnologiju i metalurgiju

Dr Branimir N. Grgur, redovni profesor  
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški  
fakultet