



Универзитет у Београду
Факултет за физичку хемију

НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ ФАКУЛТЕТА ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Предмет: Извештај комисије за оцену и одбрану урађене докторске дисертације кандидата мастер физикохемичара Марка Којића

Одлуком Наставно-научног већа Факултета за физичку хемију, са I редовне седнице одржане 15. октобра 2020. године, именовани смо за чланове комисије за оцену и одбрану урађене докторске дисертације кандидата **мастера физикохемичара Марка Којића**, под насловом: **Теоријско истраживање структуре и релаксационих механизма фотопобуђеног авобензона помоћу *ab initio* метода.**

Израда докторске дисертације под наведеним насловом одобрена је одлуком Наставно-научног већа са IX редовне седнице од 8. јуна 2017. године. На основу те одлуке, Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је, на својој 7. седници од 29.06.2017. године, дало сагласност да се прихвати предложена тема докторске дисертације.

На основу прегледа и анализе докторске дисертације кандидата, комисија подноси Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду следећи

ИЗВЕШТАЈ

A. Приказ садржаја докторске дисертације

Докторска дисертација кандидата Марка Којића, мастер физикохемичара, је написана на 80 страна, у складу са Упутством за обликовање докторске дисертације Универзитета у Београду. Докторска дисертација садржи следећа поглавља: Увод (6 стране), Рачунарске методе (11 страна), Резултати и дискусија (40 страна), Закључак (2 стране), Литература (107 литературних навода, 8 страна). Поред наведеног, дисертација садржи насловне стране и Изводе на српском и енглеском језику, списак чланова комисије за одбрану дисертације, Захвалницу и Садржај. Кандидат је уз текст докторске дисертације приложио Биографију и прилоге прописане правилима Универзитета о подношењу докторске дисертације на одобравање (4 стране). Дисертација садржи 37 слика и 4 табеле.

Поглавље Увод, се састоји од две целине. У првој целини су описане спектралне области ултра-љубичастог зрачења, негативна дејства ултра-љубичастог зрачења на ћелије коже и најчешће коришћени честични и органски ултра-љубичасти филтери. У



другом делу, описан је предмет и циљ истраживања, као и значај и актуелност проблематике истраживања авобензона. На крају поглавља, дат је списак научних радова кандидата који су проистекли из докторске дисертације.

Поглавље Рачунарске методе састоји се из четири целине. У њему су дати основе квантнохемијских метода које су коришћене у истраживачком раду представљеном у тези. Прва целина се односи на молекулску Шредингерову једначину и Борн-Опенхајмерову апроксимацију. У тој целини су разматрани различити чланови који се појављују у молекулском хамилтонијану и њихов значај и допринос у решавању електронског и језгарног кретања у молекулима. У другој целини, укратко је представљена Хартри-Фокова апроксимација која је од велико значаја за *ab initio* методе. Трећа целина приказује теорију функционала електронске густине. У њој су представљене теореме на којима се заснива теорија функционала електронске густине, Кон-Шамова једначина, различите врсте функционала и начини на који могу да се одреде побуђена електронска стања помоћу теорије функционала електронске густине. У четвртој целини је дат приказ *ab initio* методе спрегнутих кластера која је такође коришћена у дисертацији.

Поглавље Резултати и дискусија садржи три целине. У првој целини дат је опис побуђених електронских стања и механизма електронске релаксације авобензона. У тој целини су детаљно разматрани различити таутомери који могу настати током електронске релаксације авобензона. У другој целини разматрана је термална таутомеризација авобензона. Предложена су два механизма и дискутовани су прелазни таутомери. Трећа целина се односи на утицај интрамолекулског прелаза протона на апсорпционе електронске спектре авобензона. У све три целине, описани су модели авобензона и теоријске методе које су коришћене.

Поглавље Закључак даје сажет приказ резултата и закључака истраживања обухваћених овом докторском дисертацијом.

У поглављу Литература наведене су цитиране референце по редоследу њиховог појављивања.

Б. Опис резултата докторске дисертације

Предмет истраживања ове докторске дисертације је био испитивање механизма фото-термалне таутомеризације авобензона (4-терц-бутил-4'-метоксидибензоилметана) која је одговорна за губитак способности апсорпције тог органског филтера у UVA области. Својства хелатног енолног облика авобензона и његових ротамера насталих ротацијом око хидроксилне (не-хелатни енолни ротамер), једноструке (ротамер Z) и двоструке (ротамер E) угљеник-угљеник везе су истраживана у основном и побуђеним синглетним и триплетним електронским стањима. Физичкохемијске трансформације



авобензона су проучаване теоријски помоћу теорије функционала електронске густине и методе спрегнутих кластера.

Структуре изомера авобензона у гасној фази се не разликују значајно у поређењу са структурама у ацетонитрилу. Ипак, утврђено је да се енергијски садржај молекула у поларном растварачу разликује од оног у гасној фази. Посебно се то односи на не-хелатни енолни ротамер настао раскидањем интрамолекулске водоничне везе у хелатном енолном облику. Делокализација π електрона у хелатном прстену је значајна и нађено је да је она повезана са UVA апсорпцијом авобензона. Ротамер E задржава делимичну делокализацију π електрона, док ротамер Z нема то својство.

Израчуната су побуђена електронска стања хелатног енолног таутомера и утврђено је да је прво синглетно $\pi\pi^*$ стање одговорно за јаку UVA апсорпцију авобензона. Друго синглетно стање има $\pi\pi^*$ карактер и стога много мању осцилаторну јачину. Ипак, резултати ове дисертације показују да вибронско спрезање $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ стања услед топлотног језгарног кретања може значајно повећати апсорпцију $\pi\pi^*$ стања. Посебно значајан резултат дисертације се односи на објашњавање улоге квантних језгарних ефеката на апсорпциони профил $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ стања.

У дисертацији су предложени механизми формирања свих проучаваних ротамера. Ротамер E настаје ротацијом хелатног енолног облика око двоструке угљеник-угљеник везе при чему долази до пресецања $\pi\pi^*$ и основног електронског стања. Ротамер Z се ствара ротацијом око једноструке угљеник-угљеник везе у основном или најнижем побуђеном триплетном стању. Реакциони механизам који укључује побуђено синглетно $\pi\pi^*$ стање је мање вероватан за тај ротамер. Не-хелатни енолни ротамер настаје ротацијом хидроксилне групе у $\pi\pi^*$ стању при чему долази до пресецања са $\pi\pi^*$ стањем.

У дисертацији је проучаван и кето изомер јер је он у триплетном стању одговоран за фотодеградацију авобензона. Оптимизација кето таутомера у најнижем триплетном стању је открила да постоје два енергијски блиска локална минимума који имају $\pi\pi^*$ и $\pi\pi^*$ карактер. Њихова релативна енергија зависи од поларности средине у којој се налазе. У поларним растварачима је $\pi\pi^*$ минимум стабилнији док је у неполарним растварачима нестабилнији. Различите фотостабилности авобензона у поларним и непларним растварачима су доведене у везу са овим минимумима.

Предложена су два механизма за трансформацију хелатног енолног облика до кето облика у основном електронском стању. У првом механизму, хидроксилна група хелатног енолног таутомера се ротира при чему нестаје хелатни прстен. Затим, долази до ротације око једноструке угљеник-угљеник везе која је праћена премештањем атома водоника на угљеников атом и настанком кето облика. Други механизам укључује ротацију око двоструке угљеник-угљеник везе. Релативне Гибсове енергије свих хемијских врста у овим механизмима су израчунате и предложено је да се кето облик ствара првим механизмом због мањих енергијских баријера.



В. Упоредна анализа резултата докторске дисертације са подацима из литературе

Авобензон је један од најкоришћенијих филтера у козметичким препаратима за заштиту од UVA зрачења [1]. Иако хелатни енолни таутомер има огроман практични значај у апсорпцији зрачења, његова фото-термална таутомеризација није до краја испитана услед сложености механизма који зависи од поларности растварача. Два најзаступљенија таутомера авобензона су хелатни енолни таутомер који апсорбује у UVA области и кето таутомер који апсорбује у UVC области. Хелатни енолни таутомер је стабилнији од кето таутомера, али константа равнотеже зависи од растварача [2]. Кето таутомер може настати услед апсорпције зрачења хелатног енолног таутомера у поларним непротичним растварачима као што су диметилсулфоксид [3] и ацетонитрил [4], док у неполарним и протичним растварачима стварање кето таутомера није примећено. Пошто је кето таутомер термодинамички мање стабилан од хелатног енолног таутомера, он се за око 5 сати у мраку трансформише у хелатни енолни таутомер [4]. Ова реверзна таутомеризација се не може започињати озрачивањем кето таутомера. Са друге стране, фотопобуђивање кето таутомера у UVC области доводи до настанка триплетног стања које је прекурсор за фотодеградацију авобензона [3]. Фотодеградација Норишевог типа I се дешава у неполарним растварачима док је у поларним протичним растварачима скоро занемарљива [3,5]. Поред кето-енолне таутомеризације и фотодеградације, фотопобуђени авобензон подлеже и изомеризацији око једноструке и двоструке угљеник-угљеник везе [6-10]. На тај начин се стварају кратко живећи изомери Z и E који се трансформишу у хелатни енолни и кето таутомер.

Кандидат је у докторској дисертацији утврдио релативну стабилност свих изомера авобензона у вакууму и ацетонитрилу. Предложени су механизми настанка прелазних изомера у основном и побуђеним електронским стањима. Такође је утврђено да постоје два локална минимума у најнижем побуђеном триплетном стању кето таутомера чија релативна стабилност зависи од поларности растварача. Реактивнији $\pi\pi^*$ минимум је одговоран за фотодеградацију у неполарним растварачима док је мање реактиван $\pi\pi^*$ минимум одговоран за одсуство фотодеградације у поларним растварачима. Поред тога, у дисертацији је објашњено да и тамно $\pi\pi^*$ стање хелатног енолног таутомера може бити директно побуђено и да оно доприноси апсорпционом спектру.

[1] N. A. Shaath, Ultraviolet filters, Photochem. Photobiol. Sci., 9, 464-469 (2010)

[2] J. Zawadiak and M. Mrzyczek, UV absorption and keto–enol tautomerism equilibrium of methoxy and dimethoxy 1, 3-diphenylpropane-1, 3-diones, Spectrochim. Acta, Part A, 75, 925-929 (2010)

[3] G. Mturi, B. S. Martincigh, Photostability of the sunscreensing agent 4-tert-butyl-4'-methoxydibenzoylmethane (avobenzon) in solvents of different polarity and proticity, J. Photochem. Photobiol., A, 200, 410-420 (2008)



- [4] M. Yamaji, M. Kida, Photothermal Tautomerization of a UV Sunscreen (4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethane) in Acetonitrile Studied by Steady-State and Laser Flash Photolysis, *J. Phys. Chem. A*, 117, 1946-1951 (2013)
- [5] W. Schwack and T. Rudolph, Photochemistry of dibenzoyl methane UVA filters Part 1, *J. Photochem. Photobiol., B*, 28, 229-234 (1995)
- [6] D. Veierov, T. Bercovici, E. Fischer, Y. Mazur and A. Yogevev, Photoisomerization of the enol form of 1, 3-dicarbonyl compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2723-2729 (1977)
- [7] S. Tobita, J. Ohba, K. Nakagawa and H. Shizuka, Recovery mechanism of the reaction intermediate produced by photoinduced cleavage of the intramolecular hydrogen bond of dibenzoylmethane, *J. Photochem. Photobiol., A*, 92, 61-67 (1995)
- [8] P. K. Verma, F. Koch, A. Steinbacher, P. Nuernberger and T. Brixner, Ultrafast UV-induced photoisomerization of intramolecularly H-bonded symmetric β -diketones, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 14981-14989 (2014)
- [9] A. D. Dunkelberger, R. D. Kieda, B. M. Marsh and F. F. Crim, Picosecond dynamics of avobenzene in solution, *J. Phys. Chem. A*, 119, 6155-6161 (2015)
- [10] P. K. Verma, A. Steinbacher, F. Koch, P. Nuernberger and T. Brixner, Monitoring ultrafast intramolecular proton transfer processes in an unsymmetric β -diketone, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 8459-8466 (2015)

Г. Научни радови публиковани из резултата докторске дисертације

Кандидат Марко Којић је из резултата докторске дисертације објавио један рад у врхунском међународном часопису (M21), један рад у истакнутом међународном часопису (M22) и један рад у међународном часопису (M23). Кандидат је први аутор на сва три рада.

Радови у врхунским међународним часописима (M21):

M. Kojić, M. Petković, M. Etinski, A new insight into photochemistry of avobenzene in gas phase and acetonitrile from *ab initio* calculations, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 22168-22178 (2016), doi: 10.1039/c6cp03533g
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cp/c6cp03533g#!divAbstract>



Радови у истакнутим међународним часописима (M22):

M. Kojić, I. Lyskov, B. Milovanović, C. M. Marian, M. Etinski, The UVA response of enolic dibenzoylmethane: beyond the static approach, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 18, 1324-1332 (2019), doi: 10.1039/C9PP00005D
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/pp/c9pp00005d#!divAbstract>

Радови у међународним часописима (M23):

M. Kojić, M. Petković, M. Etinski, Unrevealing mechanism of thermal tautomerization of avobenzene by means of quantum chemical calculations, *J. Serb. Chem. Soc.*, 81, 1393-1406 (2016), doi: 10.2298/JSC160531085K
<http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51391600085K#.X6sRLVDkWUI>

Д. Провера оргиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације проверена је на начин прописан Правилником о поступку провере оргиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22 06. 2018.) Помоћу програма *iThenticate*, дана 9. 11. 2020., утврђено је да количина подударана текста са другим изворима износи 7 %. Овај степен подударности последица је коришћења стручних израза, математичких формула, литературних навода, општих израза на почетним страницама и података објављених у научним радовима проистеклих из дисертације што је у складу са чланом 9. Правилника. Стога, сматрамо да је утврђено да је докторска дисертација кандидата Марка Којића у потпуности оргинална, као и да су у потпуности задовољена академска правила цитирања.

Ђ. Закључак комисије

На основу изложеног Комисија закључује да резултати кандидата Марка Којића, мастер физикохемичара, представљени у оквиру докторске дисертације чине оригиналан и значајан допринос научној области физичка хемија – квантна хемија. Из резултата дисертације кандидата проистекла су три научна рада у међународним часописима (по један у категоријама M21, M22 и M23). У складу са тим, комисија позитивно оцењује докторску дисертацију кандидата Марка Којића, мастер физикохемичара, под насловом „**Теоријско истраживање структуре и релаксационих механизма фотопобуђеног авобензона помоћу *ab initio* метода**“ и сматра да кандидат испуњава услове прописане од стране Универзитета у Београду и услове дефинисане Правилником о изради и оцени докторске дисертације на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду. Комисија стога предлаже Наставно-научном већу Факултета за физичку хемију Универзитета у Београду да



University of Belgrade
**FACULTY OF
PHYSICAL CHEMISTRY**
www.ffh.bg.ac.rs

Studentski trg 12-16, P.O.Box 47, 11158 Belgrade 118, PAC 105305 // tel +381 11 2635-545, tel/fax +381 11 2187-133, ffh@ffh.bg.ac.rs

докторску дисертацију прихвати и одобри њену јавну одбрану, чиме би били испуњени услови да кандидат стекне звање доктор физичкохемијских наука.

Београд, 11. 11. 2020.

Комисија

др Михајло Етински, ванредни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Милена Петковић, редовни професор
Факултет за физичку хемију, Универзитет у Београду

др Горан Попарић, редовни професор
Физички факултет, Универзитет у Београду