

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

Na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, održanoj 11.09.2014. godine, određeni smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Jelene Marković, dipl. inž. tehnologije, istraživača saradnika na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, pod nazivom:

**„Proučavanje strukture i svojstava tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom“.**

Posle pregleda doktorske disertacije Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću sledeći

**IZVEŠTAJ**

**A. PRIKAZ SADRŽAJA DISERTACIJE**

Doktorska disertacija Jelene Marković pod navedenim naslovom napisana je na 130 strana A4 formata (prored 1,5), sadrži 67 slika, 6 šema i 10 tabela. Tekst disertacije obuhvata sledeća poglavlja: Uvod (2 strane), Teorijski deo (42 strane), Eksperimentalni deo (20 strana), Rezultati i diskusija (41 strana), Zaključak (4 strane) i Literatura (190 literaturnih navoda, 21 strana). Pored navedenog, disertacija sadrži Izvod na srpskom i engleskom jeziku (po 2 strane), Spisak skraćenica i simbola, Spisak slika, Spisak šema, Spisak tabela, Sadržaj i Biografiju kandidata.

U Uvodu je dat kratak osvrt na oblast istraživanja i temu rada, kao i osnovni cilj ove doktorske disertacije koji obuhvata sintezu tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom i utvrđivanje odnosa njihove strukture i mezomorfni svojstava. Istaknut je značaj ispitivanja uticaja različitih strukturnih elemenata na formiranje i vrstu mezofaze, da bi se mogle predvideti mezofaze sa željenim svojstvima.

Teorijski deo je podeljen u 8 tematskih celina: Tečno-kristalno stanje materije; Otkriće tečnih kristala; Klasifikacija tečnih kristala; Klasifikacija mezofaza kod tečnih kristala oblika

štapíća; Klasifikacija mezofaza kod tečnih kristala oblika banane; Veza između hemijske strukture i svojstava kod mezogena oblika banane; Tečni kristali sa piridinskim prstenom; Primena tečnih kristala. U prvoj tematskoj celini istaknuta su glavna svojstva tečno-kristalnog stanja, dok je u drugoj dat osvrt na otkriće tečnih kristala i istorijski pregled istraživanja u ovoj oblasti. U naredne tri celine prikazana je klasifikacija tečnih kristala, kao i klasifikacija mezofaza koje se javljaju kod molekula oblika štapíća i oblika banane. U šestoj tematskoj celini dat je pregled literature sa posebnim osvrtom na uticaj pojedinačnih strukturnih elemenata molekula oblika banane na nastanak i tip mezofaze. U sedmoj celini analizirani su do sada sintetisani tečni kristali koji u svojoj strukturi sadrže piridinski prsten. Na kraju ovog poglavlja ukratko su navedene i oblasti primene tečnih kristala.

Eksperimentalni deo obuhvata prikaz sinteza tri izabrane serije tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom, zatim prikaz sinteza derivata 2,6-distirilpiridina (prekursora korišćenih za sintezu treće serije tečnih kristala), kao i njihovu potpunu strukturnu karakterizaciju (temperature topljenja, podatke dobijene FTIR,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijom). Takođe, u eksperimentalnom delu su navedene dodatne metode karakterizacije: diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), polarizaciona optička mikroskopija (POM), metoda rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima (SAXS), elektro-optička merenja, UV-Vis spektroskopija, fluorimetrija i kvantno-hemijski proračuni.

U poglavlju Rezultati i diskusija prikazani su rezultati grupisani u četiri celine u skladu sa ispitivanjima koja su vršena: Mezomorfna svojstva proučavanih tečnih kristala; Analiza rezultata dobijenih SAXS metodom i elektro-optičkim merenjima; Analiza rezultata dobijenih kvantno-hemijskim proračunima; Proučavanje prekursora korišćenih za sintezu **III** serije tečnih kristala oblika banana. U okviru prve celine prikazani su rezultati ispitivanja tečno-kristalnih svojstava sintetisanih jedinjenja primenom DSC i POM eksperimentalnih tehnika. Na osnovu tekstura dobijenih POM tehnikom utvrđeno je da pojedina jedinjenja formiraju „banana“ mezofaze koje su identifikovane kao B1 i B7, dok su pomoću DSC metode određene temperature i entalpije faznih prelaza. U drugoj celini ova jedinjenja su dodatno ispitana SAXS metodom i elektro-optičkim merenjima, čime su nedvosmisleno potvrđeni navedeni tipovi mezofaza. U trećoj celini prikazani su rezultati optimizacije geometrije sintetisanih tečnih kristala oblika banane dobijeni kvantno-hemijskim proračunima pomoću DFT metode. Takođe su prikazane i analizirane

strukture najstabilnijih konformera, kao i njihova polarnost. U poslednjoj celini u okviru Rezultata i diskusije obuhvaćeni su i rezultati fizičko-hemijskih ispitivanja i kvantno-hemijskih proračuna derivata 2,6-distirilpiridina (prekursora korišćenih za sintezu treće serije tečnih kristala oblika banane). Navedena ispitivanja obuhvataju uticaj rastvarača na apsorpcione i emisione spektre derivata 2,6-distirilpiridina, ispitivanje solvatochromizma metodom linearne korelacije energije solvatacije, konformacionu analizu, optimizaciju geometrije i analizu molekulskih orbitala, kao i analizu emisionih spektara MCR metodom.

Zaključak sadrži sumirane zaključne komentare rezultata dobijenih u ovoj disertaciji uz naglašavanje njenog naučnog doprinosa.

Na kraju disertacije navedena je Literatura, koja sadrži sve reference citirane u radu.

Prilog uz disertaciju sadrži biografiju kandidata, izjavu o autorstvu, izjavu o istoventosti štampane i elektronske verzije rada i izjavu o korišćenju.

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

U cilju proučavanja odnosa strukture i svojstava tečnih kristala, u okviru ove disertacije sintetisane su tri serije molekula oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom. Serije se međusobno razlikuju prema vezujućim grupama koje povezuju centralni, srednji i spoljašnji prsten, pri čemu je u svakoj seriji varirana dužina terminalnih lanaca.

Prva serija jedinjenja sa amidnim i azometinskim grupama, usled jakih inter- i intramolekulskih vodoničnih veza, ima izuzetno visoke temperature topljenja ( $>300$  °C), pa mezomorfna svojstva nisu mogla biti ispitana. U cilju snižavanja temperatura faznih prelaza, kod druge serije jedinjenja umesto amidnih korišćene su manje polarne estarske grupe za povezivanje centralnog prstena sa središnjim, i kao rezultat su dobijena jedinjenja koja formiraju mezofaze nalik B2 i B7 mezofazama. Daljim smanjivanjem polarnosti vezujućih grupa između piridina i središnjih prstenova, tj. uvođenjem olefinskih grupa, dobijena je treća serija jedinjenja sa još nižim temperaturama faznih prelaza koja formiraju B1 i B7 mezofaze.

Struktura svih jedinjenja je potvrđena FTIR,  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopijom, dok su temperature i entalpije faznih prelaza sintetisanih mezogena određene diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC). Ostala fizička svojstva su ispitana pomoću polarizacione

optičke mikroskopije (POM), elektro-optičkih merenja i SAXS metodom rasipanja rendgenskih zraka na malim uglovima. Optimizacija geometrije sintetisanih tečnih kristala oblika banane, određivanje najstabilnijih konformera kao i njihova polarnost, vršeni su kvantno-hemijskim proračunima pomoću DFT metode.

U drugom delu ove disertacije prikazani su rezultati ispitivanja prekursora korišćenih za sintezu treće serije tečnih kristala oblika banane (derivati 2,6-distirilpiridina). Serija od sedam simetričnih derivata 2,6-distirilpiridina je detaljno ispitana zbog svojih fizičkih i hemijskih svojstava (fluorescentnost, fotoelektrična i fotohemijska aktivnost i dr.) i široke potencijalne primene. S obzirom da fizičko-hemijske osobine derivata 2,6-distirilpiridina zavise od dinamičke ravnoteže između različitih konformacionih izomera, koji se javljaju usled odsustva slobodne rotacije arilvinil- grupa oko kvazi-jednostruke veze sa piridinskim prstenom, pomoću NAMFIS analize 1D i 2D NMR spektara određena su tri najstabilnija konformera i na osnovu toga izvršena dekonvolucija UV-Vis spektra.

U nastavku istraživanja proučavan je uticaj solvatacije na apsorpcione i emisione spektre ispitivanih jedinjenja, a dobijeni rezultati su analizirani primenom *Kamlet-Taft*-ove i *Catalán*-ove solvatochromne jednačine. Rezultati dobijeni metodom linearne korelacije energije solvatacije (LSER) su zatim dodatno analizirani sa stanovišta elektrostatičkog potencijala ispitivanih molekula u osnovnom i pobuđenom stanju. Uvođenje supstituenata na spoljašnjim fenilnim prstenovima, ili *N*-metilovanje centralnog piridinskog prstena, značajno utiče i na raspodelu elektronske gustine ispitivanih molekula i na geometrije i energije HOMO i LUMO orbitala. Izvršena je dekonvolucija emisionih spektara odabranih jedinjenja metodom multivarijacione rezolucije krivih (MCR) sa ciljem da se ispita efekat esterifikacije hidroksilne grupe na položaj emisionih maksimuma i složenost samog spektra.

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

Od otkrića tečnih kristala krajem 19. veka, pa sve do kraja 20. najviše su ispitivani tečni kristali oblika štapića. Tečni kristali oblika banane poslednje dve decenije predstavljaju jedno sasvim novo polje u oblasti tečnih kristala, pre svega zbog specifičnog pakovanja molekula i obrazovanja novih tipova mezofaza. Dosadašnjim ispitivanjem tečnih kristala oblika banane definisano je osam novih vrsta mezofaza, označenih hronološki od B1 do B8. Prednost

navedenih mezofaza je što i mala promena spoljašnjeg električnog ili magnetnog polja utiče na promenu orijentacije molekula, a time i na promenu njihovih optičkih svojstava.

Predmet istraživanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvata sintezu i karakterisanje novih tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom, kao i proučavanje uticaja strukture na njihova mezomorfna svojstva.

Dosadašnja ispitivanja su pokazala da obrazovanje i vrsta mezofaze kod tečnih kristala oblika banane u prvom redu zavise od sledećih strukturnih elemenata: centralnog prstena, grupa koje povezuju centralni, srednji i spoljašnji prsten, kao i dužine terminalnih lanaca. S obzirom da se radi o jako složenim molekulima, odnos strukture i svojstava tečnih kristala oblika banane intenzivno se proučava sa ciljem da se odrede strukturni elementi koji dovode do formiranja mezofaza sa željenim svojstvima. Zbog toga su kvantno-hemijski proračuni neophodni da bi se utvrdilo na koji način strukturne modifikacije mezogena oblika banane dovode do promena u njihovoj konformaciji i polarnosti. U literaturi se najčešće primenjuje DFT model ograničen na sisteme sa tri prstena ili na sisteme sa pet prstenova kod kojih se dugački terminalni alkil-lanci aproksimiraju metil-grupom.

Ostvareni rezultati u ovoj doktorskoj disertaciji u saglasnosti su sa zaključcima navedenim u literaturi, da smanjenjem polarnosti vezujućih grupa i povećanjem dužine terminalnih lanaca dolazi do povećanja stabilnosti mezofaza, snižavanja temperatura faznih prelaza i proširivanja temperaturnog intervala u kome se javljaju mezofaze. Rezultati proistekli iz ovog rada će doprineti proširenju fundamentalnih znanja iz oblasti sinteze i strukture tečnih kristala oblika banane, kao i boljem razumevanju odnosa njihove strukture i svojstava.

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

Iz disertacije su do sada proistekla dva rada publikovana u međunarodnim časopisima (kategorije M21 i M22), kao i dva rada saopštena na skupovima međunarodnog značaja i jedan rad saopšten na skupu nacionalnog značaja.

**Rad publikovan u vrhunskom časopisu međunarodnog značaja (M21):**

1. **J. M. Marković**, N. P. Trišović, T. Tóth-Katona, M. K. Milčić, A. D. Marinković, C. Zhang, A. J. Jákli, K. Fodor-Csorba, „A structure–property relationship study of bent-core mesogens with pyridine as the central unit”, *New J. Chem.*, 38 (2014) 1751–1760, ISSN: 1144-0546 (IF=3,159)

**Rad publikovan u istaknutom časopisu međunarodnog značaja (M22):**

1. **J. M. Marković**, N. P. Trišović, D. Mutavdžić, K. Radotić, I. O. Juranić, B. J. Drakulić, A. D. Marinković, „Solvatochromism of symmetrical 2,6-distyrylpyridines. An experimental and theoretical study”, *Spectrochim. Acta A*, 135 (2015) 435–446, ISSN: 1386-1425 (IF=2,129)

**Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34):**

1. **J. Marković**, N. Trišović, A. Marinković, T. Tóth-Katona, A. Jákli, K. Fodor-Csorba, „Liquid crystalline behavior of new pyridine based bent-core mesogens: a structure–property relationship study“, 8th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, Belgrade, Serbia, June 27th-29th, 2013. Book of Abstracts p.132. ISBN 978-86-7132-053-5

2. **J. M. Marković**, N. P. Trišović, T. Tóth-Katona, M. K. Milčić, A. D. Marinković, C. Zhang, A. J. Jákli, K. Fodor-Csorba, „On the mesomorphic properties of bent-shaped molecules with pyridine as the central ring“, XXI Czech-Polish seminar: Structural and ferroelectric phase transitions, Sezimovo Ústí, Czech Republic, May 19-23, 2014. p.50

**Rad saopšten na skupu nacionalnog značaja štampan u izvodu (M64):**

1. **J. Marković**, N. Trišović, J. Mirković, A. Marinković, “Proučavanje solvatohromnog ponašanja 2,6-bis[(*E*)-2-(3-etoksi-4-hidroksifenil)etenil]piridina”, Prva Konferencija mladih hemičara Srbije, Beograd, Srbija, 19. i 20. oktobar 2012. Program i Kratki izvodi radova p.55. ISBN 978-86-7132-050-4

## E. ZAKLJUČAK KOMISIJE

Doktorska disertacija kandidata Jelene Marković predstavlja značajan i originalni naučni doprinos proučavanju odnosa strukture i svojstava tečnih kristala oblika banane. U okviru disertacije sintetisane su i detaljno ispitane tri serije molekula oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom. Proučavan je uticaj vezujućih grupa različite fleksibilnosti i polarnosti, koje povezuju centralni, srednji i spoljašnji prsten, na formiranje i vrstu mezofaze. Takođe, ispitan je i uticaj dužine terminalnih lanaca na konformacije molekula i njihovo pakovanje, pa samim tim i na vrstu mezofaze. Ostvareni rezultati doprinose proširenju fundamentalnih znanja iz oblasti sinteze i strukture tečnih kristala oblika banane, kao i boljem razumevanju odnosa njihove strukture i svojstava. Takođe je sintetisana i serija od sedam simetričnih derivata 2,6-distirilpiridina, prekursora korišćenih za sintezu treće serije tečnih kristala oblika banane, čija su fizičko-hemijska svojstva detaljno ispitana, a dobijeni rezultati predstavljaju značajan doprinos u oblasti proučavanja stiril boja sa širokom potencijalnom primenom.

Rezultati istraživanja prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji do sada su publikovani u dva međunarodna časopisa (kategorije M21 i M22) i saopšteni na dva skupa međunarodnog značaja i jednom skupu nacionalnog značaja.

Na osnovu svega navedenog, Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu da prihvati doktorsku disertaciju kandidata Jelene Marković, dipl. inž. tehnologije pod nazivom „**Proučavanje strukture i svojstava tečnih kristala oblika banane sa piridinom kao centralnim prstenom**“, i odobri njenu odbranu pred komisijom u istom sastavu.

Beograd, 22.09.2014.

Članovi komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije:

---

Dr Aleksandar Marinković, docent  
Tehnološko-metalurškog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu

---

Dr Miloš Milčić, van. prof.  
Hemijskog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu

---

Dr Gordana Ušćumlić, red. prof.  
Tehnološko-metalurškog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu

---

Dr Nemanja Trišović, naučni saradnik  
Tehnološko-metalurškog fakulteta,  
Univerziteta u Beogradu