

Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet
Nastavno-naučno veće

Predmet: Izveštaj Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije mr Helene Majstorović, istraživača saradnika PSS Institut Tamiš Pančevo

Na redovnoj sednici Nastavno-naučnog veća Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, održanoj 12. maja 2016. godine, određeni smo za članove Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije mr Helene Majstorović, prijavljene pod naslovom:

„Cijano-modifikovani silika-gel kao sorbent u planarnoj hromatografiji“

Pošto smo podnetu disertaciju pregledali, podnosimo sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija mr Helene Majstorović pod navedenim naslovom napisana je na 137 strana A4 formata (prored 1,5), sadrži 40 slika, 36 tabela (od toga 8 u Prilogu). Rad obuhvata sledeća poglavlja: 1. Uvod (2 strane), 2. Opšti deo (39 strana), 3. Naši radovi (59 strana), 4. Eksperimentalni deo (4 strane) 5. Zaključak (3 strane), 6. Literatura (16 strana, 162 citata) i 7. Prilog (14 strana). Pored navedenog, rad sadrži Izvod na srpskom i engleskom jeziku (po dve strane), sadržaj, zahvalnicu i biografiju Kandidata sa listom radova i saopštenja.

U **Uvodu** je dat kraći osvrt na oblast istraživanja i temu rada. Kao cilj ove disertacije navedeno je ispitivanje karakteristika i mogućnosti primene cijano-modifikovanog silika-gela kao sorbenta umerene polarnosti pogodnog za odvajanje kako u normalno-faznoj tako i u reverzno-faznoj planarnoj hromatografiji. Zahvaljujući prisustvu različitih površinskih aktivnih centara cijano-modifikovani silika-gel kao sorbent može da ostvaruje nekoliko vrsta specifičnih interakcija sa odvajanim supstancama. Planirano je detaljno proučavanje retencionog ponašanja različitih klasa neorganskih i organskih supstanci na tankom sloju pomenutog sorbenta za koje je pretpostavljeno da bi mogle specifično da interaguju pre svega sa cijano-grupama sorbenta i svojim ponašanjem ukažu na učešće ovih aktivnih centara u procesu hromatografskog razdvajanja. Osim toga, planirano je da se pored teorijskog istakne i praktičan značaj izvedenih hromatografskih odvajanja i proširi primena cijano-modifikovanog silika-gela kao specifičnog sorbenta za hromatografiju hidrofилnih interakcija (Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography, HILIC) kao relativno novu hromatografsku metodu.

U **Opštem delu** kandidat ukratko navodi principe planarne, odnosno tankoslojne hromatografije, kao jedne od osnovnih metoda za analizu različitih uzoraka, prečišćavanje složenih smeša i razdvajanje i izolovanje pojedinačnih komponenata. Razmatrani su mehanizmi hromatografskog razdvajanja, kao i svojstva stacionarnih i mobilnih faza primenjivanih u tankoslojnoj hromatografiji. U drugom delu pomenutog poglavlja kandidat

opisuje cijano-modifikovani silika-gel kao sorbent u tankoslojnoj hromatografiji, navodeći njegove fizičke i hemijske karakteristike, dosadašnju primenu i postojeća razmatranja vezana za mehanizme odvajanja na ovom sorbentu. Imajući u vidu relativno mali broj radova u kojima se detaljnije razmatraju mehanizmi odvajanja na cijano-modifikovanom silika-gelu, kandidat ukazuje na složenost i nedovoljnu razjašnjenost pomenutih procesa odvajanja i potrebu za daljim istraživanjima čiji bi cilj bio razjašnjenje međumolekulskih interakcija odgovornih za sorpciju na ovom sorbentu.

Poglavlje **Naši radovi** se sastoji iz osam celina u okviru kojih Kandidat predstavlja rezultate svojih istraživanja. Opisana je primena tankoslojne hromatografije u cilju određivanja retencionog ponašanja različitih klasa organskih i neorganskih supstanci na tankom sloju cijano-modifikovanog silika-gela u reverzno-faznim i normalno-faznim uslovima uključujući i hromatografiju hidrofilnih interakcija. Takođe, u okviru RP hromatografskih uslova proučavana je primenljivost cijano-modifikovanog silika-gela kao sorbenta u hromatografskim sistemima za modelovanje zemljište-voda podeonih koeficijenata normiranih na sadržaj organskog ugljenika ($\log K_{OC}$) kao jednim od ključnih parametara koji određuju sudbinu organskih jedinjenja u životnoj sredini. Posebna pažnja je posvećena ispitivanjima zavisnosti retencije od strukture analita, kao i sastava mobilne i stacionarne faze.

U okviru poglavlja **Eksperimentalni deo** Kandidat daje opis reagenasa, eksperimentalnih procedura i multivarijantnih statističkih postupaka korišćenih u okviru doktorske disertacije.

U poglavljju **Zaključak** sumirani su i prokomentarisani rezultati dobijeni u okviru doktorske disertacije.

Navedena **Literatura** (162 citata) obuhvata radove iz oblasti istraživanja i iscrpno pokriva sve delove disertacije.

U **Prilogu** su dati eksperimentalni podaci dobijeni u okviru proučavanja opisanih u poglavljju Naši radovi.

B. Kratak opis postignutih rezultata

Različiti normalno-fazni, reverzno-fazni i HILIC hromatografski sistemi uspešno su primenjeni za razdvajanje ispitivanih supstanci. Definisane su međumolekulske interakcije koje upravljaju retencionim ponašanjem ispitivanih supstanci. U ostvarivanju interakcija koje određuju retenciono ponašanje analiziranih supstanci na cijano-modifikovanom silika-gelu pri NP uslovima uključene su i cijano- i silanolne grupe. Koje interakcije će biti dominantne zavisi od prirode odvajanih supstanci, ali i od sastava upotrebljene mobilne faze. Prilikom odvajanja β -diketonato kompleksa, utvrđeno je da oni pokazuju specifično ponašanje na tankom sloju cijano-modifikovanog silika-gela pri NP uslovima. Pretpostavljeno je da su odvajanja zasnovana na dva mehanizma: i) primenom manje polarnih rastvarača, dominantne su donorsko-akceptorske interakcija CN grupa sorbenta i π -elektronskih sistema odvajanih kompleksa. Takvo ponašanje je analogno ponašanju ispitivanih kompleksa na PANS i praktično ukazuje da su cijano-grupe primarni apsorpcioni centri u odvajanju navedenih supstanci. ii) Korišćenje polarnijih rastvarača rezultovalo je promenom retencionog mehanizma. Povećanje polarnosti rastvarača uslovljava dominaciju interakcija ispitivanih

kompleksa sa nemodifikovanim silanolnim grupama sorbenta. Takvo retenciono ponašanje analogno je onom uočenom na tankom sloju nemodifikovanog silika-gela. Takođe, zahvaljujući prisustvu nepolarnih propil-grupa unetih modifikacijom, cijano-modifikovani silika-gel može se uspešno primeniti u reverzno-faznoj hromatografiji za odvajanje raznih supstanci na osnovu nespecifičnih hidrofobnih interakcija (disperzionih i indukcionih sila) njihovih nepolarnih delova i alkil-grupa sorbenta.

Osim toga, brojnost i raznovrsnost razmatranih hromatografskih sistema, pored doprinosa teoriji planarne hromatografije, dali su i širi praktičan značaj proširenju primene postojećih i razvoju novih metoda hromatografske analize, kao što je hromatografija hidrofilnih interakcija, kao i primena tankoslojne hromatografije za određivanje $\log K_{OC}$ vrednosti.

C. Usporedna analiza rezultata Kandidata sa rezultatima iz literature

U radu je proučeno hromatografsko ponašanje različitih neorganskih i organskih supstanci i mehanizmi njihovog hromatografskog odvajanja u sistemima koji se sastoje od cijano-modifikovanog silika-gela kao stacionarne faze i mobilnih faza različite polarnosti. Dosadašnji literaturni podaci praktično govore o nepostojanju suštinske razlike u mehanizmu odvajanja prilikom promene eksperimentalnih uslova (NP ili RP sistemi), što je i ukazalo na potrebu za detaljnim proučavanjem mehanizama odvajanja na ovom sorbentu. U određenom broju radova utvrđeno je da se pri normalno-faznim uslovima, cijano-modifikovani silika-gel ponaša uglavnom kao deaktivirani silika-gel što rezultuje interakcijama analita sa rezidualnim silanolnim grupama. Ukoliko polarnost rastvarača u NP uslovima raste, efekat silanolnih grupa biva potisnut što omogućava cijano grupama da postanu primarni adsorpcioni centri. S druge strane, postoje i radovi u kojima se navodi da pri reverzno-faznim uslovima, cijano-grupe imaju ulogu primarnih adsorpcionih centara, pri čemu je utvrđeno da i preostale nemodifikovane silanolne grupe takođe igraju važnu ulogu u određivanju opštih adsorpcionih karakteristika ovog sorbenta i pri RP uslovima.

Međutim, pravilnim izborom supstanci za ispitivanje, sastava mobilnih faza, uporednim razmatranjem rezultata dobijenih hromatografskim odvajanjem na tankim slojevima određenih sorbenata, u okviru ove disertacije utvrđena su specifična adsorpciona svojstva cijano-modifikovanog silika-gela.

Takođe, u okviru RP hromatografskih uslova proučavana je primenljivosti cijano-modifikovanog silika-gela kao sorbenta u hromatografskim sistemima koji se koriste za modelovanje zemljište-voda podeonih koeficijenata normiranih na sadržaj organskog ugljenika ($\log K_{OC}$) kao jednim od ključnih parametara koji određuju sudbinu organskih jedinjenja u životnoj sredini. Do sada, sa izuzetkom jedne studije, koja je bila fokusirana na grupu fenolnih jedinjenja sa ograničenim brojem supstanci, tankoslojna hromatografija nije korišćena za određivanje $\log K_{OC}$.

D. Objavljeni i saopšteni radovi koji čine deo disertacije

- Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. F. Andrić, S. Šegan, A. Dramićanin, **H. Majstorović**, D. Milojković-Opsenica, Linear modeling of the soil-water partition coefficient normalized to organic carbon content by reversed-phase thin-layer chromatography, *J. Chromatogr. A* (2016) [doi:10.1016/j.chroma.2016.06.063](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.06.063)
- Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja (M23)
1. **H. J. Majstorović**, Ž. Lj. Tešić, and D. M. Milojković-Opsenica, Interpretation of the Mechanisms of Chromatographic Separation on CN-Silica. Part I: TLC of Metal Complexes, *J. Planar Chromatogr.* **15** (2002) 341-344.
 2. **H. J. Majstorović**, D. Ratkov-Žebeljan, Ž. Lj. Tešić, and D. M. Milojković-Opsenica, Interpretation of the Mechanisms of Chromatographic Separation on CN-Silica. Part II: TLC of Some Phenols, *J. Planar Chromatogr.* **17** (2004) 9-13.
 3. Milojković-Opsenica, **H. Majstorović**, A. Radoičić, Ž. Tešić, 3-Cyanopropylsiloxane-bonded silica gel: Characteristics and applications in thin-layer chromatography, *J. Planar Chromatogr.* **28** (2015) 2, 106-114
- Saopštenja na naučnim skupovima međunarodnog značaja štampana u celini ili u obliku proširenog izvoda:
1. **H. J. Majstorović**, Ž.Lj. Tešić, and D.M. Milojković-Opsenica, Interpretation of the Mechanisms of Chromatographic Separation on CN-Silica. Part I: TLC of Metal Complexes, *Planar Chromatography 2002*, Heviz, Hungary, May 2002., Proceedings of the International Symposium on Planar Separations p.323-329.
 2. **H. J. Majstorović**, D. Ratkov-Žebeljan, Ž.Lj. Tešić, D.M. Milojković-Opsenica, Interpretation of the Mechanisms of Chromatographic Separation on CN-Silica. Part II: TLC of Some Phenols, *Planar Chromatography 2003*, Budapest, Hungary, June 2003., Proceedings of the International Symposium on Planar Separations p.297-303.
 3. Aleksandra Radoičić, **Helena Majstorović**, Tibor Sabo, Živoslav Tešić, Dušanka M. Milojković-Opsenica, Hydrophilic interaction planar chromatography of some Co(III) complexes, *5th International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries (ICOSEC 5)*, September 10-13, 2006. Ohrid, Macedonia, Book of Abstracts, p 83.
- Saopštenja na naučnim skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu:
1. H.J. Majstorović, Ž.Lj. Tešić, Z.D. Milićević, M.B. Aleksić and D.M. Milojković-Opsenica, Thin-Layer Chromatography of some herbicides, 2nd International Conference of the chemical Societies of the South-eastern European countries, Halkidiki, Greece, June 6-9, 2000, Book of abstracts Volume II, PO607.
- Saopštenja na naučnim skupovima nacionalnog značaja štampana u izvodu:
1. H.J. Majstorović, Ž.Lj. Tešić, D.M. Milojković-Opsenica, Hromatografija nekih klasa Co (III)-kompleksa na tankom sloju CN-modifikovanog silika-gela, *XL Savetovanje Srpskog hemijskog društva*, Novi Sad, 2001, Izvodi radova: AH-10p.

E. Zaključak

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da je u podnetoj disertaciji pod naslovom „Cijano-modifikovani silika-gel kao sorbent u planarnoj hromatografiji“ kandidat, mr Helena J. Majstorović, uspešno odgovorila na sve postavljene zadatke koji se tiču ispitivanja retencionog ponašanja različitih neorganskih i organskih supstanci i mehanizama njihovog hromatografskog odvajanja u sistemima koji se sastoje od cijano-modifikovanog silika-gela kao stacionarne faze i mobilnih faza različite polarnosti. Rezultati istraživanja proistekli iz ove doktorske disertacije objavljeni su u okviru četiri rada štampana u međunarodnim naučnim časopisima (jedan kategorije M21 i tri kategorije M23), tri naučna saopštenja štampana u celini ili u obliku proširenog izvoda, jednim saopštenjem štampanim u izvodu na skupu međunarodnog značaja i jednim saopštenjem štampanim u izvodu na skupu nacionalnog značaja.

Komisija smatra da rezultati objavljeni u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju značajan naučni doprinos proširenju primene postojećih i razvoju novih brzih i efikasnih hromatografskih metoda analize. Pored toga, rasvetljavanje mehanizama hromatografskog razdvajanja supstanci na tankom sloju cijano-modifikovanog silika-gela je od terijskog značaja za tumačenje međumolekulskih interakcija koje određuju retenciono ponašanje supstanci u različitim hromatografskim sistemima.

Na osnovu svega izloženog Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu da podnetu doktorsku disertaciju mr Helene Majstorović prihvati i odobri njenu odbranu.

Komisija:

dr Dušanka Milojković-Opsenica, red. prof.
(mentor)
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

dr Vlatka Vajs, naučni savetnik
Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju -
Centar za hemiju

dr Živoslav Tešić, red. prof.
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet

dr Filip Andrić, docent
Univerzitet u Beogradu - Hemijski fakultet