

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU
B e o g r a d

NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Predmet: Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata

Jelene Maksimović, master fizikohemičara

Na VIII redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, održanoj 11.05.2017. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Jelene Maksimović, master fizikohemičara, pod naslovom:

**„UTICAJ KOBALTA NA NOSAČU KOPOLIMERU POLI-4-VINILPIRIDINA I
DIVINILBENZENA NA OSCILATORNU EVOLUCIJU REAKCIJE
BREJ-LIEBHAFSKI”**

Na osnovu pregleda i analize doktorske disertacije kandidata, podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći

I Z V E Š T A J

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija kandidata master fizikohemičara Jelene Maksimović je napisana na 119 strana u skladu sa Uputstvom za oblikovanje doktorske disertacije Univerziteta u Beogradu. Sastoji se iz 8 poglavlja: **Uvod** (3 strane), **Opšti deo** (35 strana), **Cilj rada** (1 strana), **Eksperimentalni deo** (33 strane), **Rezultati i diskusija** (25 strana), **Zaključak** (2 strane), **Literatura** (13 strana) i **Prilog** (Naučni doprinos kandidata u vidu spiska radova proisteklih iz doktorske disertacije (2 strane), Biografija kandidata (1 strana), kao i dodatne priloge propisane pravilima Univerziteta o podnošenju doktorske disertacije na odobravanje (4 strane)). Doktorska disertacija sadrži 39 slika, 8 tabela i 135 referenci, koje su navedene po redosledu pojavljivanja u tekstu.

B. Opis rezultata teze

U poglavlju **Uvod** dat je pregled oscilatornih hemijskih reakcija, njihova primena, kao i pregled literature gde je Bray-Liebhafsky oscilatorna reakcija korišćena kao matrica za karakterizaciju polimera.

U okviru poglavlja **Opšti deo** uvedeni su i definisani termini potrebni za razumevanje problematike obuhvaćene temom doktorske disertacije. Definisana su ravnotežna i neravnotežna stacionarna stanja, linearni i nelinearni reakcioni sistemi, kao i monostabilnost i multistabilnost. Opisani su reaktori koji se koriste za proučavanje homogenih oscilatora. Potom je detaljno opisana oscilatorna Bray-Liebhafsky reakcija, koja je u ovom radu korišćena kao pogodna matrica za karakterizaciju kobalta na kopolimernom nosaču. Zatim su definisani polimeri i načini vezivanja metala za polimer.

U delu **Cilj rada** koncizno je definisan cilj doktorske disertacije. Osnovni cilj doktorske disertacije je ispitivanje oscilatorne reakcije Bray-Liebhafsky (BL) kao matrice za analizu aktivnosti kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena na bazi kvalitativnih i kvantitativnih promena evolucije BL matrice realizovane u zatvorenom, izoteremskom, dobro-mešajućem reaktoru.

U poglavlju **Eksperimentalni deo** najpre je data sinteza i karakterizacija kobalta na polimernom nosaču (poli-4-vinilpiridin kopolimerizovan sa divinilbenzenom). Potom je opisana potenciometrijska metoda koja je korišćena za praćenje dinamike Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije bez i u prisustvu različitih količina kobalta na polimernom nosaču. Navedene su hemikalije koje su korišćene u eksperimentima i detaljno je opisana eksperimentalna postavka, kao i postupak merenja. Takođe, obzirom da je kao merna elektroda korišćena jodid-jon-osetljiva elektroda, detaljno je opisan postupak njene kalibracije i prikazani su rezultati kalibracije dobijeni na različitim temperaturama.

U poglavlju **Rezultati i diskusija** prikazani su jodidni oscilogrami, dobijeni potenciometrijskom metodom, Bray-Liebhafsky matrice (BL) i BL matrice u prisustvu različitih perturbatora (kobalta na polimernom nosaču (Co-PVPDVB), polimernog nosača (PVPDVB), kobalta u homogenom rastvoru nitrata ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i filtrata (modifikovana BL matrica iz koje je uklonjen PVPDVB, zajedno sa delom kobaltnih jona koji su ostali vezani za polimerni nosač)) na različitim temperaturama. Kvalitativna i kvantitativna analiza evolucije BL oscilatorne reakcije bez prisustva i u prisustvu perturbatora ispitana je na osnovu strukture i kinetičkih parametara (broja oscilacija - n , predoscilatornog perioda - τ_1 i dužine oscilograma - τ_{end}) jodidnih oscilograma. Na svakoj od ispitivanih temperatura, jodidni oscilogrami BL matrice i BL matrice u prisustvu različitih perturbatora su kvalitativno slični, pa prisustvo bilo kog od ispitivanih perturbatora kvalitativno ne menja dinamiku reakcije u BL matrici, već samo kinetičke parametre dinamike. Na osnovu temperaturske zavisnosti kinetičkih analoga konstanti brzina (oscilatornog perioda i dužine oscilograma), primenom Arrhenius-ove jednačine, dobijene su prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda Bray-Liebhafsky reakciji u toku oscilatornog procesa za BL matricu, kao i BL matricu u prisustvu Co-PVPDVB i PVPDVB.

U poglavlju **Zaključak** sumirani su svi zaključci dobijeni na osnovu eksperimentalnih rezultata prikazanih u doktorskoj disertaciji. Posebno treba podvući deo zaključka u kome se kaže: "Rezultati istraživanja su potvrdili još jednom da je BL reakcija pogodna matrica za karakterizaciju polimera. Na svim ispitivanim temperaturama primećeno je da Co-PVPDVB skraćuje dužinu oscilograma, produžava indukcionu period i smanjuje broj oscilacija. Ovaj generalni trend promene n , τ_{end} i τ_1 u skladu je sa činjenicom da je Co-PVPDVB bio katalizator za reakciju oksidacije cikloheksana, a što se u analiziranom sistemu ispoljava time što je ukupni proces u izvesnoj meri ubrzan, a redukcionu korak, koji dominira u predoscilatornom periodu, u izvesnoj meri usporen. Pokazano je i da se deo kobaltnih jona vezanih za Co-PVPDVB izdvaja u kiselj vodenoj sredini BL reakcije, kao i da je, u prisustvu kobalta na polimernom nosaču kinetika BL reakcije delimično određena Co-PVPDVB, a u većoj meri i makromolekularnim kopolimernim nosačem PVPDVB. "

C. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

Pošto je Bray-Liebhafsky reakcija, po nizu eksperimentalno primećenih fenomena, jedan od dinamički najbogatijih hemijskih sistema, kao i zbog ekstremne osetljivosti na spoljne uticaje (perturbacije), pokazala se kao pogodna matrica za karakterizaciju polimera kako u uslovima zatvorenog, tako i u uslovima otvorenog reaktora.

U zatvorenom reaktoru je ispitivan uticaj polimera sa feri jonima u sulfatnoj formi (apFe), kao i polimernog nosača, poli-4-vinilpiridina kopolimerizovanog sa divinilbenzenom (PVPDVB), u osnovnoj - baznoj formi (bp), kao i u prethodno pripremljenoj funkcionalisanoj kiselj formi (ap), koja se takođe formira i u Bray-Liebhafsky reakcionom sistemu *in situ* [Ž. Čupić, *Uticaj polimernog katalizatora na oscilatorni tok reakcije Bray-Liebhafsky*, Magistarska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1993.]. Utvrđeno je da u prisustvu svih polimernih formi dolazi do pomeranja oscilatornog domena u druge regione stehiometrijskih koncentracija sumporne kiseline, kao i do smanjenja broja oscilacija [Ž. Čupić, S. Anić, A. Terlecki-Baričević, Lj. Kolar-Anić, *Bray-Liebhafsky Reaction. The influence of some polymers based on poly (4-vinylpyridine)*, React. Kin. Catal. Lett., 1995, **54**, 43-49.; A. Terlecki-Baričević, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, S. Mitrovski, S. Ivanović, *Polyvinilpyridine supported iron(III)catalyst in hydrogen peroxide decomposition*, J. Serb. Chem. Soc., 1995, **60**, 969-979.]. Detaljna analiza kinetičkih parametara (broja oscilacija, predoscilatornog perioda, oscilatornog perioda, frekvencije oscilacija) Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije u zatvorenom reaktoru je korišćena za uporednu analizu sintetičkog polimera PVPDVB, aktiviranog nanetim feri jonima (apFe) sa prirodnim enzimom (peroksidaza izolovana iz korena rena) ekvivalentne katalitičke aktivnosti [N. Pejić, *Oscilatorna reakcija kao matrica za utvrđivanje funkcionalne analogije sintetizovanog katalizatora na polimernom nosaču sa peroksidazom*, Magistarski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2000.; N. Pejić, Ž. Čupić, S. Anić, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, *The oscillatory Bray-Liebhafsky reaction as a matrix for analyzing enzyme and polymeric catalysts for hydrogen peroxide*, Sci. Sintering, **33**, 107-115, 2001.; Lj. Kolar-Anić, S. Anić, Ž. Čupić, *Characterization of the catalysts by means of an oscillatory reaction in A. M. Spasić, J. P. Hsu (Eds.), CRC, Finely*

dispersed particles, Micro-, nano- and atto- engineering, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 191-216, 2006.].

U otvorenom reaktoru je ispitivan uticaj polimernog nosača PVPDVB na Bray-Liebhafsky oscilatornu reakciju [M. Milošević, N. Pejić, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *Examinations of cross-linked polyvinylpyridine in open reactor*, Mater. Sci. Forum, 2005, **494**, 369-374.]. Reaktivnost polimera je okarakterisana poređenjem dinamike oscilatorne reakcije sa i bez prisustva polimera kao perturbatora.

U ovoj doktorskoj disertaciji je po prvi put ispitivan uticaj jona kobalta vezanog koordinaciono za piridinske prstenove polimernog nosača (PVPDVB) na oscilatornu reakciju Bray-Liebhafsky u uslovima zatvorenog reaktora [S. Anić, J. Maksimović, D. Lončarević, N. Pejić, Ž. D. Čupić, *Activity of polymer supported cobalt catalyst in the Bray-Liebhafsky oscillator*, Russian Journal of Physical Chemistry A, 83, 1468-1472, 2009.; J. P. Maksimović, Ž. D. Čupić, D. Lončarević, N. Pejić, D. Vasiljević-Radović, S. Anić, *Kinetics of the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction perturbed by polymer supported cobalt catalyst*, Science of sintering, 43, 55-62, 2011.].

D. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Rezultati doktorske disertacije kandidata Jelene Maksimović publikovani su u vidu 1 rada u međunarodnom časopisu (M22), 1 rada u međunarodnom časopisu (M23), 2 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u celini (M33) i 3 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34).

Radovi u naučnim časopisima međunarodnog značaja (M22=5):

1. J. P. Maksimović, Ž. D. Čupić, D. Lončarević, N. Pejić, D. Vasiljević-Radović, S. Anić, *Kinetics of the Bray-Liebhafsky Oscillatory reaction perturbed by polymer supported catalyst*, Science of Sintering, 43, 55-62, 2011.

Radovi u naučnim časopisima međunarodnog značaja (M23=3):

1. S. Anić, J. Maksimović, D. Lončarević, N. Pejić, Ž. Čupić, *Activity of polymer supported cobalt catalyst in the Bray-Liebhafsky oscillator*, Russian Journal of Physical Chemistry A, 83(9), 1-5, 2009.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini (M33=1):

1. J. P. Maksimović, Ž. D. Čupić, D. Lončarević, N. Pejić, S. Anić, *Evolution of the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction in the presence of polymer supported cobalt catalyst*, in Physical Chemistry 2010, S. Anić, Ž. Čupić (ed.), SPCS, Belgrade, 224-226, 2010.

2. J. Maksimović, Ž. D. Čupić, D. Lončarević, *Bray-Liebhaufsky reaction. The influence of polymer supported cobalt catalyst*, in Physical Chemistry 2008, A. Antić-Jovanović (ed.), SPCS, Belgrade, 247-249, 2008.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34=0,5):

1. K. Stevanović, B. Stanković, J. Maksimović, M. Pagnacco, *Determination of experimental conditions for examination of cobalt catalyst supported by polymer in Bray-Liebhaufsky oscillatory reaction performed in open reactor*, 15th Young Researchers Conference - Materials Science and Engineering, Belgrade 2016, Book of Abstracts, 20, 2016.
2. A. Stanojević, J. Maksimović, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, *The influence of poly-4-vinylpyridine-co-divinylbenzene-Co²⁺ catalyst on the reaction pathways on the Bray-Liebhaufsky reaction*, 12th Young Researchers Conference - Materials Science and Engineering, Belgrade 2013, Book of Abstracts, 14, 2013.
3. J. Cvijović, D. Lončarević, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, N. Pejić, S. Anić, *Characterization of the structure and activity of the polymer supported cobalt catalyst*, in Čačak, FITEM'07, 2007.

Zaključak komisije

Na osnovu izloženog komisija zaključuje da rezultati kandidata master fizikohemičara Jelene Maksimović prikazani u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos oblasti fizičke hemije, posebno njenoj užoj oblasti dinamici nelinearnih oscilatornih procesa. Deo rezultata doktorske disertacije kandidata publikovan je u vidu jednog rada štampanog u međunarodnom časopisu (M22) i jednog rada štampanog u međunarodnom časopisu (M23), kao i u vidu 2 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u celini (M33) i 3 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu (M34). Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju master fizikohemičara Jelene Maksimović pod naslovom: „**Uticaj kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena na oscilatornu evoluciju reakcije Brej-Liebhafski**” i predlaže Nastavno-naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, da je prihvati i odobri njenu javnu odbranu, čime bi bili ispunjeni svi uslovi da kandidat stekne zvanje doktor fizičkohemijjskih nauka.

U Beogradu, 11. 07. 2017. godine

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Ljiljana Kolar-Anić, profesor emeritus
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Nataša Pejić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Farmaceutski fakultet

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Borivoj Adnađević, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Željko Čupić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju