

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

На редовној седници Наставно - научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду одржаној 10. 09. 2015. године одређени смо за чланове комисије за преглед и оцену докторске дисертације Бојане Лабан, пријављене под насловом: „**J – агрегација боје 3,3'-дисулфопропил-5,5'-дихлортиацијанина на колоидним честицама сребра различитих својстава**“. Након детаљног прегледања поднете дисертације, подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Бојане Лабан под наведеним насловом написана је на 177 страна формата А4. Садржи 101 слику (од тога 10 у прилогу) и 20 табела. Рад обухвата следећа поглавља: 1. Увод (3 стране), 2. Теоријски део (40 страна), 3. Циљ рада (2 стране), 4. Материјали и методе (7 страна), 5. Резултати (89 страна), 6. Дискусија (3 стране), 7. Закључак (2 стране), 8. Литература (22 стране, 258 цитата) и Прилог (8 страна). Поред наведеног теза садржи извод на српском и енглеском језику (3 стране и 2 стране), садржај, захвалницу и биографију кандидата.

У **Уводу** је дат краћи осврт на област истраживања и актуелност теме у научној литератури.

У **Теоријском делу** кандидат наводи опште појмове о колоидним честицама, посебан осврт дат је на физичке особине наночестица метала. Кандидат је дао осврт и на хемијску структуру цијанинских боја као и различите видиве агрегације молекула датих боја. Поред тога дат је осврт и на кинетику и механизам J-агрегације цијанинске боје.

Циљ рада ове докторске дисертације формулисан је у оквиру истоименог поглавља.

Материјали и методе садрже детаљан опис експерименталних процедура и узорака коришћених у оквиру ове докторске дисертације.

У поглављу **Резултати** кандидат износи главне резултате својих истраживања. Наведени су резултати карактеризације синтетисаних колоидних дисперзија сребра без и у присуству тиацијанинске боје применом различитих наноспектроскопских и структурних метода. Затим су наведени резултати испитивања брзине J-агрегације тиацијанинске боје на површини наночестица сребра као и J-агрегације у раствору. Резултати испитивања гашења интензитета флуоресценције боје као и механизма J-агрегације боје на површини наночестица сребра дати су у посебном поглављу. На основу резултата добијених применом спектрофотометрије и флуоресцентне спектроскопије расветљен је механизам J-агрегације на површини наночестица. Представљени су и резултати појачања Раманског сигнала тиацијанинске боје у присуству синтетисаних наночестица сребра, као и резултати теоријског прорачуна афинитета везивања појединих атома из структуре боје на наночестицу.

Поглавље **Дискусија** коментарише и тумачи добијене резултате у контексту постојеће научне литературе која се бави сличном проблематиком.

У **Закључаку** су сумирани резултати.

У **Литератури** су наведени цитирани радови из области истраживања.

Прилог садржи додатне експерименталне податке добијене у оквиру истраживања описаних у поглављу **Резултати**.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

У овом раду испитана је J-агрегација тиацијанинске боје (3,3'-дисулфопропил-5,5'-дихлортиацијанина) на површини наночестица сребра различитих сојстава. Синтетисане су и окарактерисане наночестице сребра сферног и штапићастиг облика, димензија 6, 10 и 40 nm. Ове наночестице покривене су боратним, цитратним и цетил-триметил-амонијум-бромидним јонима, који се јављају на њиховој површини у зависности од метода примењених за њихову синтезу. Представљени су резултати испитивања J-агрегације боје на њиховој површини применом више експерименталних метода.

Први део рада обухвата карактеризацију колоидних дисперзија сребра, без и у присуству тиацијанинске боје, трансмисионом електронском микроскопијом, UV-Vis спектроскопијом, флуоресцентном и раманском спектроскопијом, микроскопијом атомских сила, методом динамичког расејања светлости, као и мерењем зета потенцијала. Добијени резултати показали су да се молекули боје адсорбују на површини наночестица након чега следи њихово прегруписавање које резултује образовањем J-агрегата. Методама TEM, AFM и DLS и мерењем зета потенцијала окарактерисане су величине честица у присуству и одсуству боје, као и промена површинског наелектрисања наночестице настала услед

адсорпције боје на површини наночестице. Применом спектрофотометрије, Раманске и флуоресцентне спектроскопије потврђена је интеракција између молекула боје и површине наночестица сребра, која се манифестује интензивном променом спектроскопских особина композита наночестица/боја. Утврђено је да је J-агрегација молекула боје на површини наночестица сребра праћена појавом уске апсорпционе траке са максимумом на 481 nm који је карактеристичан за J-агрегате формиране на површини наночестица метала. Интензитет овог максимума зависи од односа концентрације боје и наночестице, као и од присуства моновалентних катјона. Применом спектрофотометријске и флуоресцентне методе одређени су параметри реакције као што су константа стабилности образованог композита, и број молекула боје на површини једне наночестице. Важну промену спектралних особина боје у присуству наночестица представља концентрационо зависно гашење интензивне флуоресценције, која се манифестује емисијом на 490 nm.

Посебно су представљени резултати мерења брзине образовања J-агрегата на површини наночестице. Анализом експериментаних података објашњен је механизам везивања молекула тиацијанинске боје на површини наночестица сребра, за који је утврђено да се одвија у два корака. Први корак реакције је адсорпција боје на површини наночестица, док је други корак њихово прегруписавање, које се манифестује образовањем слоја J-агрегата на површини наночестице. Детаљније објашњење везивања молекула боје на површини наночестица сребра дато је применом теорије функционала густине, која је показала да је енергетски најповољнија оријентација боје добијена у случају везивања боје преко кисеоника из SO_3^- групе.

На крају су представљени резултати примене синтетисаних наночестица сребра за појачање Раманског сигнала тиацијанинске боје.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Резултати многих студија показали су да наночестице метала, као и једновалентни и двовалентни катјони, имају значајан утицај на J-агрегацију цијанинских боја. Истраживањима других аутора J-агрегати формиран на површини наночестица метала су окарактерисани појавом нове апсорпционе траке у апсорпционом спектру, чији положај зависи од структуре цијанинске боје, као и врсте материјала и облика наночестице. Нађено је да је у присуству наночестица злата апсорпциона трака J-агрегата окарактерисана појавом минимума, док је у присуству наночестица сребра апсорпциона трака окарактерисана појавом максимума у апсорпционом спектру. С обзиром на то да се мали број публикација бави испитивањима механизма J-агрегације на површини наночестица метала, у нашем раду посветили смо посебну пажњу испитивањима промена које зависе од односа концентрација наночестица - боја и брзини J-агрегације на површини наночестица сребра различитих облика. Резултати испитивања J-агрегације тиацијанинске боје (3,3'-дисулфопропил-5,5'-

дихлортиацијанина, ТС) показали су да J-агрегација значајно зависи од различитих облика наночестица сребра, њихове величине и површинске покривености. Постоји значајна разлика у односу на J-агрегацију тиацијанинске боје у раствору услед присуства јона метала. Разјашњавање механизма интеракције молекула цијанинских боје са површином наночестице метала може дати бољи увид за примену новонасталих хибридних структура у различитим областима (електроници, хемији, биологији, медицини, фармацеутској индустрији, фотоници, оптичким уређајима, код сензорних уређаја, система за конвертовање светлости).

Претходна испитивања кинетике J-агрегације цијанинских боја у присуства јона метала, показала су да кинетичка крива има сигмоидни облик, указујући на иницијални период „одлагања“ почетка реакције. Резултати кинетичких мерења добијени у овом раду доста добро се слажу са литературним подацима. Испитивањем кинетике J-агрегације тиацијанинске боје у присуству синтетисаних наночестица сребра, добијене кинетичке криве су благо сигмоидног облика.

У претходним истраживањима нађено је да наночестице сребра могу појачати или смањити интензитет флуорофоре. Флуоресценција молекула флуорофоре који су дошли у контакт са површином наночестице метала, може бити угашена услед транспорта енергије/електрона са молекула на наночестицу. Мерењем флуоресценције боје која је испитивана у овом раду, нађено је да присуство наночестица сребра гаси интензитет флуоресценције тиацијанинске боје и да је ефекат гашења већи при већим концентрацијама наночестица.

У претходним истраживањима испитивања механизма везивања молекула тиацијанинске боје на површини макромолекула, примењени су различити модели за испитивање биохемијских реакција. У нашем случају интеракције наночестица/боја, применили смо сличан модел, где смо наночестицу посматрали као макромолекул а боју као лиганд. За добијање детаљнијег увида о томе како се молекула тиацијанинске боје везује за површину наночестице сребра, применили смо и теорију функционала густине. Познато је да наночестице метала могу појачати рамански сигнал молекула. Тако су синтетисане наночестице сребра испитане за појачање Раманског сигнала испитиване тиацијанинске боје.

Г. Објављени радови и саопштења који чине део дисертације

Кандидат је до сада објавио следеће научне радове:

Радови у врхунским међународним часописима (M21)

1. Bojana Laban, Vesna Vodnik, Miroslav Dramićanin, Mirjana Novaković, Nataša Bibić, Sofija P. Sovilj and Vesna M. Vasić, Mechanism and Kinetics of J-Aggregation of Thiocyanine Dye in the Presence of Silver Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 23393-23401.

2. B. Laban, I. Zeković, D. Vasić-Anićijević, M. Marković, V. Vodnik, M. Luce, A. Cricenti, M. Dramićanin, V. Vasić, Mechanism of 3,3'-Disulfopropyl-5,5'-Dichloro Thiocyanine Anion Interaction With Citrate-Capped Silver Nanoparticles: Adsorption and J-aggregation, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 18066-18074.

Рад у међународном часопису (M23)

1. Bojana B. Laban, Vesna Vodnik, Ana Vujačić, Sofija P. Sovilj, Anja B. Jokić, Vesna Vasić, Spectroscopic and Fluorescence Properties of Silver-Dye Composite Nanoparticles, *Russ. J. Phys. Chem. A* 87 (2013) 2219-2224.

Рад у међународном часопису (некатегорисан)

1. Bojana B. Laban, Vesna Vodnik, Vesna Vasić, Spectrophotometric observations of thiocyanine dye J-aggregation on citrate capped silver nanoparticles, *Nanospectroscopy*, 1 (2015) 54-60.

Саопштења са међународног скупа штампана у изводу (M34)

1. B. Laban, V. Vodnik, A. Vujačić, A. Jokić, S. P. Sovilj, V. Vasić, Absorption spectra and Kinetics of J-aggregation of Thiocyanine Dye in Aqueous Solution, AACD, Izmir, Turska, 2012.

2. B. B. Laban, V. Vodnik, A. Vujačić, S. P. Sovilj, M. Dramićanin, A. B. Jokić, V. Vasić, Spectrofotometric and fluorescence study of J-aggregation of thiocyanine dye in the presence of Ag nanoparticles, Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 2012.

3. Bojana B. Laban, Vesna Vodnik, Ana Vujačić, Sofija P. Sovilj, Anja Jokić, Vesna M. Vasić, Gradjenje J-agregata u zavisnosti od koncentracija TC boje i Ag nanocestica, ICOSECS8, Beograd, Srbija, 2013.

4. B. Laban, V. Vodnik, A. Jokić, S. Sovilj and V. Vasić, Mechanism of J-aggregation of thiocyanine dye in the presence of silver nanoparticles, 1st Optical Nanospectroscopy Conference

(the first annual conference of COST Action MP1302), March 23-28, 2014, Tübingen, Germany, Conference book, p.74.

5. B. Laban, V. Vodnik, V. Vasić, M. Dramićanin, J-aggregation of thiocyanine dye in solution and on surface of silver nanoparticles, 2nd Optical Nanospectroscopy Conference (the second annual conference of COST Action MP1302), March 18-20, 2015, Dublin, Ireland, Conference book, p.37-38

6. B. Laban, D.Vasić, M.Marković, M.Luce, V.Vodnik, A. Cricent, V.Vasić, DLS, AFM and DFT studies of thiocyanine dye J-aggregation on the surface of citrate capped AgNPs, 3th Optical Nanospectroscopy Conference (the third annual conference of COST Action MP1302), March 22-25, 2016, Rome, Italy, Conference book, p.125-126

Саопштења са домаћег скупа штампана у изводу (M64)

1. Bojana B. Laban, Vesna Vodnik, Ana Vujačić, Anja B. Jokić, Sofija P. Sovilj, Vesna V. Vasić, Apsorpcioni spektri i kinetika građenja J-agregata koloidnih čestica srebra sa tiocijano bojom u vodenoj sredini, 49.savetovanje Srpskog hemijskog drustva, Kragujevac, Srbija, 2011.

Д. Закључак

На основу свега изложеног Комисија је након детаљног прегледа докторске тезе кандидата Бојане Лабан под насловом „*J – агрегација боје 3,3'-дисулфопропил-5,5'-дихлортиацијанина на колоидним честицама srebra различитих својстава*“ закључила да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају значајан научни допринос у хемији и у складу су са савременим трендовима. Кандидат је успешно одговорио на све постављене задатке који су се односили на испитивање J-агрегације тиацијанинске боје на површини наночестица srebra. Резултати истраживања, проистекли из ове докторске дисертације, објављени су у два рада штампана у врхунским међународним часописима категорије M21, у једном раду штампаном у међународном часопису категорије M23, у једном раду објављеном у некатегорисаном часопису, и у форми саопштења на шест међународна и једном скупу националног значаја.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду, да поднету докторску дисертацију кандидата Бојане Лабан прихвати и одобри одбрану докторске дисертације под наведеним насловом.

Београд, 22.12.2016. године

Комисија

др Сања Гргурић-Шипка,

редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду, ментор

др Весна Васић,

научни саветник, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду, ментор

др Тибор Сабо,

радовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду

др Ања Јокић,

редовни професор Природно-математичког факултета Универзитета у Приштини са седиштем у Косовској Митровици

др Весна Водник,

научни саветник, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду

др Софија Совиљ,

редовни професор (у пензији) Хемијског факултета Универзитета у Београду