

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

Предмет: Молба за пријаву теме докторске дисертације Миљане Дукић, мастер хемичара, докторанда Универзитета у Београду – Хемијског факултета

Молим Наставно-научно веће Универзитета у Београду – Хемијског факултета, да одобри израду докторске дисертације из области неорганске хемије, под радним насловом:

„Хибридни наноматеријали добијени површинском модификацијом ZnO, ZrO₂ и SiO₂ фенолним једињењима: Прорачуни засновани на теорији функционала густине, фотокаталитичка и антимицробна активност“

За оцену научне заснованости предложене теме докторске дисертације предлажем Комисију у саставу:

1. др Милица Миленковић, ванредни професор, Универзитет у Београду – Хемијски факултет
2. др Душан Средојевић, научни саветник, Институт за нуклеарне науке „Винча“
3. др Весна Лазић, научни саветник, Институт за нуклеарне науке „Винча“
4. др Јелена Пољаревић, доцент, Универзитет у Београду – Хемијски факултет
5. др Далибор Станковић, научни саветник, Универзитет у Београду – Хемијски факултет

У прилогу достављам:

1. Биографију
2. Библиографију
3. Образложење теме
4. Изјаву да предложена тема није пријављена на другој високошколској установи у земљи и иностранству

У Београду,

28.02.2025. године

Подносилац молбе:

Миљана Дукић
мастер хемичар ДХ21/2022

Миљана Дукић рођена је 19. новембра 1996. године у Београду, Република Србија. Основну школу у Београду завршила је као носилац Вукове дипломе, а средњу школу завршила је одличним успехом. Основне студије на студијском програму Хемија на Хемијском факултету Универзитета у Београду уписала је школске 2016/17. године. Одбраном завршног рада под називом „Синтеза функционализованих деривата циклопропанона“ при Катедри за органску хемију стекла је звање дипломираног хемичара 2020. године. Мастер академске студије на студијском програму Хемија на Хемијском факултету Универзитета у Београду уписала је школске 2020/21. године и одбравивши завршни рад под називом „Мапирање типа протеаза плода домаће зелене смокве (*Ficus carica*)“ стекла је звање мастер хемичара. Докторске академске студије на студијском програму Хемија на Хемијском факултету уписала је школске 2022/23. године при Катедри за неорганску хемију и до сада је положила све испите предвиђене планом и програмом. Од 1.2.2023. године запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију, у звању истраживач-приправник, а такође је чланица центра „CONVERSE“ – Центар Изврности за конверзију светлосне енергије. Кандидаткиња је ангажована на истраживачкој теми „Функционални наноматеријали и полимерни нанокомпозити“ у оквиру програма истраживања „Нови материјали и нанонауке“. Учесница је на пројектима билатералне и мултилатералне сарадње, као и домаћим пројектима сарадње науке и привреде. Коауторка је једног рада у врхунском међународном часопису (M21) и пет саопштења на скуповима од националног значаја (M64). Кандидаткиња је током основних и мастер студија била чланица и потпредседница Студентског парламента, чланица Комисије за праћење и унапређење квалитета наставе, и чланица Савета Хемијског факултета из редова студената. Волонтирала је на манифестацијама „Ноћ музеја“ и „Фестивал науке“.

Објављени научни радови и саопштења

Кандидаткиња Миљана Дукић је коаутор једног објављеног научног рада у врхунском међународном часопису (M21) и коаутор пет саопштења са скупа од националног значаја штампаног у изводу (M64).

M21 – Рад у врхунском међународном часопису

1. **Miljana Dukić**, Dušan Sredojević, Marta Férová, Vaclav Slovak, Davor Lončarević, Jasmina Dostanić, Hristina Šalipur, Vesna Lazić, Jovan M. Nedeljković. Interfacial charge transfer complexes between ZnO and benzene derivatives: Characterization and photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 62, 628-636. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.075>

M64 – Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу

1. **Miljana Dukić**, Valentina Nikšić, Dušan Sredojević, Vesna Lazić, Jovan M. Nedeljković. Visible-Light-Responsive ZnO-Based ICT Complexes with Catecholate- and Salicylate-type Ligands: Synthesis, Characterization, and Application in Enhanced Hydrogen Production. *The 2nd Serbian Conference on Materials Application and Technology – SCOM*, October 18-20, 2023, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, ISBN 978-86-904450-2-8, O-2, pp. 16.
2. **Miljana Dukić**, Valentina Nikšić, Dušan Sredojević, Vesna Lazić, Jovan M. Nedeljković. Synthesis and characterization of hybrid nanomaterials based on ZnO. *59th Meeting of the Serbian Chemical Society*, June 1-2, 2023, Novi Sad, Serbia, Book of Abstracts, ISBN 978-86-7132-081-8, HTM-1, pp. 140.
3. Valentina Nikšić, **Miljana Dukić**, Andrea Pirković, Vesna Lazić, Jovan M. Nedeljković. Modification of TiO₂ nanoparticles with dihydroquercetin: characterization, cytotoxicity and antimicrobial ability. *The 2nd Serbian Conference on Materials Application and Technology – SCOM*, October 18-20, 2023, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, ISBN 978-86-904450-2-8, O-1, pp. 15.
4. Valentina Nikšić, **Miljana Dukić**, Andrea Pirković, Vesna Lazić. Toxicity of TiO₂ nanoparticles modified with dihydroquercetin. *59th Meeting of the Serbian Chemical Society*, June 1-2, 2023, Novi Sad, Serbia, Book of Abstracts, ISBN 978-86-7132-081-8, HTM-7, pp. 146.
5. Katarina Isaković, Valentina Nikšić, **Miljana Dukić**, Vesna Lazić. Immobilization of enzyme peroxidase on functionalized magnetite nanoparticles. *The 3rd Serbian Conference on Materials Application and Technology – SCOM*, October 16-18, 2024, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, ISBN 978-86-904450-4-2, O-3, pp. 14.

Изјава

Изјављујем да докторска дисертација под називом:

„Хибридни наноматеријали добијени површинском модификацијом ZnO, ZrO₂ и SiO₂ фенолним једињењима: Прорачуни засновани на теорији функционала густине, фотокаталитичка и антимикробна активност“

није пријављена на другим високошколским установама у земљи или иностранству.

Београд

28.02.2025.

Миљана Дукић

**УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ – ХЕМИЈСКИ ФАКУЛТЕТ
НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ**

Предмет: Образложење теме докторске дисертације Миљане Дукић, мастер хемичара, докторанда Универзитета у Београду – Хемијског факултета:

„Хибридни наноматеријали добијени површинском модификацијом ZnO, ZrO₂ и SiO₂ фенолним једињењима: Прорачуни засновани на теорији функционала густине, фотокаталитичка и антимикуробна активност“

1. Научна област: Хемијске науке

Ужа научна област: Наука о наноматеријалима

2. Предмет научног истраживања

Предмет научног истраживања ове докторске дисертације биће синтеза и карактеризација хибридних наноматеријала добијених површинском модификацијом цинк-оксида, цирконијум-диоксида и силицијум-диоксида фенолним једињењима, као и испитивање њихових фотокаталитичких и антимикуробних својстава. Први корак у изради дисертације биће модификација оксида метала одабраним фенолним једињењима ради побољшања њихових оптичких својстава. Након синтезе, следи детаљна карактеризација добијених хибридних наноматеријала различитим инструменталним методама. У следећој фази истраживања, испитаће се фотокаталитичка активност модификованих наноматеријала активираних видљивом светлошћу мерењем количине насталог водоника реакцијом фотоелектролизе воде. Такође, испитаће се антимикуробна активност синтетисаних наноматеријала према референтним патогеним микроорганизмима (Грам-негативна *Escherichia coli*, Грам-позитивна *Staphylococcus aureus* и гљивица *Candida albicans*), како би се проценила њихова потенцијална примена у третману отпадних вода. У циљу бољег разумевања интеракција између фенолних једињења и површине наноматеријала, као и механизма фотокаталитичке и антимикуробне активности, паралелно ће бити урађени прорачуни засновани на теорији функционала густине (eng. *density functional theory*, DFT) на одабраним моделима хибридних наноматеријала. Очекује се да ће резултати овог истраживања допринети развоју нових функционалних наноматеријала са побољшаним фотокаталитичким и антимикуробним својствима, који могу наћи примену у области заштите животне средине и производњи водоника као чистог извора енергије.

3. Основне хипотезе

Традиционални полупроводници попут TiO_2 и ZnO имају широк енергетски процеп, што њихову апсорпцију ограничава на ултраљубичасту (UV) светлост, која чини мање од 5% сунчевог спектра.[1] Такво ограничење представља значајан изазов у примени ових материјала у фотокаталитичким процесима и конверзији соларне енергије.[2] Комплекси са површинским преносом наелектрисања (eng. *interfacial charge transfer complexes*, ICT комплекси) представљају иновативне хибридне системе настале хемијским везивањем органског лиганда за површину неорганског полупроводника или изолатора, углавном оксида метала.[3] Формирање ових комплекса површинском модификацијом оксида метала доводи до појаве интерфацијалних прелаза са преносом наелектрисања (eng. *interfacial charge transfer transitions*, ICTTs) који омогућавају апсорпцију светлости ниже енергије у односу на изворни материјал. Тиме се проширује спектар њихове оптичке активности ка видљивој области електромагнетног зрачења и омогућава боља искоришћеност сунчеве светлости.[4] Ово својство је од посебне важности за решавање једног од највећих потешкоћа данашњице – глобалне енергетске кризе и потребе за обновљивим изворима енергије. Употреба ICT комплекса у фотоелектрохемијским системима може значајно повећати ефикасност производње водоника фотоелектролизом воде.[5] Осим енергетских изазова, савремено друштво се суочава са озбиљним проблемима загађења животне средине, посебно у контексту индустријских и фармацеутских отпадних вода које садрже стабилне органске загађиваче попут пестицида, боја и лекова.[6] Ови загађивачи су хемијски отпорни и неразградиви традиционалним методама пречишћавања, чиме представљају дугорочну претњу здрављу људи и екосистемима. ICT комплекси омогућавају ефикасну фотокаталитичку разградњу загађивача генерисањем реактивних кисеоничних врста (eng. *reactive oxygen species*, ROS) које деградирају органске загађиваче на мање молекуле.[7] Поред загађења, глобална здравствена криза повезана са растућом отпорношћу микроорганизама на конвенционалне антибиотике постаје све већи проблем. Прекомерна употреба антибиотика у медицини и индустрији довела је до појаве све више резистентних бактеријских сојева који представљају ризик за јавно здравље.[8] У овом контексту, антимикуробна својства оксида метала могу се побољшати њиховом површинском функционализацијом органским молекулима и наночестицама сребра.[9] Доминантни механизми антимикуробне активности ових наноматеријала су нарушавање интегритета ћелије директним контактом, индуковање оксидативног стреса генерисањем ROS и ослобађање јона метала са површине оксида метала.[10] Захваљујући различитим механизмима антимикуробне активности ових наноматеријала у односу на конвенционалне антимикуробне лекове, они могу селективно деловати против патогених микроорганизама избегавајући појаву антимикуробне резистенције, што може представљати потенцијално решење за смањење употребе антибиотика и развој нових стратегија у борби против бактеријских инфекција.

4. Циљеви истраживања и очекивани резултати

Научни циљеви овог истраживања су:

- Синтеза и карактеризација органско-неорганских хибридних наноматеријала добијених површинском модификацијом ZnO, ZrO₂ и SiO₂
- Примена DFT прорачуна за прелиминарну процену погодности различитих фенолних лиганата за модификацију оксида метала, као и за потврду и додатну интерпретацију експериментално добијених резултата
- Утврђивање у којој се мери разликују физичко-хемијска својства немодификованих и модификованих оксидних наноматеријала
- Испитивање антимикробне активности добијених хибридних наноматеријала
- Испитивање каталитичке активности хибридних наноматеријала у реакцији добијања водоника фотоелектролизом воде.

5. Методе истраживања

ZnO ће бити синтетисан методом преципитације, а као полазни материјал користиће се комерцијално доступни цинк-нитрат и уреа. ZrO₂ ће бити синтетисан хидротермалном методом из комерцијално доступног цирконил-нитрат хидрата и воденог раствора натријум-хидроксида. SiO₂ ће се користити у комерцијално доступном облику.

За синтезу хибридних наноконпозита користиће се наведени оксиди метала и комерцијално доступни фенолни лиганди у воденој средини са променљивим молским односом у одређеном временском интервалу. Тако добијени материјали ће бити адекватно испирани ради уклањања невезаног лиганда, сушени, а затим и окарактерисани различитим методама.

Добијени материјали биће окарактерисани помоћу рендгенске структурне анализе (XRD) ради добијања информација о њиховој кристалној структури, хемијском саставу и фазним особинама. Оптичка својства синтетисаних материјала биће испитана инфрацрвеном спектроскопијом са Фуријеовом трансформацијом (FTIR) и UV/Vis спектроскопијом. Морфолошка карактеризација и испитивање структуре материјала спровешће се трансмисионом електронском микроскопијом у комбинацији са енергетски дисперзионом спектроскопијом (TEM-EDS). За одређивање специфичне површине материјала биће коришћена BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) метода.

Поред физичкохемијске анализе, у циљу испитивања електронских и оптичких својстава наноматеријала биће спроведени DFT и TD-DFT прорачуни на одабраним кластерским моделима, користећи софтвер *Gaussian 09*.

Антимикробна активност синтетисаних наноматеријала испитиваће се користећи три патогена микроорганизама, Грам-негативне бактерије *Escherichia coli*, Грам-позитивне бактерије *Staphylococcus aureus* и гљивице *Candida albicans*. Користиће се контактна

метода у физиолошком раствору и пратиће се проценат убијања микроорганизама у зависности од испитиване концентрације испитиваног материјала и времена контакта материјала и микроорганизама.

Каталитичка активност синтетисаних наноматеријала у реакцији производње водоника фотоелектролизом воде индукованој озрачивањем живином лампом у присуству 2-пропанола биће испитивана гасном хроматографијом (GC).

6. Литература

- [1] V. Lazić and J. M. Nedeljković, 'Chapter 12 - Organic-Inorganic Hybrid Nanomaterials: Synthesis, Characterization, and Application', in *Nanomaterials Synthesis*, Y. Beeran Pottathara, S. Thomas, N. Kalarikkal, Y. Grohens, and V. Kokol, Eds., Elsevier, 2019, pp. 419–449. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815751-0.00012-2>.
- [2] V. Lazić and J. M. Nedeljković, 'Photocatalytic Reactions over TiO₂-Based Interfacial Charge Transfer Complexes', *Catalysts*, vol. 14, no. 11, 2024, doi: [10.3390/catal14110810](https://doi.org/10.3390/catal14110810).
- [3] S. Higashimoto, T. Nishi, M. Yasukawa, M. Azuma, Y. Sakata, and H. Kobayashi, 'Photocatalysis of titanium dioxide modified by catechol-type interfacial surface complexes (ISC) with different substituted groups', *J Catal*, vol. 329, pp. 286–290, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.05.010>.
- [4] J. Fujisawa, 'Interfacial Charge-Transfer Transitions for Direct Charge-Separation Photovoltaics', *Energies (Basel)*, vol. 13, no. 10, 2020, doi: [10.3390/en13102521](https://doi.org/10.3390/en13102521).
- [5] I. Vukoje *et al.*, 'Photocatalytic Ability of Visible-Light-Responsive TiO₂ Nanoparticles', *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 33, pp. 18560–18569, Aug. 2016, doi: [10.1021/acs.jpcc.6b04293](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04293).
- [6] R. Gothwal and T. Shashidhar, 'Antibiotic Pollution in the Environment: A Review', *Clean (Weinh)*, vol. 43, no. 4, pp. 479–489, 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/clen.201300989>.
- [7] S. Wu, H. Hu, Y. Lin, J. Zhang, and Y. H. Hu, 'Visible light photocatalytic degradation of tetracycline over TiO₂', *Chemical Engineering Journal*, vol. 382, p. 122842, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122842>.
- [8] J. M. V Makabenta, A. Nabawy, C.-H. Li, S. Schmidt-Malan, R. Patel, and V. M. Rotello, 'Nanomaterial-based therapeutics for antibiotic-resistant bacterial infections', *Nat Rev Microbiol*, vol. 19, no. 1, pp. 23–36, 2021, doi: [10.1038/s41579-020-0420-1](https://doi.org/10.1038/s41579-020-0420-1).
- [9] R. Fouladi-Fard, R. Aali, S. Mohammadi-Aghdam, and S. Mortazavi-derazkola, 'The surface modification of spherical ZnO with Ag nanoparticles: A novel agent, biogenic synthesis, catalytic and antibacterial activities', *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 15, no. 3, p. 103658, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103658>.
- [10] N. Beyth, Y. Hourri-Haddad, A. Domb, W. Khan, and R. Hazan, 'Alternative Antimicrobial Approach: Nano-Antimicrobial Materials', *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine*, vol. 2015, no. 1, p. 246012, 2015, doi: <https://doi.org/10.1155/2015/246012>.