

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ
Београд

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА
ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Предмет: Извештај Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Александре Димитријевић, мастер физикохемичара. На I редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду, одржаној 11.10.2017. године, именовани смо за чланове Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата Александре Димитријевић, мастер физикохемичара, под насловом:

ИСПИТИВАЊЕ БИФАЗНИХ ВОДЕНИХ СИСТЕМА НА БАЗИ N,N-ДИАЛКИЛ-ИМИДАЗОЛИЈУМ ЈОНСКИХ ТЕЧНОСТИ И ЊИХОВА ПРИМЕНА ЗА ЕКСТРАКЦИЈУ ОРГАНСКИХ ЗАГАЂИВАЧА

Израда докторске дисертације под наведени насловом одобрена је одлуком наставно-научног већа са IV редовне седнице од 14.01.2016. године. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на седници 20.01.2016. године дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, подносимо Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација кандидата мастер физикохемичара Александре Димитријевић је написана на сто педест осам (163) страна, а у складу са *Упутством за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду*. Састоји се из пет главних делова: Увод (48 страна), Експериментални део (10 страна), Резултати и дискусија (63 страна), Закључак (6 страна) и Литература (11 страна – 139 референци). Кандидат је уз текст докторске дисертације приложио следеће: Резиме на српском и енглеском језику (4 стране), Прилог (26 страна), Биографију кандидата (1 страна) и Скраћенице (1 страна). Научни допринос кандидата у виду списка радова проистеклих из докторске

дисертације (1 страна), као и додатне прилоге прописане правилима Универзитета о подношењу докторске дисертације на одобравање (4 стране).

Дисертација садржи 71 слику (5 слика из постојеће литературе; 7 у делу Материјали и методе; 59 слике представљају властите резултате) и 40 табела.

У делу *Резиме* укратко су описани тематика и актуелност проблематике која је била предмет истраживања, као и циљ истраживања.

У поглављу *Увод* дат је преглед формирања, значаја и примене водених бифазних система. Детаљно су описане структуре, физичко-хемијске карактеристике и примена јонских течности (ЈТ). С обзиром на то да поларност растварача има значајну улогу у процесу екстракције, у посебном делу је обрађен утицај различитих фактора на поларност и одређивање поларности јонских течности помоћу солватохромних боја као индикатора поларности. Посебно су приказане карактеристике јонских течности на бази N,N'-имидазолијум катјона које су предмет ове дисертације. Детаљно су приказани двофазни водени системи (ДВС) на бази хидрофилних јонских течности, утицај јонске течности и неорганских соли на њихово формирање, као и примена ових система. У посебном делу дати су основни појмови из екстракције који су коришћени при обради резултата. У последњем делу Увода, приказане су карактеристике органских загађивача (боја и пестицида) који су изабарани за екстракцију помоћу двофазних водених система на бази јонских течности.

У поглављу *Материјали и методе* детаљно су описане све експерименталне процедуре и инструменти који су коришћени: процедуре за класичну и микроталасну синтезу јонских течности; карактеризација ЈТ IR и NMR спектроскопијом; одређивање густине јонских течности; одређивање поларности ЈТ помоћу солватохроматских проба; одређивање фазних дијаграма и везних линија у двофазним воденим системима {јонска течност + неорганска со + вода}; спектрофотометријско одређивање испитиваних боја; одређивање концентрација пестицида помоћу течне хроматографије високих перформанси; одређивање параметара екстракције изабраних органски загађивача (боја и пестицида).

У поглављу *Резултати и дискусија* су приказани резултати формирања двофазних водених система на бази синтетисаних и изабраних комерцијалних јонских течности. Детаљно су дискутовани утицаји катјона и анјона ЈТ, као и неорганске соли на формирање ДВС. Компјутерским симулацијом одређене су интеракције између воде и ЈТ чиме су потврђене главне интеракције за формирање ДВС као и утицај катјона и анјона. Изабрани су ДВС за екстракцију пестицида различите поларности и одређени су коефицијенти расподеле и степени екстракције. Компјутерском симулацијом су утврђене главне интеракције између ЈТ и пестицида. Применом словатохроматских проба одређене су поларности ЈТ са симетричним алкил ланцима на N1 и N3 положају у имидазоловом прстену. Затим је испитан утицај ових ЈТ на грађење ДВС и оне су коришћене за екстракцију боја.

У поглављу *Закључак* сумирани су сви закључци изведени на основу резултата приказаних у докторској дисертацији.

У поглављу *Литература* су наведене цитиране референце по редоследу појављивања у тексту.

Б. Опис резултата дисертације

У овом раду испитиван је утицај N,N'-имидазолијум јонских течности на формирање водених бифазних система и примена ових система за екстракцију изабраних органских загађивача. Резултати су приказани у четири главна дела.

У првом делу испитиван је утицај јонске течности и неорганске соли на формирање ДВС {JT + неорганска со + H₂O} применом следећих синтетисаних JT: 1-бутил-3-метилимидазолијум салицилат ([bmim][SAL]), 1-бутил-3-етилимидазолијум салицилат, бромид и дицијанамид ([beim][SAL], [Br], [DCA]), као и комерцијалних JT: 1-бутил-3-метилимидазолијум бромид, дицијанамид и трифлуорометилсулфонат ([bmim][Br], [DCA], [TFS]). Значајан утицај на формирање ДВС има структура JT односно природа катјона и ањона JT. Утврђено је да дужине бочних алкил ланаца на N1 и N3 позицији имидазолијумовог прстена утичу на хидрофобност JT, а самим тим и на лакоћу њиховог исољавања од стране неорганске соли у следећем редоследу: [beim][SAL] > [bmim][SAL] > [beim][DCA] > [bmim][DCA] > ([beim][Br] > [bmim][Br]). Наиме са повећањем дужине алкил ланца слабе интеракције између катјона и ањона JT, првенствено водонична веза. Утицај испитиваних ањона JT на способност формирања опада у низу [TFC]⁻ > [SAL]⁻ > [DCA]⁻ > [Br]⁻. Јачина интеракција између молекула воде и JT одређена је хидрофобношћу / хидрофилношћу JT односно првенствено зависи од афинитета ањона да награди водоничну везу са водом. Што је мањи афинитет ањона да веже водоников јон, већа је способност JT да формира ДВС. Такође потврђено је да способност неорганских соли K₃PO₄ и K₂HPO₄ да исоли JT и индукује формирање две фазе првенствено зависи од њеног ањона, тако PO₄³⁻ ањон због велике густине наелектрисања има најизраженији космоотропни карактер односно јако интерагује са молекулима воде који се налазе у хидратационом омотачу око јона. За све испитиване ДВС су одређене везне линије и ови резултати јасно показују да је могуће финим подешавањем састава ДВС на бази новосинтетиосане JT ([beim][SAL]) добити различити услови за екстракцију нпр. при високим концентрацијама неорганске соли и ниским концентрацијама JT, формира се ДВС погодан за концентровање анализата.

У другом делу резултата синтетисане су јонске течности на бази 1-алки-3-етилимидазолијум бромида применом класичне синтезе на ниској температури (ледено купатило), 72 сата и микроталасне синтезе озрачивањем на 240 W и грејањем на 353.15 K – 430 K, 7 – 14 мин, JT са дужим алкил ланцем су грејане на вишој температури и синтеза је трајала дуже. Добијене NMR и IR спектри JT након

пречишћавања су показали да нема разлике у чистоћи и приносу ЈТ добијених различитим синтетичким путем. Одређена је густина синтетисаних ЈТ и бинарних смеша са водом у зависности од температуре. Густина ЈТ зависи од укупног броја метил група на N атомима имидазоловог катјона и смањују се од $1.39460 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ за ЈТ са 3 метил групе [emim][Br] до $1.05599 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ случају [C₄C₁₂Im][Br] са 16 метил група. Затим су одређени равнотежни дијаграми за трокомпонентни систем {јонска течност + K₃PO₄ + вода} користећи методу титрације до тачке замућења на температураи 296 K и атмосферском притиску 0.1 МПа. Добијени експериментални подаци за бинодалну криву су фитовани на основу Мерчукове једначине и обрађени помоћу регресионе анализе методом најмањих квадрата. Испитиване ЈТ на бази имидазола имају различиту дужину бочног алкил ланца на N1 позицији прстена и етил групу на месту N3. Дужина бочног алкил ланца има значајан утицај на физикохемијске особине ЈТ као што су густина, вискозност, површински напон, тачка топљења и термална стабилност. Повећањем дужине бочног алкил ланца повећава се и слободна запремина ЈТ док површински напон опада. Самим тим опада и јачина кулонових и поларних интеракција између катјона и ањона док расту дисперзивне интеракције између јона јонске течности. До смањења површинског напона долази превасходно због дисперзије наелектрисања јона што за последицу има редукцију јачине водоничне везе између ањона и катјона односно долази до слабљења интеракције између јонског пара. Услед тога расте хидрофобност ЈТ у низу [meim][Br] < [eeim][Br] < [beim][Br] < [heim][Br] < [oeim][Br], а афинитет према води у датом низу ЈТ опада односно молекули воде су слабије везани у хидратационом омотачу што олакшава индуковање две водене фазе. Такође су одређене везне линије за испитиване системе и извршена је корелација експерименталних резултата помоћу Отмер-Тобијасове и Банкрофтове једначине да би се утврдила поузданост састава везних линија. Испитана је доследност експерименталних резултата како би се потврдила подобност математичког модела за добијање везних линија чиме се знатно олакшава њихово одређивање без примене компликованих аналитичких метода. У циљу бољег разумевања експериментално добијених резултата и интеракције између ањона и катјона јонске течности урађене су DFT калкулације и МД симулације. Анализиран је утицај имидазолијумовог катјона на космодропна односно “structure making/breaking” својства која се односе на промене у структури и начину повезивања молекула воде у окружењу. Одређена је радијална расподела молекула воде око Н2 атома у низу синтетисаних јонских течности са различитом дужином алкил ланца. Показано је да што је алкил низ дужи солватација Н2 атома је све слабија односно радијална функција има нижу вредност, а молекули воде су на све већем растојању. Молекули воде су најближи Н2 атому за [eeim][Br] што указује да је катјон у овом случају најбоље солватисан. Овај закључак је у складу са експериментално одређеним равнотежним фазним дијаграмима. Ови резултати показују да се компјутерске методе успешно могу користити за предвиђање и селекцију јонских течности са најизраженијом способношћу да индукује бифазни систем. У даљем раду испитивани ДВС су коришћени за екстракцију хидрофобне (Родамин Б) и хидрофилне (Конго црвена) индустријских боја. Добијени партициони коефицијент за Конго ред боја у испитиваним ДВС су знатно већи у поређењу са ситемом октанол-вода, што указује да катјон-ањон интеракције доминирају у овој

екстракцији. У случају Родамина Б, добијене су ниже вредности коефицијента расподеле него у систему октанол вода, што указује да су хидрофобне интеракције кључне за екстракцију ове боје.

У трећем делу су приказани резултати истовремене екстракције пестицида различитих поларности применом ДВС на бази ЈТ. Прво су одређени фазни дијаграми за трокомпонентни систем $\{JT + K_2CO_3 + H_2O\}$. За испитивање су одабране две синтетисане ЈТ ($[beim][DCA]$ и $[beim][Br]$) и две комерцијалне ЈТ ($[bmim][DCA]$ и 1-бутил-1-метилпиролидинијум дицијанамид $[bmpyr][DCA]$). На основу окарактерисане термодинамичке равнотеже способност јонских течности за грађење бифазних система прати следећи низ: $[beim][DCA] > [bmpyr][DCA] > [bmim][DCA] > [beim][Br]$. Показано је да су ЈТ са дицијанамидним анјоном знатно хидрофобније у односу на оне са бромидним анјоном, па према томе бивају лакше исољене, водоничне везе између имидазолијумовог катјона и дицијанамида су много јаче него у случају кад је анјон бромид. Последица тога је да су катјон-анјон интеракције много јаче код $[beim][DCA]$ па је самим тим солватација односно интеракција са молекулима воде знатно слабија. На основу одређених параметара термодинамичке равнотеже испитиваних система (дужине везних линија и нагиби), одређени су услови за екстракцију пестицида тако да за све системе буде исти састав ЈТ и неорганске соли и укупна запремина. Испитана је екстракција пет пестицида (имидаклоприд, ацетамиприд, симазин, линурон и тебуфенозид) који припадају различитим хемијским класама и чије физичкохемијске особине се разликују. Испитивани пестициди се на основу вредности коефицијента расподеле у систему октанол/вода $\log K_{o/w}$ могу сврстати у три групе: поларни са $\log K_{o/w} < 1$ (имидаклоприд); средње поларни, $1 < \log P_{o/w} < 2$ (ацетамиприд) и неполарни пестициди код којих је $\log P_{o/w} > 2$ (симазин, линурон и тебуфенозид). Применом ДВС на бази $[beim][DCA]$ четири од пет пестицида се потпуно екстрахују у ЈТ-фазу. Високе вредности партиционих коефицијента (већи од 200) су добијене и за бифазне системе са $[bmim][DCA]$ и $[bmpyr][DCA]$. У случају бифазног система са $[beim][Br]$ добијени су нешто нижи коефицијенти расподеле за све пестициде (осим тебуфенозида) што се може објаснити релативном расподелом јонске течности између фаза. Поређењем израчунатих логаритама коефицијента расподеле пестицида за ДВС ($\log K_{IL}$) и у систему октанол/вода ($\log K_{o/w}$) уочава се сличан тренд повећања њихових вредности са порастом хидрофобности пестицида. Хидрофилнија односно једињења са нижим $\log K_{o/w}$ (ацетамиприд и имидаклоприд) се потпуно екстрахују у ЈТ-фазу у систему $[beim][DCA]$ када је $\log K_{IL} = \infty$ док је у осталим ДВС та вредност значајно мања. Приказани резултати су показали да применом бифазног система $[beim][DCA]/K_2CO_3$ се постиже потпуна екстракција пестицида различите поларности (од веома хидрофилних до веома хидрофобних) у једном кораку. Према томе, ови системи поседују изузетан потенцијал за примену у области заштите животне средине за успешно, брзо и једноставно уклањање пестицида из реалних узорака као и за пречишћавање индустријских отпадних вода. У циљу бољег разумевања екстракције пестицида применом ДВС са ЈТ односно везе између поларности пестицида, ефикасности екстракције и способности ЈТ да индукују ДВС урађене су ДФТ калкулације. На основу оптимизованих структура израчунат је број нековалентних

интеракција које се образују између молекула пестицида и јонских течности, као и вредности енергија веза. На основу израчунатих вредности закључено је да [beim][DCA] остварује најснажније интеракције са имидаклопридом и ацетомипридом, што је свакако један од разлога за њихову ефикасну екстракцију из водене средине. Међутим, структурно слична ЈТ, [bmim][DCA], која садржи бочни ланац краћи само за једну $-CH_2$ групу има значајно нижу вредност $\log K_{DL}$. Да бисмо објаснили утицај етил групе на $\log K_{DL}$, оптимизоване структуре су подвргнуте додатном испитивању, при чему су на основу квантно-механичких модела израчунате хидрофилне површине молекула пестицида пре и након остваривања интеракција са испитиваном јонском течности. Ефикасност екстракције неког молекула из водене средине зависи од тога колико се ефикасно ЈТ може везати за хидрофилне центре и властитим јонима замени молекуле воде. Показано је да етил група из [beim]⁺ катјона остварује нековалентне интеракције са нитрилном групом из Ацет и са нитро групом из Имид, али и са N и Cl атомима из хлоропиридилних група оба молекула. ДФТ калкулације су објасниле интеракције између ЈТ и пестицида као и механизме екстракције.

У четвором делу приказани су резултати утицаја симетричних алкил ланаца на положајима N1 и N3 у имидазолијумовом прстену на поларност ЈТ, грађење ДВС и екстракцију боја. Синтетисане су 1-етил-3-етилимидазилијум бромид и дицијанамид ([eeim][Br], [eeim][DCA], и 1-бутил-3-бутил имидазилијум бромид и дицијанамид ([bbim][Br], [bbim][DCA]). Одређени су фазни дијаграми за систем {ЈТ + K_3PO_4 + H_2O }. Способност испитиваних ЈТ да награде ДВС опада у следећем низу [bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]. Упоредбењу са свим испитиваним ДВС у овом раду, [bbim][DCA] најбоље гради ВДБ тј. само око 1.55% K_3PO_4 је потребно да би се наградио бифазни систем са 25% [bbim][DCA] и ~73% воде. Са аспекта дизајнирања и оптимизације процеса екстракције за примену ДВС са ЈТ за третман токсичних хемикалија из отпадних вода то је веома битан фактор. Састав ДВС {[bbim][DCA] / K_3PO_4 } се може подесити тако да вода чини преко 80% масеног удела смеше што је са аспекта зелене хемије и употребе нешкодљивих растварача при дизајну иновативних одрживих процеса сепарације високе ефикасности од великог значаја за решавање проблема загађености. На основу експериментално одређених дужина везних линија, оптимизовани су параметри за екстракцију боја (Ремазол брилијант плава Р, РБПР и Оранж 2, ОИ) са проучаваним ДВС. Коефицијент расподеле је разматран са аспекта утицаја јонске течности и структуре испитиваних боја, док су други параметри били константни (рН, неорганска со и састав ДВС). Коефицијенти расподеле боја при датом саставу ДВС опадају у низу [bbim][DCA] > [bbim][Br] > [eeim][DCA] > [eeim][Br]. Највеће вредности коефицијента расподеле за ОИ и РБПР износе 703.5 и 394.4, редом и добијене су применом ДВС са [bbim][DCA]. Обе боје на рН вредностима већим од 12 налазе у негативно наелектрисаном облику. Из тога се може закључити да су кулонове интеракције доминантне и да играју битну улогу при расподели боја између фаза. Хидрофилност/хидрофобност у случају ОИ и РБПР није доминантна карактеристика од које зависи расподела боја између фаза управо из разлога што ове боје нису неутралне у радној рН области. Из тог разлога, коефицијент екстракције није максималан код ДВС са [eeim][Br], која је најхидрофилнија међу испитиваним ЈТ.

Поларност испитиваних јонских течности односно Камлет-Тафтови параметри поларности су одређени помоћу сета солватохромних боја (Рајхардове боје, 4-нитроанилина и N,N-диетил-4-нитроанилина). Анализом π^* параметара (мера поларизабилности растварача) уочава се да су вредности за ЈТ значајно веће у односу на молекулске раствараче пре свега услед јонског карактера ЈТ. Међусобним поређењем π^* вредности низа ЈТ уочава се да је разлика веома мала (вредности варирају за око 10%) јер највећи утицај на овај параметар има поларизабилност имидазолијумовог прстена. Повећањем дужине бочних алкил ланаца на катјону ЈТ незнатно се редукује вредност π^* параметара што је у сагласности са досадашњим истраживањима. Камлет-Тафтов α параметар се односи на способност растварача да донира протон при грађењу водоничне везе са раствором. Испитивани низ ЈТ има веће α вредности у односу на молекулске раствараче као што су ацетон, дихлорометан и хексан али мање када се пореде са водом и метанолом. Утицај анијона ЈТ се испољава преко јачине водоничне везе коју остварује са катјоном ЈТ. Наиме, што је анијон ЈТ базнији то је водонична веза са катјоном јача а самим тим ће интеракција са раствором односно солватохромном пробом преко O...H везе бити слабија односно вредност α параметра ће бити мања. То се јасно уочава када се пореде α вредности [DCA]⁻ и [Br]⁻ за исте катјоне. β параметром се описује способност растварача да донира електрон при грађењу водоничне везе са протоном раствора односно представља базност водоничне везе. Може се закључити да на вредност β параметра много већи утицај има анијон ЈТ док је утицај катјона секундаран. Базност водоничне везе код ЈТ расте са порастом афинитета анијона ЈТ према протону односно обрнуто пропорционала киселости коњугованих киселина анијона ЈТ. Веза између ове две величине нам омогућава да предвидимо вредност β параметра ЈТ израчунавањем ΔG_H на основу чега можемо синтетисати ЈТ са тачно одређеном базношћу водоничне везе.

В. Упоредна анализа резултата дисертације са подацима из литературе

Први резултати формирања двофазно водени системи на бази јонских течности објављени су 2003. године, када су Роџерс и сарадници [K.E. Gutowski, G.A. Broker, H.D. Willauer, J.G. Huddleston, R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: Aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations, J. Am. Chem. Soc. 125(22) (2003) 6632] показали да се мешањем воденог раствора хидрофилне ЈТ ([bmim][Cl]) и концентрованог раствора неорганске соли (K₃PO₄) може индуковати настанак бифазног воденог система. Од тада велики број истраживања се односио на формирање ДВС на бази различитих ЈТ, као и на утицај катјона [Neves, C. M.; Ventura, S. P.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. Evaluation of cation influence on the formation and extraction capability of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. J. Phys. Chem. B 2009, 113, 5194–5199] и анијона [JT Ventura, S. P. M.; Neves, C. M. S. S.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Oliveira, J.; Coutinho, J. A. P. Evaluation of anion influence on the formation and extraction capacity of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. J. Phys. Chem. B 2009, 113, 9304–9310] и неорганске соли [Bridges, N. J.; Gutowski, K. E.;

Rogers, R. D. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt–salt ABS). *Green Chem.* 2007, 9, 177– 183] Shahriari, S.; Neves, C. M. S. S.; Freire, M. G.; Coutinho, J. A. P. Role of the Hofmeister series in the formation of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 7252–7258]. У овој докторској дисертацији синтетисане су нове јонске течности које на положају N3 имидазолијевог прстена имају етил групу, док су до сада синтетисане само јонске течности са метил групом на положају N3 имидазолијевог прстена, што представља нову групу JT на бази имидазолијума. Показано је да JT са етил групом у поређењу са JT са метил групом боље граде ДВС односно потребне су мање количине JT и неорганске соли, а смањење количине раствора у екстракционим процесима је једно од правила зелене хемије. Такође у овом раду су у циљу бољег разумевања експериментално добијених резултата и интеракције између анјона и катјона јонске течности и грађења ДВС урађене DFT калкулације и МД симулације, које су показале да се компјутерске методе успешно могу користити за предвиђање и селекцију јонских течности са најизраженијом способношћу да индукује бифазни систем. Слични резултати нису пронађени у литератури.

Нове јонске течности на бази 1-алкил-3-етилимидазолијум катјона са бромидним анјоном су синтетисане применом класичне синтезе и микроталасне синтезе. Иако су у данашње време JT добро позната класа једињења, и путеви синтезе су углавном добро описани [T, Welton, Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis, *Chem. Rev.*, 1999, 99 (8), pp 2071–2084], у овој дисертацији је показано да синтеза имидазолијум JT са бромидним анјоном која је дуготрајна и захтева ниске температуре, може бити замењена микроталасном синтезом која је неупоредиво краћа, троши мање енергије а даје исте приносе и чистоће JT. Ово такође спада у обалст зелене хемије.

Тренд у истраживањима са јонским течностима је њихова примена [M.G. Freire, A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 4966–4995]. Тако се ДВС са јонским течностима примењена за екстракцију алкалоида S-глауцина из биљног материјала [C. Papaveraceae, M.G. Bogdanov, I. Svinyarov, R. Keremedchieva, A. Sidjimov, Ionic liquid-supported solid–liquid extraction of bioactive alkaloids. I. New HPLC method for quantitative determination of glaucine in *Glaucium flavum*, *Sep. Purif. Technol.* 97 (2012) 221–227], хормона [T.B.V. Dinis, H. Passos, D.L.D. Lima, V.I. Esteves, J.A.P. Coutinho, M.G. Freire, One-step extraction and concentration of estrogens for an adequate monitoring of wastewater using ionic-liquid-based aqueous biphasic systems, *Green Chem.* 17 (2015) 2570–2579], лекова [M. Zawadzki, F.A. Silva, U. Domańska, J.A.P. Coutinho, S.P.M. Ventura, Recovery of an antidepressant from pharmaceutical wastes using ionic liquid-based aqueous biphasic systems, *Green Chem.* 18 (2016) 3527–3536], текстилних боја [A.M. Ferreira, J.A.P. Coutinho, A.M. Fernandes, M.G. Freire, Complete removal of textile dyes from aqueous media using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 128 (2014) 58–66], β -каротена [M.S. Rajabi, M. Moniruzzaman, H. Mahmood, M. Sivapragasam, M. A. Bustam, Extraction of β -

carotene from organic phase using ammonium based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 227 (2017) 15–20], итд. Екстракција изабраних хидрофилних и хидрофобних боја применом ДВС на бази 1-алкил-3-етилимидазолијум ЈТ су показали да овај систем успешно екстрахује хидрофилне молекуле што је значајан напредак у екстракционим процесима на бази органских растварача у којима је управо овакве молекуле тешко екстраховати.

Прегледом литературе је пронађено да само један рад описује екстракцију пестицида применом ДВС на бази ЈТ [F. Moscoso, F.J. Deive, J.M.S.S. Esperança, A. Rodríguez, Pesticide removal from aqueous solutions by adding salting out agents, *Int. J. Mol. Sci.* 14 (2013) 20954–20965]. Тако да резултати приказани у овој дисертацији представљају оригинални допринос са више аспеката: урађена је истовремена екстракција пестицида различите поларности у једном кораку, при којој су пестициди порпуно екстраховани у фазу богату ЈТ. Резултати показују да примењени системи поседују изузетан потенцијал за примену у области заштите животне средине за успешно, брзо и једноставно уклањање пестицида из реалних узорака односно за пречишћавање индустријских отпадних вода [Aleksandra Dimitrijevic, Ljubisa Ignjatovic, Aleksandar Tot, Milan Vranes, Nebojša Zec, Slobodan Gadzuric, Tatjana Trtic-Petrovic, Simultaneous Extraction of Pesticides of Different Polarity Applying Aqueous Biphasic Systems Based on Ionic Liquids, *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 243, 646-653]. У циљу бољег разумевања екстракције пестицида применом ДВС са ЈТ односно везе између поларности пестицида, ефикасности екстракције и способности ЈТ да индукују ДВС урађене су ДФТ калкулације. Прегледом литературе је утврђено да је у овом раду по први пут комјутерска симулација примењена за објашњење механизма екстракције у ДВС, што представља оригинални допринос.

Такође, у дисертацији су приказани резултати који нису још увек објављени, а односе се на синтезу и примену симетричних N,N'-диалкил имидазолијум јонских течности које до сада нису објављене у литератури. Посебно интересантне резултате са аспекта дизајнирања и оптимизације процеса екстракције за примену ДВС са ЈТ за екстракцију представљају резултати формирања ДВС са [bbim][DCA]. Наиме састав ДВС са обвом ЈТ се може подесити тако да вода чини преко 80% масеног удела смеше што је са аспекта зелене хемије и употребе нешкодљивих растварача при дизајну иновативних одрживих процеса сепарације високе ефикасности од великог значаја за решавање проблема загађености.

Г. Научни радови и саопштења публиковани из резултата дисертације

Кандидаткиња Александра Димитријевић је из резултата дисертације публиковала 3 рада у врхунским међународним часописима као и 4 саопштења на међународним и националним скуповима.

Врхунски међународни часопис (M21)

1. Aleksandra Dimitrijević, Tatjana Trtić-Petrović, Milan Vraneš, Snežana Papović, Aleksandar Tot, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić, Liquid–Liquid Equilibria in Aqueous 1-Alkyl-3-methylimidazolium- and 1-Butyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016, 61(1), 549-555.

IF= 2.323 (2016)

2. Aleksandra Dimitrijević, Nebojša Zec, Nikola Zdolšek, Sanja Dožić, Aleksandar Tot, Slobodan Gadžurić, Milan Vraneš, Tatjana Trtić-Petrović, Aqueous biphasic system formation using 1-alkyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids as new extractants, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 40 (X), 152-160.

IF= 4.421 (2016)

3. Aleksandra Dimitrijevic, Ljubisa Ignjatovic, Aleksandar Tot, Milan Vranes, Nebojša Zec, Slobodan Gadzuric, Tatjana Trtic-Petrovic, Simultaneous Extraction of Pesticides of Different Polarity Applying Aqueous Biphasic Systems Based on Ionic Liquids, *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 243, 646-653.

IF= 3.648 (2016)

Саопштење са међународног скупаштампано у целини (M33)

1. Tatjana Trtić-Petrović, Aleksandra Dimitrijević, Ionic liquid based liquid-liquid microextraction for sample preparation before HPLC analysis of pesticides, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection with international participation, Vršac 21-24. maj 2013., Book of Abstracts: 172-173.

2. A. Dimitrijević, T. Trtić-Petrović, Phase diagrams of the selected aqueous two-phase systems based on ionic liquids, 12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry-Physical Chemistry 2014, Proceedings Volume, p. xxx-xxx, Belgrade, Serbia 2014

3. Aleksandra Dimitrijević, Nebojša Zec, Nikola Zdolšek, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić, Tatjana Trtić-Petrović, The salting-out effect and impact of temperature on phase diagrams of aqueous biphasic systems based on novel synthesized dicyanamide ionic liquids, 53rd Meeting of the Serbian Chemical Society, Kragujevac, 2016

Саопштење са међународног скупаштампано у изводу (M34)

1. Dimitrijević, S. Dožić, M. Vranes, N. Zec, T. Trtić-Petrović, Synthesis of N,N'-dialkyl-imidazolium bromide ionic liquids and application for building aqueous biphasic systems, C OST CM 1206 meeting and workshop Advances on green technologies, 19-20 April, 2016, Poznan, Poland, Proceedings, p.22.

Саопштење са националног скупаштампано у целини (М63)

1. Dimitrijević, N. Zec, N. Zdolšek, A. Tot, M.B. Vraneš, T.M. Trtić-Petrović, S.B. Gadžurić, Ekstraksije odabranih polutanata iz vode primenom jonskih tečnosti, Konferencija Otpadne vode, komunalni i čvrsti otpad i opasan otpad, 5-7. April 2017, Vršac, Zbornik radova: 36-41 (2017).

Д. ЗАКЉУЧАК КОМИСИЈЕ

На основу изложеног комисија закључује да резултати кандидата Александре Димитријевић, мастер физикохемичара, приказани у оквиру ове докторске дисертације представљају оригиналан и значајан научни допринос области физичке хемије, посебно њеним ужим научним областима – заштити животне средине и развоју сепарационих процеса. Део резултата докторске дисертације публикован је у три рада у врхунском међународним часописима на којима је кандидаткиња први аутор; као и у виду три саопштења на скуповима од међународног значаја штампана у целини, једно саопштење на скупу од међународног значаја штампана у изводу и једно саопштење на скупу од националног значаја штампано у целини.

На основу изложеног, Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију мастер физикохемичара Александре Димитријевић под насловом

„Испитивање бифазних водених система на бази N,N’-диалкил-имидазолијум јонских течности и њихова примена за екстракцију органских загађивача“

и предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да прихвати и одобри њену јавну одбрану, чиме би били испуњени сви услови да кандидат стекне звање *доктор физичкохемијских наука*.

У Београду, 16.10.2017.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:

др Љубиша Игњатовић, ванредни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Татјана Тртић-Петровић, научни саветник
Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у Београду

др Биљана Шљукић-Паунковић, доцент
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Слободан Гаџурић, редовни професор
Природно-математички факултет, Универзитет у Новом Саду