

Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Студентски трг 12-16

11000 Београд, Србија

Наставно-научном већу Хемијског факултета у Београду

Предмет: Извештај о оцени научне заснованости и оправданости предложене теме за израду докторске дисертације кандидата **Андрије Кокановића**, мастер хемичара.

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду – Хемијског факултета, одржаној 13. фебруара 2025. године, изабрани смо за чланове Комисије за подношење извештаја о оцени научне заснованости и оправданости предложене теме за израду докторске дисертације кандидата Андрије Кокановића, мастер хемичара, студента докторских академских студија пријављене под насловом:

„Нанокатализатори на бази цинк-оксида модификованог паладијумом и цинком: хемијска синтеза из парне фазе, карактеризација и примена у органској хемији”

На основу увида у поднету документацију и досадашњи рад Андрије Кокановића, подносимо Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Биографски подаци о кандидату

Андрија Кокановић је рођен 10. августа 1998. године у Београду, где је завршио основну школу и гимназију природно-математичког смера. Универзитет у Београду - Хемијски факултет, студијски програм Хемија, уписао је школске 2017/18. године. Дипломирао је 2021. године са просечном оценом 8,94 и оценом 10 на завршном раду, који је урадио и одбранио на Катедри за органску хемију Универзитета у Београду - Хемијског факултета. Мастер академске студије на Универзитету у Београду - Хемијском факултету, студијски програм Хемија, уписао је школске 2021/22. године, а завршио

2022. године са просечном оценом 9,75 и оценом 10 на мастер раду, који је урадио и одбранио на Катедри за органску хемију Универзитета у Београду - Хемијског факултета. Докторске академске студије уписао је школске 2022/2023. године на Универзитету у Београду - Хемијском факултету, студијски програм Хемија. Докторску дисертацију ће радити у сарадњи са Универзитетом Сорбона, при Институту за нанонауке у Паризу.

Од 2023. запослен је у Иновационом центру Хемијског факултета у Београду д.о.о., као истраживач-приправник.

Б. Објављени научни радови и саопштења

Кандидат нема објављене научне радове и није учествовао на јавним саопштењима.

В. Образложење теме

1. Научна област: Хемија

Ужа научна област: Органска хемија

2. Предмет научног истраживања

Планиран предмет истраживања ове докторске дисертације обухвата синтезу нанокатализатора на бази цинк-оксида модификованог честицама паладијума и цинка. Сам носач – цинк-оксид, биће синтетисан из парне фазе, док ће се на његову површину метали наносити иновативном методом из парне фазе или класичном методом депозиције из раствора. Добијени материјали биће окарактерисани неопходним инструменталним методама. Планирано је испитивање каталитичке активности синтетисаних нанокатализатора у хемијским реакцијама од значаја за органску синтезу, попут редукције нитроарена, формирања угљеник-угљеник (C–C) везе применом реакције укрштеног купловања (*Suzuki-Miyaura* реакција) и дебромања арил-бромида.

3. Циљ научног истраживања

Планирани циљ ове докторске дисертације је развој синтезе из парне фазе нанокатализатора на бази цинк-оксида модификованог честицама паладијума и цинка, њихова карактеризација и примена у органској хемији.

Синтеза нанокатализатора из парне фазе биће остварена иновативном методом, CVS (енг. *Chemical Vapor Synthesis*). Добијени катализатори ће бити детаљно

окарактерисани како би се разумео утицај реакционих услова на њихов састав и микро-структуру. Додатно, циљ је установити како микроструктурне карактеристике синтетисаних нанокатализатора утичу на каталитичку активност.

Планирано је испитивање каталитичке активности у реакцијама од значаја за органску хемију, попут реакција трансформација функционалних група (редукција нитро-групе у амино-групу), дефункционализација (дебромавање арил-бромида) и реакција формирања угљеник-угљеник везе (*Suzuki-Miyaura* реакција укрштеног купловања). Циљ је да нанокатализатори добијени иноватином методом синтезе из парне фазе покажу добру каталитичку активност у већем броју хемијских трансформација, а да реакције буду изведене на структурно различитим супстратима, под благим реакционим условима. Додатно, циљ је да катализатори покажу добру могућност поновне употребе у реазличитим хемјским реакцијама.

4. Методе истраживања

Приликом израде докторске дисертације биће коришћена апаратура за хемијску синтезу из парне фазе – реактор са протоком гасова (енг. *gas flow reactor*), у коме ће бити добијен цинк-оксид. Наношење честица паладијума и цинка на носач ће се одвијати или из парне фазе у реактору, истовремено са синтезом оксидног носача или методама депозиције у течној фази, те ће бити коришћене и стандардне лабораторијске методе и технике хемије материјала. Као прекурсори у синтезама катализатора биће коришћени метални цинк, као и комерцијално доступна једињења паладијума (PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{acac})_2$). У реактору за проток гасова биће коришћени гасови високе чистоће (99,999%) и то аргон као инертни гас носач и кисеоник као оксидационо средство. Добијени катализатори ће се чувати у условима високог вакуума или у условима инертне атмосфере. Синтетисани нанокатализатори биће окарактерисани инструменталним методама за карактеризацију материјала и биће испитан утицај различитих метода депозиције наночестица метала и различитих метала на састав, структуру, микро-структуру и својства каталитичког система. За идентификацију, одређивање фазног састава узорка и појединих структурних и микроструктурних параметара, као и за утврђивање морфолошких карактеристика (облик и величина наночестица), биће коришћена рендгенска дифракција (енг. *X-ray Powder Diffraction*, *XRD*), трансмисиона електронска микроскопија (енг. *Transmission Electron Microscopy*, *TEM*), трансмисиона електронска микроскопија високе резолуције (енг. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, *HRTEM*) и скенирајућа

електронска микроскопија (енг. *Scanning Electron Microscopy, SEM*). Рендгенском фотоелектронском спектроскопијом (енг. *X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*) и квадрупол масеном спектрометријом индуковано спрегнуте плазме (енг. *Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry, ICP-QMS*) ће бити анализирани састав и неке структурне карактеристике катализатора. Доступност површинских каталитички активних центара биће проучавана инфрацрвеном спектроскопијом уз угљеник(II)-оксид као молекулске сонде (енг. *CO-Fourier Transform Infrared spectroscopy, CO-FTIR*). Катализатори ће бити окарактерисани и мерењем специфичне површине одређивањем адсорпционо-десорпционих изотерми азота (енг. *Brunauer-Emmett-Teller Surface Area Analysis, BET*).

Приликом испитивања каталитичке активност синтетисаних и окарактерисаних катализатора, биће коришћене стандардне лабораторијске методе и технике органске хемије. За хемијске реакције биће коришћена комерцијално доступна једињења. Ток хемијских реакција ће бити праћен танкослојном хроматографијом. Једињења ће бити пречишћавана вакуум хроматографијом на стубу силика-гела (*dry-flash*). Карактеризација органских производа вршиће се нуклеарно-магнетном резонантном спектроскопијом (^1H и ^{13}C) (енг. *Nuclear Magnetic Resonance, NMR*), гасно-масеном спектрометријом (енг. *Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS*), инфрацрвеном спектрометријом (енг. *Infrared Attenuated Total Reflectance, IR ATR*) и мерењем тачки топљења једињења чврстог агрегатног стања.

5. Актуелност проблематике у свету

Катализатори заузимају централну улогу када је у питању заштита животне средине од негативних утицаја хемијске индустрије, као и у производњи лекова и фармацеутских производа, горива, финих хемикалија и полимера.[1] Хетерогена катализа има значајне предности у односу на хомогену, као што су добра стабилност катализатора, лакоћа руковања и рециклажа, уз смањено онечишћење производа, што је чини погодном за примену у индустрији.[2] Предуслов за добру ефикасност каталитичког система је добијање материјала високе чистоће. Методама заснованим на синтези материјала из парне фазе добијају се производи веома високе чистоће, имајући у виду да за њихово извођење није потребно присуство растварача, стабилизатора или лиганата. Цинк-оксид је подобан кандидат када је у питању одабир носача катализатора јер није скуп и представља нетоксичан материјал, који показује добру хемијску и

термичку стабилност.[3] Синтезом из парне фазе добија се цинк-оксид којег карактерише велики број површинских дефеката,[4] који су се показали кључним за остваривање јаких метал–оксидни носач интеракција.[5] Паладијум, као каталитички активна врста, доста се користи у научно-истраживачким и индустријским поступцима, при чему се по важности могу истаћи реакције редукције нитроарена[6] и стварања угљеник-угљеник веза реакцијама укрштеног купловања.[7] Увођењем другог активног метала у каталитички систем, као што је цинк, и постизањем метал–метал интеракција, добијају се материјали промењених физичких и хемијских својстава,[8] повећане стабилности у односу на одговарајуће системе са једним металом на носачу,[9] који доприносе развоју нових метода трансформација у органској синтези.

6. Очекивани резултати

У предложеној дисертацији се очекује да ће бити развијена иновативна метода за синтезу нанокатализатора на бази цинк-оксида из парне фазе који ће бити модификовани честицама паладијума и цинка. Захваљујући детаљној карактеризацији синтетисаних нанокатализатора, биће успостављена корелација синтеза-својства. Каталитичка активност добијених нанокатализатора биће испитана у реакцијама од значаја за органску хемију, попут реакција трансформације функционалних група (редукција нитро-групе у амино-групу), дефункционализације (дебромавање арил-бромида) и реакције формирања угљеник-угљеник везе (*Suzuki-Miyaura* реакција укрштеног купловања). Очекује се да ће катализатори показати добру каталитичку активност, као и могућност поновне употребе. Резултати ће имати значајан допринос у области хетерогене катализе.

7. Литература

- [1] X. Cui, W. Li, P. Ryabchuk, K. Junge, M. Beller, Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts, *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 385–397. <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0090-9>
- [2] R. Tao, X. Ma, X. Wei, Y. Jin, L. Qiu, W. Zhang, Porous organic polymer material supported palladium nanoparticles, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 17360–17391. <https://doi.org/10.1039/D0TA05175F>
- [3] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski, Zinc oxide—from synthesis to application: a review, *Materials* **2014**, *7*, 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- [4] M. Zhang, F. Averseng, J.-M. Krafft, P. Borghetti, G. Costentin, S. Stankic, Controlled formation of native defects in ultrapure ZnO for the assignment of green emissions to oxygen vacancies, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 12696–12704. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01078>
- [5] X. Liu, M.-H. Liu, Y.-C. Luo, C.-Y. Mou, S. D. Lin, H. Cheng, J.-M. Chen, J.-F. Lee, T.-S. Lin, Strong metal-support interactions between gold nanoparticles and ZnO nanorods in CO oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10251–10258. <https://doi.org/10.1021/ja3033235>
- [6] H. K. Kadam, S. G. Tilve, Advancement in methodologies for reduction of nitroarenes, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 83391–83407. <https://doi.org/10.1039/C5RA10076C>
- [7] S. Paul, M. M. Islam, S. M. Islam, Suzuki–Miyaura reaction by heterogeneously supported Pd in water: recent studies, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 42193–42221. <https://doi.org/10.1039/C4RA17308B>
- [8] A. K. Singh, Q. Xu, Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles, *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 652–676. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200591>
- [9] J. E. S. van der Hoeven, J. Jelic, L. A. Olthof, G. Totarella, R. J. A. van Dijk-Moes, J.-M. Krafft, C. Louis, F. Studt, A. van Blaaderen, P. E. de Jongh, Unlocking synergy in bimetallic catalysts by core-shell design, *Nat. Mater.* **2021**, *20*, 1216–1220. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00996-3>

Г. Закључак

Предложена тема је научно заснована и актуелна у свету, а очекивани резултати би представљали значајан научни допринос у области хетерогене катализе. У складу са Законом о високом образовању и Статутом Универзитета у Београду - Хемијског факултета, а имајући у виду наведено, сматрамо да кандидат испуњава све потребне услове за одобравање израде докторске дисертације, те Комисија предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду - Хемијског факултета да кандидату Андрији Кокановићу, мастер хемичару, одобри израду докторске дисертације под предложеним насловом: **„Нанокатализатори на бази цинк-оксида модификованог паладијумом и цинком: хемијска синтеза из парне фазе, карактеризација и примена у органској хемији”**. Комисија за ментора предлаже др Игора Опсеницу, редовног професора Универзитета у Београду - Хемијског факултета. Списак радова предложеног ментора који квалификују ментора за вођење докторске дисертације дат је у Прилогу 1 овог извештаја.

У Београду, 11. 3. 2025.

ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ

др Игор Опсеница, редовни професор
Универзитета у Београду – Хемијског факултета

др Александра Дапчевић, редовни професор
Универзитета у Београду –
Технолошко-металуршког факултета

др Андреа Николић, доцент Универзитета у
Београду – Хемијског факултета

Прилог 1:

Списак радова предложеног ментора објављених у научним часописима са SCI листе који квалификују менторе за вођење докторске дисертације.

Име и презиме ментора: др Игор Опсеница

Звање: Редовни професор

Изабрани радови:

1. Ž. Selaković, A. M. Nikolić, V. Ajdačić, I. M. Opsenica, Application of transition metal-catalyzed decarbonylation of aldehydes in the total synthesis of natural products, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101265. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202101265>
2. A. M. Nikolić, J. Stanić, M. Zlatar, M. Gruden, B. Anđelković, Ž. Selaković, V. Ajdačić, I. M. Opsenica, Controlling Pd-catalyzed N-arylation and Dimroth rearrangement in the synthesis of N,1-diaryl-1H-tetrazol-5-amines, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 4794–4803. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.1c00282>
3. A. M. Nikolić, F. Živković, Ž. Selaković, P. Wipf, I. M. Opsenica, One-pot two-step synthesis of isochromene-fused CF₃-substituted pyrazoles, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 5616–5619. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202000942>
4. S. Jeremic, L. Djokic, V. Ajdačić, N. Božinović, V. Pavlovic, D. D. Manojlović, R. Babu, R. Senthamarai kanna n, O. Rojas, I. Opsenica, J. Nikodinovic-Runic, Production of bacterial nanocellulose (BNC) and its application as a solid support in transition metal catalysed cross-coupling reactions, *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, 129, 351–360. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.154>
5. V. Ajdačić, A. Nikolić, S. Simić, D. Manojlović, Z. Stojanović, J. Nikodinovic-Runic. I. M. Opsenica, Decarbonylation of Aromatic Aldehydes and Dehalogenation of Aryl Halides Using Maghemite-Supported Palladium Catalyst, *Synthesis* **2018**, 50, 119–126. <https://www.thieme-connect.com/products/ejournals/abstract/10.1055/s-0036-1590892>