

Универзитет у Београду-Хемијски факултет
Наставно-научном већу Хемијског факултета

Предмет: Извештај Комисије за преглед и оцену докторске дисертације **Александре Д. Митровић**, асистента при Катедри за Органску хемију, Хемијског факултета Универзитета у Београду.

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета, Универзитета у Београду, одржаној 9. јуна 2016. године, изабрани смо у Комисију за преглед и оцену докторске дисертације **Александре Д. Митровић**, асистента при Катедри за Органску хемију, Хемијског факултета Универзитета у Београду, под насловом:

„Фулеропиролидинске дијаде и тријаде: синтеза, испитивање електрохемијских особина и хијерархијског самоуређивања“

Пошто смо поднету дисертацију прегледали, подносимо Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А) Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација **Александре Д. Митровић** написана је на 129 страна и садржи 16 схема, 43 слике, 4 табеле и 154 литературна навода. Теза садржи следећа поглавља: *1. Увод, 2. Општи део, 3. Наши радови, 4. Експериментални део, 5. Закључак на српском језику, 6. Закључак на енглеском језику, 7. Литература.* Поред наведеног, дисертација садржи: *Садржај, Листу скраћеница и Захвалницу, Биографију, Изјаву о ауторству, Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и Изјаву о коришћењу.*

У *Уводу* кандидат дефинише тему докторске дисертације, указујући на значај ковалентних модификација фулерена и његову примену у хемији материјала. С обзиром на електрон-дефицитарне особине фулеренске сфере, посебно је наглашена могућа примена деривата фулерена за добијање фотонапонских ћелија.

У *Општем делу* дат је преглед хемијске реактивности, као и физичких и електрохемијских особина фулерена. Фулерени се понашају као електрон-дефицитарни алкени и подлежу различитим циклоадиционим реакцијама. Као најзначајније синтетичке трансформације за добијање функционализованих фулерена приказане су циклоадиционе

реакције: а) Бингелова [2+1] циклоадиција, б) Пратова реакција за добијање фулеропиролидина и в) Дилс-Алдерова [4+2] циклоадиција. Након прве адиције на фулеренско језгро веома често долази и до вишеструких адиција, при чему се добијају бис-, трис-, тетракис-, пентакис- и хексакисадукти. За други напад на фулеренско језгро постоји осам или девет различитих положаја, стога је могуће и настајање више региоизомерних бисадуката. Описана су два најзначајнија приступа за добијање региоизомерних бисадуката. Први приступ обухвата увођење подјединице која затим усмерава наредну даљинску функционализацију. Други приступ је синтеза помоћу темплата, која обухвата привремено везивање неког супстрата, чиме се контролише региоселективност вишеструке адиције, након чега се темплат уклања.

Фулерен C_{60} садржи 30 везивних молекулских орбитала са укупно 60 π -електрона и апсорбује у ултраљубичастој и видљивој области спектра. Приказана је детаљна анализа апсорпционих спектра фулерена, на основу којих се може утврдити његова структура. Екситована стања фулерена емитују светлост у видљивом региону, релативно су дугоживућа и ове особине су значајне за развој органских фотонапонских уређаја.

С обзиром на електрон-дефицитарне особине, фулерен је способан да реверзибилно прими до шест електрона приликом редукције. Афинитет према електронима зависи од природе супституената. Ковалентним везивањем супституената углавном опада афинитет према електрону у односу на фулерен C_{60} . Међутим, увођењем катјонских аденада и ароматичних група са израженим електрон-акцепторским особинама, добијени су деривати са вшим афинитетом према електрону од самог фулерена. Висок афинитет фулерена према електронима и способност за пренос наелектрисања чини их најбољим електрон-акцепторским органским компонентама за израду фотонапонских уређаја. Детаљно су описана два основна приступа за изградњу ових уређаја: а) расути хетерогени спојеви, и б) молекулске дијаде, тријаде и полијаде, које садрже ковалентно повезане донорске и акцепторске подјединице. Као главне компоненте у овим уређајима користе се различити деривати фулерена.

У одељку *Наши радови* приказано је дизајнирање дијада и тријада које садрже једну или две фулеренске подјединице, повезане преко алкил-ланаца са електрон-акцепторским системима. Ова једињења се могу применити за добијање фотонапонских уређаја. У првом делу *Наших радова* приказано је добијање фулероamina, као кључних интермедијера за добијање дијада и тријада Пратовом реакцијом. Потом је описано добијање дијада купловањем фулероamina и анхидрида фталне киселине. Електрохемијске особине ових једињења проучаване су цикличном волтаметријом. Молекулско уређивање фулеропиролидинских дијада проучавано је скенирајућом електронском микроскопијом.

Фулеропиролидинске А-А'-А тријаде су осмишљене као једињења која садрже две фулеренске сфере и једну електрон-активну јединицу. У другом делу *Наших радова* описано је њихово добијање микроталасним озрачивањем смеше која се састоји од два еквивалента фулероamina и једног еквивалента анхидрида пиромелитичне киселине.

Затим је приказано проучавање оптоелектронских и електрохемијских особина, као и морфолошка карактеризација ових тријада. Помоћу ДФТ (*Density Functional Theory*) прорачуна извршена је конформациона потрага за стабилним конформерима и додатно су објашњене електронске особине ових фулеропиролидинских тријада.

Утицај просторне оријентације фулеренских сфера на електрохемијске и морфолошке особине тријада приказан је у трећем делу *Наших радова*. Као платформа за ову тријаду коришћен је анхидрид 9,10-дихидротетраантраценске киселине, чија је детаљна синтеза описана. Тријада је добијена повезивањем фулероamina и анхидрида дихидротетраантраценске киселине. Описано је испитивање електрохемијских и морфолошких карактеристика антраценске тријаде.

У *Експерименталном делу* кандидат је дао детаљан опис процедура којима су синтетисане фулеропиролидинске дијаде и тријаде. Наведене су физичко хемијске карактеристике, као и резултати структурних анализа једињења, који су добијени применом савремених инструменталних техника (НМР, ИЦ, МС). Описане су методе које су коришћене за испитивање електрохемијских особина синтетисаних дијада и тријада. Детаљно је приказан поступак припреме узорака за скенирајућу електронску микроскопију.

Добијени резултати укратко су приказани у *Закључку* на српском и енглеском језику. Наведен је списак *литературе*, затим прилози, сачињени од НМР спектра, слика СЕМ микрографија, слике Фукуијеве функције конформера тријаде, као и кратка биографија кандидата, Изјава о ауторству, Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и Изјава о коришћењу

Б) Кратак опис постигнутих резултата

У првом делу докторске дисертације приказани су дизајнирање, синтеза и испитивање особина фулеропиролидинских дијада. Ове дијаде су осмишљене тако да се фулеренска сфера куплује са електрон-акцепторским системима. За добијање дијада кључни интермедијери су фулероамини, који су добијени Пратовом реакцијом фулерена C_{60} , формалдехида и *N*-алкилглицина. Фулеропиролидин-фталимидне дијаде су добијене реакцијом фулероамонијум-соли и анхидрида фталне киселине. У циљу скраћења реакционог времена и побољшања приноса, за реакцију купловања примењено је микроталасно зрачење и дијаде су добијене у приносима од 40-59%. Електрохемијске особине ових молекула испитиване су цикличном волтаметријом. Волтамограми фулеропиролидинских дијада су сличног облика, и на њима се уочава шест редукционих пикова. Редукциони потенцијали дијада су померени ка негативнијим вредностима, у односу на полазна једињења, што је последица засићења једне двоструке везе на фулерену. Дужина моста између две подјединице утиче једино на процес превођења моноанјона у дианјон. Продужавањем алкил-низа успостављају се јаче интеракције између две електрон-активне подјединице и зато се фулеренска подјединица теже редукује. Проучавано је супрамолекулско уређивање фулеропиролидинских дијада. Морфолошка

испитивања су рађена на узорцима припремљеним методом спорог испаравања (*drop-drying*), који су потом анализирани скенирајућом електронском микроскопијом. Дијаде, код којих су електрон–акцепторске подјединице повезане са две и четири метиленске јединице, показују полиморфизам. У овим случајевима полиморфизам је индукован растварачем и температуром. Може се закључити да испитивана једињења подлежу хијерархијском супрамолекулском уређивању, при чему се формирају структуре у облику цветова микрометарских димензија. Једињења са дужим алкил низом формирају углавном наносферне структуре.

У другом делу докторске дисертације кандидат је приказао синтезу и испитивање особина тријада, код којих су за диимид пиромелитичне киселине повезане две фулеренске сфере преко алкил низова различитих дужина. Загревањем фулероамонијум-соли и дианхидрида пиромелитичне киселине помоћу микроталаса у смеси растварача (хинолин и сирћетна киселина), добијени су диимиди пиромелитичне киселине у приносу од 42-55%. Електрохемијске особине ових једињења испитиване су цикличном волтаметријом. Циклични волтамограми тријада показују да све подјединице, C₆₀ и диимид пиромелитичне киселине, прихватају електроне независно. Способност прихватања чак осам електрона наглашава могућност коришћења ових тријада у полимерним соларним ћелијама. Пиромелитичне тријаде имају тенденцију да се организују у нано- и микроструктуре, и показују полиморфизам индукован растварачем. Применом ДФТ прорачуна испитиване су π - π интеракције између електрон-акцепторских јединица. Конформациона потрага за стабилним конформерима произвела је три кластера конформера. Израчунато је да је најстабилнији конформер онај код кога су обе фулеренске сфере оријентисане ка диимиду.

У трећем делу дисертације приказан је утицај просторне оријентације фулеренских сфера на особине тријада. У ту сврху кандидат је синтетисао диимид тетраантраценске киселине. Анхидрид тетраантраценске киселине, као платформа за тријаду, синтетисан је у осам корака полазећи од дианхидрида бицикло[2.2.2]окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоксилне киселине, у укупном приносу од 13,3%. На основу експерименталних циклних волтаметрија, закључено је да долази до иреверзибилне редукције антраценске тријаде. Анализом микрографија, добијених скенирајућом електронском микроскопијом, утврђено је да тријада показује склоност ка самоуређивању до кружних облика микрометарских и нанометарских димензија, који представљају елементарне подјединице за образовање сложенијих супрамолекулских структура.

Ц) Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

С обзиром на изражене потребе савременог друштва за енергијом, као и трошење „последњих“ залиха фосилних горива, као императив намеће се проналажење алтернативних извора енергије. Једно од решења је конверзија сунчеве светлости у електричну енергију, за шта се користе соларне ћелије. Данас се највише користе фотонапонске ћелије које су направљене од силицијума као полупроводника.

Соларне ћелије на бази органских полупроводника се налазе у жижи интересовања научника. Расути хетерогени спојеви представљају један од типова органских соларних ћелија. Састоје се од смеше полимера, који се понаша као донор, и електрон-акцепторских једињења. Деривати фулерена се користе као електрон-акцепторска компонента у овим соларним ћелијама, а највише коришћен је метил-естар фенилметанофулеренилбутерне киселине.

У оквиру ове докторске дисертације развијен је нов приступ потенцијалним електрон-акцепторима у органским соларним ћелијама. Синтетисане су дијаде и тријаде повезивањем фулеропиролидина са ароматичним имидами. Њихове електрон-акцепторске могућности су значајно унапређене у односу на постојеће. Тако је електрон-акцепторски капацитет синтетисаних дијада и тријада два до три пута већи, у поређењу са највише коришћеним метил-естром фенилметано-фулеренилбутерне киселине. Испитивана једињења подлежу хијерархијском супрамолекуларском уређивању и показују полиморфизам, што представља добар начин за контролисано добијање нових материјала. Резултати наведени у овој дисертацији приказани су у два рада објављена у врхунским међународним часописима (M21).

Д) Објављени радови

Научни радови публиковани у међународним научним часописима:

1. A. Mitrović, N. Todorović, A. Žekić, D. Stanković, D. Milić and V. Maslak, *European Journal of Organic Chemistry*, 2013, **2013**, 2188-2193 (ИФ=3,154, M21).
2. A. Mitrović, J. Stevanović, M. Milčić, A. Zekić, D. Stanković, S. Chen, J. D. Badjić, D. Milić, V. Maslak, *RSC Advances*, 2015, **5**, 88241-88248 (ИФ=3,8, M21).

Конгреси и саопштења:

1. Aleksandra Femić, Nina Todorović, Andrijana Žekić, Dalibor Stanković, Dragana Milić, Veselin Maslak, "Fulleropyrrolidine-phthalimide dyad: electrochemistry and hierarchical self-organization" - The Summer School "Supramolecular Chemistry: Experimental and Theoretical Methods for Investigations", Sofia, Bulgaria, May 21-23, 2012, Book of Abstracts, 24.
2. A. Femić, N. Todorović, A. Žekić, D. Stanković, D. Milić, V. Maslak: Design, synthesis, electrochemistry and hierarchical self-organization of phthaloyl-fulleropyrrolidines, 50. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd 14-15. Jun 2012

Е) Закључак Комисије

Комисија је, на основу детаљног прегледа докторске тезе Александре Д. Митровић под насловом „Фулеропиролидинске дијаде и тријаде: синтеза, испитивање електрохемијских особина и хијерархијског самоуређивања“, закључила да је кандидат

успешно развио нов приступ потенцијалним електрон-акцепторима у органским соларним ћелијама. Систематично и детаљно је приказано добијање фулеропиролидинских дијада и тријада. Добијена једињења су потпуно окарактерисана савременим спектроскопским методама. Њихове електронске особине значајно су унапређене у односу на постојећа једињења, а остварен је и велики допринос на пољу хијерархијског уређивања фулерена и формирања библиотеке њихових супрамолекулских структура.

Из ове докторске дисертације проистекла су два рада у врхунским међународним часописима (*Eur. J. Org. Chem.* и *RSC Advances*).

Стога предлажемо Наставно-научном већу Хемијског факултета да кандидату Александри Д. Митровић одобри одбрану докторске дисертације под наведеним насловом.

У Београду, 8. 5. 2017.

Комисија

Др Веселин Маслак, ванредни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду, ментор

Др Радомир Н. Саичић, редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду и дописни члан САНУ, члан

Др Драгана Милић, редовни професор Хемијског Факултета Универзитета у Београду, члан

Др Мира Бјелаковић, научни саветник ИХТМ-Центра за хемију Универзитета у Београду, члан

Др Далибор Станковић, научни сарадник Иновационог центра Хемијског факултета Универзитета у Београду, члан
