

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ  
ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ  
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ

**Предмет:** Извештај комисије за оцену и одбрану докторске дисертације кандидата мр Михајла Гигова, магистра физичкохемијских наука, под насловом:

**„Утицај термичког, ултразвучног и микроталасног поља  
на изотермну кинетику формирања фулерола“**

Наставно-научно веће Факултета за физичку хемију на V редовној седници одржаној 12.02.2015. године одобрило је ову тему. Веће научних области природних наука Универзитета у Београду на својој XIV седници одржаној 26.02.2016. године прихватило је предложену тему докторске дисертације. Наставно-научно веће Факултета за физичку хемију на својој IX ванредној седници одржаној 16.09.2016. године донело је одлуку да се докторска дисертација кандидата мр Михајла Гигова, магистра физичкохемијских наука под називом: „Утицај термичког, ултразвучног и микроталасног поља на изотермну кинетику формирања фулерола“ врати на дораду.

На IX редовној седници Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију одржаној 14.06.2018. године именовани смо за чланове Комисије за оцену дорађене докторске дисертације и одбрану докторске дисертације, о чему подносимо следећи

## **ИЗВЕШТАЈ**

### **A. Приказ садржаја дисертације**

Докторска дисертација кандидата мр Михајла Гигова, магистра физичкохемијских наука написана је на 121-ој страни у складу са упутством за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду. Пагиниран текст је подељен у 11 поглавља: **Увод и циљеви** (2

стране), **Физичкохемијска својства и примена фулерола** (10 страна), **Поступци добијања фулерола** (9 страна), **Модел механизма формирања фулерола** (6 страна), **Кинетика формирања фулерола** (2 стране), **Утицај микроталасног и ултразвучног поља на кинетику хемијских реакција и физичкохемијских процеса** (4 стране), **Механизам деловања међуфазне катализе** (3 стране), **Материјали и методе** (14 страна), **Резултати и дискусија** (46 страна), **Закључак** (2 стране) и **Литература** (8 страна) и **Биографија аутора** са списком радова проистеклих из докторске дисертације (2 стране), а укључује додатне прилоге прописане правилима Универзитета у Београду о подношењу докторске дисертације на одобравање (Изјаву о ауторству, Изјаву о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада, Изјаву о коришћењу).

Докторска дисертација садржи укупно 15 табела (од чега је 1 из резултата доступних из научне литературе а 14 представљају научни допринос кандидата), 46 слика (18 слика из литературе и 28 слика из приказа властитих резултата) и 83 библиографских јединица које су наведене по редоследу појављивања у тексту.

## **Б. Опис резултата дисертације**

У поглављу „**Увод и циљеви**“ (2 стране) јасно је приказана научна актуелност предложене теме и прецизно дефинисани основни циљеви дисертације. У оквиру поглавља „**Физичкохемијска својства и примена фулерола**“ (10 страна) приказана су основна физичкохемијска својства фулерола (хемијски састав, број хидроксилних група, FTIR, UV-VIS,  $^{13}\text{C}$  NMR, фотоелектрични и емисиони спектри фулерола, TG и DSC криве) и основне области примене фулерола.

У поглављу „**Поступци добијања фулерола**“ (9 страна) детаљно су приказани литературно доступни поступци о синтези фулерола  $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ : директном полихидроксилацијом фулерена, потпуном супституцијом атома брома из  $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$  и нуклеофилном супституцијом нитро или сулфатних група адираних на  $\text{C}_{60}$ .

*Husebo*-ов, *Kokubo*-ов, *Wang*-ов, *Zhang*-ов и *Afreen*-ов механизам формирања  $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$  приказан је у поглављу „**Модел механизма формирања фулерола**“ (6 страна).

У поглављу „**Кинетика формирања фулерола**“ (2 стране) дат је преглед литературно доступних информација о кинетици формирања фулерола (*Li* и *Adnađević*).

Литературни преглед утврђених чињеница и објашњења утицаја микроталасног и ултразвучног поља на кинетику хемијских реакција и физичкохемијских процеса дат је у поглављу „**Утицај микроталасног и ултразвучног поља на кинетику хемијских реакција и физичкохемијских процеса**“ (4 стране).

У поглављу „**Механизам деловања међуфазне катализе**“ (3 стране) приказани су основни механизми (*Starks*-ов и *Maksoza*-ов) деловања међуфазног катализатора.

У делу „**Материјали и методе**“ (14 страна) детаљно је описана синтеза фулерола у присуству међуфазних катализатора, цетилтриметиламонијумбромида (СТАВ) и тетрабутилмонијумхидроксида (ТВАН), у условима деловања различитих физичких поља (термичког, ултразвучног и микроталасног). Приказане су извршене модификације на ултразвучном и микроталасном уређају са којима је остварена контрола температуре и одржавање изотермних услова у реакционом систему ( $T \pm 1^{\circ}\text{C}$ ). Прецизно је описана спектрофотометријска метода за одређивање степена конверзије фулерена у фулерол. Описане су методе („*single-step*“ апроксимација, изоконверзиона метода и метода уклапања у реакционе моделе) и поступци за одређивање хемијског састава производа реакције и броја хидроксилних група, снимања FTIR спектра и TG кривих.

У првом делу поглавља „**Резултати и дискусија**“ (46 страна) приказане су промене у VIS спектру органске фазе реакционе смеше током реакције формирања фулерола из којих се јасно види да током реакције полихидроксилације  $\text{C}_{60}$  долази до нестајања  $\text{C}_{60}$  из органске фазе. Резултати елементарне анализе, IR спектри и неизотермне TG криве производа реакције формирања фулерола у условима деловања различитих физичких поља приказани су у другом делу овог поглавља. На основу приказаних резултата закључено је да у свим испитиваним системима долази до формирања  $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ . Изотермне кинетичке криве формирања фулерола у условима конвенционалног загревања у присуству међуфазних катализатора СТАВ и ТВАН у опсегу температура од 293K до 313K приказане су у трећем делу овог поглавља. Применом: „*single-step*“ апроксимације, методе уклапања у реакционе моделе и изоконверзионе методе утврђено је да кинетика реакције формирања фулерола у условима деловања термичког поља, без обзира на коришћени тип међуфазног катализатора има један кинетички лимитирајући ступањ и може се

моделовати моделом кинетике хемијске реакције првог реда у односу на фулерен. Упоредном анализом утврђених кинетичких параметара констатовано је да су: а) моделне константе брзине формирања фулерола у присуству ТВАН од 2,3 до 3,1 пута веће од одговарајућих вредности константи брзине у присуству СТАВ, б) вредности кинетичких и термодинамичких параметара формирања фулерола у присуству ТВАН ниже од вредности кинетичких параметара у присуству СТАВ. Анализом утицаја брзине мешања у реакционом систему на вредност константе брзине реакције закључено је да међуфазни катализатор СТАВ у реакцији формирања фулерола делује и складу са интерфацијалним механизмом, а ТВАН у складу са екстракционим механизмом. Изотермне кинетичке криве формирања фулерола у присуству СТАВ међуфазног катализатора у условима деловања ултразвучног поља приказане су у следећем делу овог поглавља. Применом: „*single-step*“ апроксимације, методе уклапања у реакционе моделе и изоконверзионе методе закључено је да: а) реакција формирања фулерола има један кинетички лимитирајући ступањ, б) кинетика формирања може се моделовати моделом кинетике хемијске реакције првог реда, в) вредности изотермних константи брзине веће су од одговарајућих вредности при конвенционалном загревању и г) вредности кинетичких параметара реакције мање су од вредности при конвенционалном загревању.

У следећем делу овог поглавља извршена је упоредна анализа утврђених кинетичких података о формирању фулерола у условима деловања термичког, ултразвучног и микроталасног поља. На основу ње закључено је да: а) тип физичког поља не утиче на механизам и кинетички модел формирања фулерола, б) ултразвучно и микроталасно поље значајно повећавају изотермну брзину формирања фулерола, ц) ултразвучно и микроталасно поље значајно смањују вредност кинетичких параметара (енергија активације и предекспоненцијални фактор) формирања фулерола, д) прегревање и присуство „врхних“ тачака није узрок повећања брзине формирања фулерола у условима деловања ултразвучног и микроталасног поља и е) између вредности кинетичких параметара добијених у условима деловања различитих физичких поља постоји корелациона веза (компензациони ефекат).

У последњем делу овог поглавља изложене су основне претпоставке модела механизма активације молекула реактаната путем селективног преноса енергије (SET модел). На основу тог модела израчуната је: а) вредност таласног броја вибрације у молекулу C<sub>60</sub> на

којој се врши активација молекула  $C_{60}$ , б) вредност броја кваната ( $n$ ) који се селективно преносе из реакционе средине на молекул реактанта и одређују вредност енергије активације, в) вредност фактора анхармоничности у молекулу реактаната и г) објашњен је утицај различитих физичких поља на кинетику реакције формирања фулерола.

У поглављу „**Закључак**“ (2 стране) сумирани су утврђени резултати о утицају типа коришћеног међуфазног катализатора и деловања физичких поља на изотермну кинетику формирања фулерола.

## **В. Упоредна анализа резултата докторске дисертације са резултатима из литературе**

У литератури постоји изузетно мало радова у којима је проучавана кинетика формирања фулерола, утицај типа међуфазног катализатора на кинетику и утицај примењеног физичког поља на кинетику формирања фулерола (ултразвучно и микроталасно поље). У раду *Li* и сарадника [1] испитиван је утицај типа међуфазног катализатора на брзину формирања фулерола и утврђено је да ТВАН драматично убрзава реакцију формирања фулерола. Упоредна анализа изотермне кинетике формирања фулерола у присуству СТАВ у условима конвенционалног и микроталасног загревања приказана је у раду *Adnađević*-а и сарадника [2]. У литератури нема података о кинетици формирања фулерола у присуству међуфазног катализатора ТВАН, кинетици формирања фулерола у присуству СТАВ у условима деловања ултразвучног поља и деловању физичких поља на кинетику формирања фулерола. Резултати утврђени у овој дисертацији указују да тип међуфазног катализатора значајно утиче на брзину формирања фулерола, вредност кинетичких параметара и механизам деловања међуфазног катализатора, али не утиче на кинетички модел реакције и број кинетички лимитирајућих стадијума реакције. На основу утврђених резултата у овој дисертацији може се закључити да тип физичког поља значајно утиче на брзину формирања фулерола и вредност кинетичких параметара, али не утиче на механизам активације молекула реактаната, број кинетички лимитирајућих ступњева и кинетички модел.

1. Li J., Takeuchi A., Ozawa M., Li X., Saigo K., Kitazawa K., C<sub>60</sub> fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides, *Journal of Chemical Society. Chemical Communication* (1993) 1784-85.
2. Adnađević B., Gigov M., Sindjic M., Jovanović J., Comparative study on isothermal kinetics of fullerol formation under conventional and microwave heating, *Chemical Engineering Journal* 140 (2008) 570–577.

### **Г. Научни радови и саопштења у којима су публиковани резултати из докторске дисертације**

#### **Радови у истакнутим међународним часописима (M22)**

1. **Gigov M.**, Adnadjević B., Jovanović J., Effect of Ultrasonic Field on Isothermal Kinetics of Fullerene Polyhydroxylation, *Science of Sintering*, 48 (2016) 259-272

#### **Радови у међународним часописима (M23)**

1. **Gigov M.**, Jovanović J., Adnađević B., Isothermal kinetics of C<sub>60</sub> polyhydroxylation in a two-phase system in the presence of tetrabutylammonium hydroxide, *Reaction kinetics mechanisms and catalysis*, 122 (2017) 741-755.
2. Adnadjevic B., **Gigov M.**, Jovanović J., The effects of external physical fields on the isothermal kinetics of fullerol formation, *Reaction kinetics mechanisms and catalysis*, 123 (2018) 269-286.

#### **Саопштења са скупова међународног значаја штампана у целини (M33)**

1. Adnadjevic B., **Gigov M.**, Jovanovic J., Effects of ultrasonic and microwave fields on isothermal kinetics of fullerol formation, 5th International Congress of Serbian Society of Mechanics, Arandjelovac, Serbia, June 15-17, 2015, Proceedings M3B, ISBN: 978-86-7892-715-7

### **Д. Закључак комисије**

На основу приказаних резултата и датих оцена у Извештају, Комисија је закључила да су резултати кандидата оригинални и да ће значајано продубити сазнања у области кинетике формирања фулерола. Делови дисертације публиковани су у виду 3 (три) рада у међународним часописима, од тога 1 (један) у истакнутом међународном часопису и 2

(два) у међународном часопису а 1 (једно) саопшење са скупа међународног значаја штампано у целини.

На основу свега изложеног, Комисија позитивно оцењује докторску дисертацију за стицање звања доктора физичкохемијских наука мр Михајла Гигова, магистра физичкохемијских наука, под насловом:

**„Утицај термичког, ултразвучног и микроталасног поља  
на изотермну кинетику формирања фулерола“**

и предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију, Универзитета у Београду, да прихвати оцену комисије и одобри јавну одбрану докторске дисертације.

У Београду, 20.07.2018. године.

Чланови Комисије за оцену и одбрану докторске дисертације:

1. Др Боривој Аднађевић, редовни професор  
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

2. Др Драгомир Станисављев, редовни професор  
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

3. Др Александар Поповић, редовни професор  
Хемијски факултет, Универзитет у Београду

4. Др Јелена Јовановић, научни саветник,  
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду