

Fakultet za fizičku hemiju
Univerzitet u Beogradu
11000 Beograd

NASTAVNO – NAUČNOM VEĆU FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU

Predmet: Izveštaj Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Nebojše Begović, magistra fizičkohemijjskih nauka

Odlukom Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju, sa 5. redovne sednice održane 12.02.2015. godine, imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Nebojše Begović, magistra fizičkohemijjskih nauka, pod naslovom „*Korelacija termohemijskih merenja i kvantnohemijskih izračunavanja termički indukovanih strukturnih transformacija polinuklearnih kompleksa [(en)(H₂O)₃Ni(pyr)Ni(H₂O)₃(en)]·4H₂O i [Cd(N-Boc-gly)₂(H₂O)₂]_n“.*

Kandidat Nebojša Begović prijavio je izradu doktorske disertacije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu 13. 06. 2013. godine. Izrada disertacije pod navedenim naslovom odobrena je odlukom Nastavno-naučnog veća sa 10. redovne sednice održane 12. 07. 2013. Godine. Saglasnost na predlog teme doktorske disertacije Nebojše Begovića data je na sednici Veća naučnih oblasti prirodnih nauka Univerziteta u Beogradu koja je održana 31. 10. 2013. godine. Pošto smo pregledali doktorsku disertaciju podnosimo Nastavno-naučnom veću sledeći:

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja doktorske disertacije

Doktorska disertacija mr Nebojše Begovića pod navedenim naslovom predstavljena je na 174 strana kucanog teksta i sadrži sledeće celine: Sažetak (1 strana), Abstrakt (1 strana), Uvod (2 strane), Opšti deo (27 strana), Materijal i uslovi merenja (4 strane), Rezultati i diskusija rezultata

(128 strana), Zaključak (3 strane) i Literatura sa 154 literaturna navoda (14 strana). Na kraju je priložena Bibliografija kandidata.

Disertacija sadrži ukupno 121 sliku (2 slike u Opštem delu, 119 slika u delu u kom su predstavljeni Rezultati i Diskusiji rezultata). Disertacija sadrži 1 tabelu u Opštem delu i 49 tabela u delu Rezultati i diskusija.

U Opštem delu dat je kratak opis kompleksa, klasifikacija i opis liganada. U ovom poglavlju dat je opis tehnike termohemijske analize, kinetike reakcija u čvrstom stanju i osnova kvantnohemijskih proračuna. Takođe je dat pregled stanja u oblasti savremenih proučavanja strukture i termički indukovanih strukturnih transformacija kompleksa nikla i kadmijuma. Definisani su osnovni pojmovi od značaja za uspostavljanje korelacije eksperimentalnih i kvantnohemijski izračunatih termodinamičkih i kinetičkih parametara procesa termički indukovanih strukturnih transformacija ispitivanih kompleksa u cilju detaljnijeg opisa struktura kompleksa, intermedijera i krajnjih proizvoda, kao i određivanja reakcionog puta u različitim režimima termičkog tretmana.

U Eksperimentalnom delu je dat prikaz primenjenih eksperimentalnih procedura, korišćenog materijala i instrumentalnih metoda za karakterizaciju struktura, kako polaznih kompleksa, tako intermedijera i krajnjih produkata formiranih tokom njihovog termičkog tretmana. Dat je, takođe, detaljan opis bazisnih funkcija i alata korišćenih u kvantnohemijskim proračunima.

U poglavlju Rezultati i diskusija predstavljeni su i detaljno prodiskutovani rezultati dobijeni tokom izrade disertacije. Ovo poglavlje obuhvata tri celine. U prvom delu na 12 strana opisana je karakterizaciju uzorka. Drugi deo (25 strana) obuhvata termohemijska merenja sa posebnim osvrtom na termičku stabilnost i mehanizam degradacije ispitivanih kompleksa u izotermalnim i neizotermalnim uslovima. Primenom izokonverzionih i neizokonverzionih metoda analize ispitani su mehanizam i kinetika procesa termičke degradacije kompleksa i određen je spori stupanj u izotermalnim i neizotermalnim uslovima. U trećem delu (91 strana) prikazani su rezultati kvantnohemijskih izračunavanja i njihova korelacija sa termohemijskim merenjima. Optimizovane su polazne strukture, kao i strukture produkata dehidracije i degradacije oba kompleksa i određene su termodinamičke funkcije pojedinačnih veza. Određena su prelazna stanja i termodinamičke funkcije svih transformacija na monomernom, ali i na multiplnim sistemima. Korelacijom ovih rezultata sa rezultatima termohemijskih merenja

određen je reakcioni put termičke degradacije kompleksa pri različitim termičkim režimima. U Zaključku (tri strane) sumirani su rezultati doktorske disertacije.

B. Prikaz postignutih rezultata

U okviru ove doktorske disertacije primenom termohemijskih merenja i kvantnohemijskih proračuna detaljno su ispitivane termička stabilnost, mehanizam i kinetika termičke degradacije dva kompleksa prelazanih metala hemijskih formula $[(en)(H_2O)_3Ni(pyr)Ni(H_2O)_3(en)] \cdot 4H_2O$ i $[Cd(N-Boc-gly)_2(H_2O)_2]_n$.

Pokazano je da se stupnjevita degradacija kompleksa nikla odvija u tri dobro razdvojena stupnja. U prvom stupnju, 320-450 K, kompleks nikla izgubi deset molekula vode uz formiranje stabilnog međuproizvoda. Tokom drugog stupnja, 540-650 K, dolazi do gubitka dva molekula etilendiamina. Dalja degradacija, u trećem stupnju, 650-760 K, dovodi do formiranja smeše nikel(II)-oksida i nikel(II)-karbonata. Sva tri stupnja su termički aktivirana. Pokazano je da eksperimentalno određene entalpije procesa dehidratacije zavise od brzine zagrevanja. Za brzine zagrevanja niže od 2 K/min određena je entalpija od 440 kJ/mol a za više brzine 500 kJ/mol. Ovo ukazuje na postojanje dva reakciona puta dehidratacije kompleksa u različitim režimima termičkog tretmana.

Način promene efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja reakcije ukazao je na složene procese koji uključuju veći broj stupnjeva, ali i promenu ograničavajućeg stupnja sa napredovanjem reakcije. Kontinualan pad prividne energije aktivacije dehidratacije sa napredovanjem reakcije ukazuje na prisustvo povratnog stupnja. Pojava maksimuma na krivoj zavisnosti prividne energije aktivacije od stepena napredovanja reakcije ukazuje na promenu limitirajućeg stupnja tokom degradacije. Analiza izotermalnih merenja ukazala je na sve značajniji uticaj difuzije sa napredovanjem reakcije, koja u završnom delu reakcije postaje limitirajući stupanj. Vibraciona frekvencija od 255 cm^{-1} izračunata za izokinetičku temperaturu od 367 K odgovara vibraciji Ni–OH₂ veze, kao što je određeno kvantnohemijskim proračunom.

Kvantnohemijskim proračunom izračunate su entalpije vezivanja vode, kristalne i koordinovane od 53,4 kJ/mol i 48,9 kJ/mol. Pojava samo jednog širokog DSC dehidratacionog pika može se objasniti malim razlikama u entalpijama vezivanja različitih molekula vode u strukturi polaznog kompleksa. Proračuni su pokazali da se tokom dehidratacije odvija

polimerizacija kompleksa, kao što pokazuje i XRD ispitivanje dehidriranog proizvoda. Postojanje dva reakciona puta na različitim brzinama zagrevanja posledica je polimerizacije. Pri malim brzinama, polimerizacija pospešuje izlazak vode iz sistema dok se pri višim brzinama zagrevanja ovaj proces odvija znatno sporije.

Korelacijom eksperimentalno određenih i kvantnohemijski izračunatih termodinamičkih i kinetičkih parametara procesa dehidratacije i degradacije postavljeni su reakcioni mehanizmi odvijanja procesa na različitim brzinama zagrevanja. Izračunata je konstanta ravnoteže povratnog stupnja na različitim temperaturama tokom dehidratacije polaznog kompleksa. Na ovaj način je pokazano da gubitak kristalne vode pospešuje odlazak koordinovane vode iz sistema. Eksperimentalni rezultati, XRD i kvantnohemijski proračuni pokazali su da se stupanj degradacije završava amorfizacijom sistema.

Pokazano je da se stupnjevita degradacija kompleksa kadmijuma odvija u dva dobro razdvojena stupnja koji su praćeni daljom degradacijom kompleksa sve do formiranja elementalnog kadmijuma. U prvom stupnju, 330-400 K, kompleks gubi dva molekula vode uz formiranje stabilnog proizvoda. Tokom drugog stupnja, 400-540 K, dolazi do gubitka prvog liganda. Oba stupnja su termički aktivirana. Eksperimentalno određene i kvantnohemijski izračunate entalpije procesa dehidratacije pokazuju dobro slaganje. Međutim, utvrđena razlika u entalpijama vezivanja od 20 kJ/mol nije bila dovoljna da dovede do pojave dva DSC dehidrataciona pika.

Oblik promene efektivne energije aktivacije sa stepenom napredovanja reakcije ukazuje na složene procese koji uključuju veći broj stupnjeva i promenu limitirajućeg stupnja tokom dehidratacije uz moguć značajan uticaj difuzije. Vibraciona frekvencija od 261 i 321 cm^{-1} izračunate za izokinetičke temperature od 355 i 435 K odgovaraju vibracijama Cd-OH₂ i Cd-O veza kao što je kvantnohemijski izračunato.

Kvantnohemijskim proračunom izračunate su entalpije vezivanja obe koordinovane vode, 39,0 kJ/mol i 60,3 kJ/mol. Kontinualan porast energije aktivacije degradacije kompleksa od 110 do 180 kJ/mol ukazuje na odvijanje dva paralelna procesa tokom degradacije. Na osnovu kvantnohemijskih proračuna pokazano je da niža aktivaciona energija odgovara premeštanju N-Boc-gly liganda iz unutrašnjosti sistema ka površini, dok viša odgovara njegovom otkidanju

sa same površine. Kontinualan porast aktivacione energije stupnja degradacije sa napredovanjem reakcije posledica je jačanja koordinativnih veza metalnog centra sa preostalim ligandima.

C. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

U okviru ove doktorske disertacije primenom termohemijskih merenja i kvantnohemijskih proračuna detaljno su ispitivane termička stabilnost, mehanizam i kinetika termičke degradacije dva kompleksa prelazanih metala hemijskih formula $[(en)(H_2O)_3Ni(pyr)Ni(H_2O)_3(en)] \cdot 4H_2O$ i $[Cd(N-Boc-gly)_2(H_2O)_2]_n$. Mada u literaturi postoji veliki broj radova koji se bavi sintezom i karakterizacijom novih kompleksa prelaznih metalazbog njihove primenljivosti u raznim oblastima tehnologije i medicine, u literaturi ne postoji mnogo radova koji kombinuju termohemijska merenja i kvantnohemijske proračune u analizi reakcija koji se odvijaju u čvrstom stanju. Termohemijska merenja se obično koriste za ispitivanje termičke stabilnosti i mehanizma degradacije organometalnih jedinjenja dok se kvantno hemijski proračuni, pre svega DFT proračuni, uglavnom koriste za optimizaciju polaznih struktura ili analizu nekog pojedinačnog stupnja tokom adsorpcije gasova. Stoga rezultati ove disertacije predstavljaju novinu u naučnoj literaturi i daju specifičan doprinos proučavanju mehanizma i kinetike reakcija u čvrstom stanju.

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

Rezultati ove disertacije objavljeni su u tri rada u međunarodnim časopisima i u dva saopštenja na međunarodnim konferencijama.

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):

1. Nebojša N. Begović, Vladimir A. Blagojević, Sanja B. Ostojić, Aleksandra M. Radulović, Dejan Poleti, Dragica M. Minić, *Thermally Activated 3D to 2D Structural Transformation of $[Ni_2(en)_2(H_2O)_6(pyr)] \cdot 4H_2O$ Flexible Coordination Polymer*, Mater. Phys. Chem, 149-150 (2015) 105-112.

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22):

2. Nebojša N. Begović, Nemanja N. Stojanović, Sanja B. Ostojić, Aleksandra M. Radulović, Vladimir A. Blagojević, Branislav Simonović, Dragica M. Minić, *Thermally induced polymerization of binuclear $[Ni_2(en)_2(H_2O)_6(pyr)] \cdot 4H_2O$ complex*, Thermochem. Acta, in press, DOI: 10.1016/j.tca.2014.10.013.

Rad u međunarodnom časopisu (M23):

3. Nebojša Begović, Milica M. Vasić, Ana Grković, Vladimir A. Blagojević, Dragica M. Minić, *Isokinetic parameters of thermal degradation of coordination polymer [Cd(N-Boc-gly)₂(H₂O)₂]_n*, Sci. Sintering, 46 (2014) 323-330.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M31):

1. Nebojša Begović, V. A. Blagojević, N. N. Stanković, A. A. Radulović, D. Poleti, D. Minić, Reversible 3D to 2D Framework Transformation of Ni-Based Coordination Polymer, PHYSICAL CHEMISTRY 2014, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade September 22-26, 2014, Proceedings Volume II(2014) pp 767-770.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):

2. Nebojša Begović, Jelena Tanasijević, Nemanja Stojanović, Milica Vasić, Vladimir Blagojević, Dejan Poleti, Dragica M. Minić: THERMAL DEGRADATION OF [Ni₂(btc)(dipya)₂(H₂O)₆]_n·4H₂O COMPLEX, 2nd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Vilnius, 2013, Lithuania PS3.85.

E. Zaključak komisije

Na osnovu prikazanog Izveštaja, može se zaključiti da rezultati kandidata mr Nebojše Begović predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos ispitivanju termičke stabilnosti, mehanizma i kinetike reakcija u čvrstom stanju. Poseban naučni doprinos ove disertacije sastoji se u tome što daje potpunu korelaciju eksperimentalnih i izračunatih strukturnih parametara termičke degradacije ispitivanih kompleksa.

Delovi disertacije kandidata objavljeni su u jednom radu u vrhunskom međunarodnom časopisu, u jednom radu u vodećem međunarodnom časopisu i jednom radu u časopisu međunarodnog značaja.

Zbog svega navedenog predlažemo Nastavno–naučnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da doktorsku disertaciju kandidata mr Nebojše Begovića pod naslovom: *„Korelacija termohemijskih merenja i kvantnohemijskih izračunavanja termički indukovanih strukturnih transformacija polinuklearnih kompleksa [(en)(H₂O)₃Ni(pyr)Ni(H₂O)₃(en)]·4H₂O*

i [Cd(N-Boc-gly)₂(H₂O)₂]_n“ prihvati i odobri njenu odbranu, čime bi bili ispunjeni svi uslovi da kandidat stekne zvanje doktora fizičkohemijjskih nauka.

U Beogradu,

31. 03. 2015. godine

Komisija u sastavu:

1. Dr Dragica Minić,

**redovni profesor na Fakultetu za fizičku hemiju
Univerziteta u Beogradu, u penziji od 26.09.2014**

2. Dr Dejan Poleti,

**redovni profesor na Tehnološko-metalurškom fakultetu
Univerziteta u Beogradu**

3. Dr Stanka Jerosimić,

**vanredni profesor na Fakultetu za fizičku hemiju
Univerziteta u Beogradu**

4. Dr Branislav Simonović,

Naučni savetnik Instituta za opštu i fizičku hemiju