

Наставно–научном већу

Универзитета у Београду–Хемијског факултета

Предмет: Извештај Комисије за преглед и оцену докторске дисертације **Јоване С. Ајдачић**, мастер хемичара

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду – Хемијског факултета, одржаној 9. октобра 2025. године, изабрани смо за чланове Комисије за преглед и оцену докторске дисертације (одлука бр. 1186/7) кандидата **Јоване С. Ајдачић**, мастер хемичара, студента докторских студија и истраживача-сарадника Универзитета у Београду – Хемијског факултета, под насловом:

„Адиција β-кетостара на фулерен C₆₀: селективно добијање метанофулерена и 2',3'-дихидрофуранских деривата C₆₀”

Веће научних области природних наука Универзитета у Београду је на својој седници одржаној 25. фебруара 2021. године на захтев Хемијског факултета, дало сагласност на предлог теме докторске дисертације (евиденциони број 61206-661/2-21). Комисија је докторску дисертацију прегледала и Наставно-научном већу подноси следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Јоване С. Ајдачић написана је на 116 страна А4 формата (фонт, Times New Roman, величина 12 pt, проред 1, маргине 2 cm) и садржи 214 литературних навода. Текст дисертације садржи 23 схеме, 60 слика и 19 табела. Дисертација се састоји од следећих поглавља: 1. Увод (1 страна), 2. Општи део (23 стране), 3. Наши радови (34 стране), 4. Експериментални део (34 стране), 5. Закључак (1 страна), 6. Литература (8 страна). Поред наведеног, дисертација садржи: Насловну страну на српском и енглеском језику, Страну са информацијама о менторима и члановима Комисије, Захвалницу (1 страна), Сажетак на српском језику и енглеском језику, Листу скраћеница (2 стране), Садржај (2 стране), Биографију кандидата (1 страна), Листу радова проистеклу из дисертације (1 страна), Изјаву о ауторству (1 страна), Изјаву о истовестности штампане и електронске верзије докторског рада (1 страна) и Изјаву о коришћењу (2 стране). Прилог I са репродукцијама NMR спектра, дијаграмима и графицима који прате резултате описане у главном делу дисертације доступан је посебно, у електронском облику у виду компакт диска.

У **УВОДУ** укратко је описан значај развоја органских и перовскитних соларних ћелија, истакнута је улога фулерена C₆₀ као електрон-акцептора у фотонапонским уређајима и дефинисан предмет истраживања дисертације. Поред тога дат је и кратак преглед садржаја свих поглавља.

У **ОПШТЕМ ДЕЛУ** презентована је детаљна анализа литературних података, подељена у три поглавља која се односе на: преглед хемијске реактивности, физичких и електрохемијских особина фулерена, детаљан опис реакција добијања различитих деривата фулерена C₆₀ и њихову примену у оптоелектроници. Посебна пажња посвећена је улози деривата фулерена C₆₀ у активним слојевима перовскитних соларних ћелија.

У поглављу **НАШИ РАДОВИ** детаљно су приказани и дискутовани сви резултати добијени током израде докторске дисертације. На почетку су представљена два главна циља ове докторске дисертације: 1) проналажење нових реакционих услова за постизање селективне синтезе циклопропанских и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} у реакцији фулерена C_{60} и различитих β -кетоестара; 2) развој реакционих услова за ефикасно добијање 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} и испитивање њиховог потенцијала за примену у електроактивном слоју фотонапонских уређаја, као и детаљније проучавање и разјашњење механизма настанка ових деривата. Затим су описана истраживања везана за синтезу различитих β -кетоестара, који ће бити искоришћени за селективну синтезу циклопропанских и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} . У наставку дисертације описано је систематично испитивање реакционих услова за добијање жељених деривата фулерена и оптимизација реакционих услова, као и испитивање потенцијала за њихову примену као материјала за транспорт електрона у перовскитним соларним ћелијама. Синтетисана једињења окарактерисана су методама структурне инструменталне анализе. Одређена је растворљивост одабраних метанофулерена и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} у органским растварачима. Испитане су њихове оптоелектронске особине и представљени су резултати квантохемијских прорачуна заснованих на теорији функционала густине (DFT). Додатно, приказани су резултати испитивања особина моноадуката на танком филму, као и супрамолекулског уређивања дифулеренских деривата и нано-прстена [10]циклопарафенилена ([10]CPP).

У **ЕКСПЕРИМЕНТАЛНОМ ДЕЛУ** дат је детаљан опис процедура за синтезу свих једињења, како супстрата (β -кетоестара и *бис*(β -кетоестара)), тако и производа *Bingel-Hirsh*-ове реакције циклопропановања и реакције [3+2] циклоадције. Приказани су нумерички подаци релевантних спектра за свако синтетисано једињење у оквиру ове дисертације. Детаљно су описане спектроскопске и спектрометријске методе коришћене за одређивање структуре, као и физичке карактеристике синтетисаних једињења.

У **ЗАКЉУЧКУ** су сумирани најзначајнији резултати који су проистекли из ове докторске дисертације. У поглављу **ЛИТЕРАТУРА** налази се потпуни списак научних радова и других извора коришћених и цитираних у оквиру ове докторске дисертације, наведених према редоследу појављивања у тексту.

Б. Кратак опис остварених резултата

Докторска дисертација кандидата Јоване С. Ајдачић усмерена је на синтезу нових циклопропанских и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} , селективном адицијом различитих β -кетоестара на C_{60} и испитивање њихових особина у циљу дизајнирања нових материјала.

У првом делу истраживања синтетисани су супстрати (β -кетоестри и *бис*(β -кетоестри)) потребни за функционизацију фулеренског језгра (укупно 8 једињења). Припремљени су етил-3-хидроксиалканоати као прекурсори за синтезу етил-3-оксоалканоата, као и 3-оксооктанска киселина, из претходно синтетисаног метил-3-оксооктаноата, неопходна за синтезу β -кетоестара и *бис*(β -кетоестара) са шећерним јединицама. Варијације у структури постигнуте су изменом дужине алкилног низа, увођењем различитих шећерних јединица као алкохолних компоненти и применом шећерних мостова различите конфигурације. У даљем току истраживања синтетисано је 14 нових моноадуката фулерена C_{60} , добијених увођењем претходно синтетисаних β -кетоестара као циклопропанских или 2',3'-дихидрофуранских аденада. Додатно, истраживање је проширено на синтезу 4 нова дифулеренска деривата која садрже два језгра C_{60} повезана *бис*(β -кетоестарским) мостом са шећерном компонентом, од којих 2 премошћена дифулеренска деривата са циклопропанским аденом и 2 дифулеренска 2',3'-дихидрофуранска деривата. Промене у структури су постигнуте везивањем *бис*(β -кетоестара) са шећерним компонентама различитих конфигурација као циклопропанских или 2',3'-дихидрофуранских аденада између два језгра C_{60} . За синтезу свих описаних једињења

примењени су модификовани и оптимизовани поступци познатих синтетичких метода, који укључују *Reformatsky*-јеву реакцију, *Collins*-ову оксидацију, естерификацију, хидролизу, као и *Bingel-Hirsh*-ову реакцију циклопропанања и реакцију [3+2] циклоадиције на C₆₀. У неколико случајева, модификација синтетичких поступака је подразумевала систематично испитивање реакционих услова и оптимизацију. Сва синтетисана једињења су потпуно окарактерисана применом различитих спектроскопских и спектрометријских метода, укључујући 1D и 2D NMR спектроскопију (¹H, ¹³C, COSY, HSQC, HMBC), UV-Vis апсорпциону спектроскопију, цикличну волтаметрију (CV) и масену спектрометрију високе резолуције (HRMS).

Сви синтетисани деривати показали су добру растворљивост у органским растварачима у поређењу са нефункционализованим C₆₀. UV-Vis анализа је показала да новосинтетисани деривати задржавају карактеристичне апсорпционе траке фулеренског језгра, уз блага померања таласних дужина услед промена хибридације угљеникових атома из *sp*² у *sp*³ током ковалентне функционализације. Електрохемијска испитивања су указала на постојање више реверзибилних редукционих процеса, при чему су 2',3'-дихидрофурански деривати показали ниже редукционе потенцијале и већу термодинамичку стабилност у односу на аналогне метанофулерене.

Квантнохемијски DFT прорачуни потврдили су експериментално уочене разлике у електронској структури и стабилности између различитих типова адуката, као и улогу супституената у фином подешавању HOMO–LUMO енергетског размака. Анализе морфологије танких филмова помоћу AFM-а показале су да 2',3'-дихидрофурански деривати C₆₀ са β-кетоестрима, који садрже шећерне јединице, као супстратима формирају хомогену и глатку површину мале храпавости, што је од изузетног значаја за њихову примену као електрон-транспортних слојева (ETL) у перовскитним соларним ћелијама.

Поред ковалентне функционализације, спроведене су и студије супрамолекулских интеракција дифулеренских деривата са [10]циклопарафениленом ([10]CPP). Резултати ИТС и NMR титрација потврдили су формирање стабилних 1:1 и 2:1 комплекса са високим константама везивања, што додатно указује на способност новосинтетисаних система да формирају стабилне нековалентне комплексе.

Резултати ове докторске дисертације пружају успешно развијен нов приступ потенцијалним електрон-акцепторима за перовскитне соларне ћелије. Развијени су нови реакциони услови за селективну синтезу структурно изомерних деривата C₆₀. На тај начин синтетисани су и дифулеренски деривати са шећерним компонентама као мостовима, чије електронске особине нису нарушене у поређењу са нефункционализованим C₆₀. Добијени резултати пружају значајан допринос фундаменталној хемији фулерена и њеној примени у области органске електронике и супрамолекулске хемије, а уједно отварају могућности за даље модификације у правцу дизајна нових материјала.

В. Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Фулерен C₆₀ интензивно се проучава због своје потенцијалне примене у медицинској хемији и хемији материјала, а до данас је синтетисан велики број различито функционализованих деривата.^[1] Једна од најчешће коришћених метода за функционализацију фулерена је *Bingel*-ова реакција циклопропанања C₆₀ са α-халогенованим активним метиленским једињењима у присуству базе. Ова метода је веома примењивана јер се спроводи под благим реакционим условима и даје високе приносе.^[2] Значајно побољшање оригиналне процедуре постигнуто је увођењем халогена *in situ* у α-положај малонатних естара, β-кетоестара и сродних активних метиленских једињења употребом јода или тетрабромметан у присуству 1,8-

диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU) као базе. У новије време описани су и ефикаснији поступци циклопропанања фулерена у присуству диметил-сулфоксида и натријум-карбоната као базе умерене јачине и мање осетљиве на влагу.^[3]

Због амбибилне природе β -кетоестара и β -дикетона, у реакцији [3+2] циклоадиције на фулерен у присуству пиперидина могу се добити 2',3'-дихидрофурански деривати C_{60} , обично у добрим приносима. Механизам њиховог настанка још увек није потпуно разјашњен, али се претпоставља да укључује оксидативну адицију β -дикарбонилних једињења на фулерен.^[4] Поред тога, новија истраживања описују и поступке који укључују додатак металних јона као што су Cu(I)/Ag(I), Pd(II)/Cu(II) или Mn(III), који делују као оксиданси и омогућавају настанак ових деривата под благим условима.^{[5] [6] [7]} До данас је развијена селективна метода за синтезу метанофулеренских и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} у реакцијама C_{60} и β -кетоестара у присуству јода и базе. Селективност ових реакција зависи од редоследа додавања реагенса и њихових молских односа.^[8]

Захваљујући високом афинитету према електронима, фулерен се у фотонапонским уређајима понаша као електрон-акцептор.^[9] Најпознатији представник ове класе једињења, метил естар [6,6]-фенил- C_{61} -бутерне киселине, добро је растворан у већини органских растварача и показује изражена електрон-акцепторска својства, због чега и данас представља референтни материјал у развоју органских и перовскитних соларних ћелија.^[10]

У оквиру ове докторске дисертације успешно су синтетисани различити β -кетоестри и бис(β -кетоестри) са шећерним компонентама. Такође, применом *Bingel-Hirsh*-ове реакције циклопропанања, третирањем фулерена C_{60} различитим β -кетоестима, јодом и 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-еном у толуену, на собној температури, током 45 минута ефикасно су синтетисани жељени метанофулерени у приносима од 30% до 44%. У наставку истраживања успешно су добијени и 2',3'-дихидрофурански деривати фулерена C_{60} третирањем C_{60} β -кетоестрима у присуству DBU-а, у толуену на собној температури, у приносима од 23 до 31%. Ефикасном оптимизацијом реакционих услова, додатком 2 еквивалента 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (ТЕМРО) и 20 еквивалената DBU-а, жељени 2',3'-дихидрофурански деривати C_{60} добијени су у приносима од 36% до 60%. Такође, испитан је механизам формирања 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} додатком ТЕМРО-а као погодног молекула за разјашњавање механизма реакција у којима се претпоставља присуство радикалских интермедијера. ТЕМРО може имати двоструку улогу: с једне стране хвата радикалске интермедијере и инхибира њихов даљи пренос, док с друге стране може оксидовати радикал до одговарајућег катјона путем једноелектронског преноса. На основу података из литературе и добијених експерименталних резултата, предложен је механизам трансформације који обухвата настајање фулеренског катјона, након чега долази до енолоизације и интрамолекулске нуклеофилне адиције, што доводи до затварања дихидрофуранског прстена и формирања стабилног производа. Додатно, на исти начин ефикасно су синтетисани и дифулеренски деривати, дифулеренски 2',3'-дихидрофурански деривати у приносима од 23% и 24% и премошћени дифулеренски деривати са циклопропанским адендом у приносима од 14% до 15%.

Главни циљ истраживања у оквиру ове докторске дисертације, у складу са извештајем комисије за оцену научне заснованости теме, био је проналажење нових реакционих услова за постизање селективне синтезе циклопропанских и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} у реакцији C_{60} и различитих β -кетоестара. Оригинални допринос кандидата огледа се у развоју нови реакционих услова за селективну синтезу структурно изомерних деривата C_{60} , оптимизацији реакционих услова за ефикасну синтезу жељених деривата C_{60} . При том, синтетисани моноадукти фулерена и дифулеренски деривати су нова једињења, која су захваљујући структури ковалентно везаних супстрата на фулеренско језгро, показала

побољшану растворљивост у органским растварачима, очуване електрохемијске особине, као и значајне морфолошке карактеристике, што је важно за њихову примену у области фотонапонских уређаја.

Литература:

- [1] A. Hirsch, M. Brettreich, *Fullerenes: Chemistry and Reactions*, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**.
- [2] J.-F. Nierengarten, D. Felder, J.-F. Nicoud, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 2747-2750.
- [3] B. Jin, J. Shen, R. Peng, C. Chen, Q. Zhang, X. Wang, S. Chu, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2015**, 54, 2879-2885.
- [4] M. Ohno, A. Yashiro, S. Eguchi, *Chemical Communications* **1996**, 291-292.
- [5] S. Xia, T.-X. Liu, P. Zhang, J. Ma, Q. Liu, N. Ma, Z. Zhang, G. Zhang, *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, 83, 862-870.
- [6] Y.-T. Yan, W. Gao, B. Jin, D.-S. Shan, R.-F. Peng, S.-J. Chu, *The Journal of Organic Chemistry* **2018**, 83, 672-683.
- [7] C. Li, D. Zhang, X. Zhang, S. Wu, X. Gao, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2004**, 2, 3464-3469.
- [8] H.-L. Yang, L.-J. Xu, W.-Z. Li, T. Sun, B.-R. Duan, S. Chen, X. Gao, *RSC Advances* **2020**, 10, 24549-24554.
- [9] J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, 60, 532-538.
- [10] S. Pont, J. R. Durrant, J. T. Cabral, *Advanced Energy Materials* **2019**, 9, 1803948.

Г. Научни радови и саопштења који чине део дисертације

Из резултата ове докторске дисертације проистекла су четири научна рада у међународним часописима са SCI листе и два саопштења: један рад објављен у водећем међународном часопису (M21a+), два рада објављена у врхунским међународним часописима (M21), један рад објављен у истакнутом међународном часопису (M22) и два саопштења са скупа националног значаја штампана у изводу (M64).

Рад објављен у водећем међународном часопису (M21a+)

1. Wu, J.; Zhang, J.; Wang, L.; **Jakšić, J.**; Barabash, A.; Veljković, D.; Bornschlegl, A. J.; Jovanov, V.; Lahn, L.; Kasian, O.; Pérez-Ojeda, M. E.; Götz, K.; Unruh, T.; Li, C.; Peng, Z.; Wang, Y.; Hauch, J. A.; Deng, L.-L.; Maslak, V.; Mitrović, A.; Li, G.; Brabec, C. J. Diastereomeric Fullerene Composite Engineering for Enhanced Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 35, 32045–32053. <https://doi.org/10.1021/jacs.5c10340>

Рад објављен у врхунском међународном часопису (M21)

1. **Jakšić, J.**; Solymosi, I.; Hirsch, A.; Pérez-Ojeda, M. E.; Mitrović, A.; Maslak, V. Sugar-Bridged Fullerene Dumbbells and Their Interaction with the [10]Cycloparaphenylene Nanoring. *Chem. Eur. J.* **2023**, 29, e202301061. <https://doi.org/10.1002/chem.202301061>

2. **Jakšić J.**; Milinković, E.; Cvetanović, K.; Tokić-Vujošević, Z.; Jovanov, V.; Mitrović, A.; Maslak, V. Exploring fullerene derivatives for optoelectronic applications: synthesis and characterization study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2024**, *26*, 517–523. <https://doi.org/10.1039/D1RA03944J>

Рад објављен у истакнутом међународном часопису (M22)

1. **Jakšić, J.**; Mitrović, A.; Tokić-Vujošević, Z.; Milčić, M.; Maslak, V. Selective formation of dihydrofuran fused [60] fullerene derivatives by TEMPO mediated [3 + 2] cycloaddition of medium chain β -keto esters to C_{60} . *RSC Advances* **2021**, *11*, 29426–29432. <https://doi.org/10.1039/d1ra03944j>

Саопштење са скупа националног значаја штампано у изводу (M64)

1. **Jakšić, J.**; Tokić-Vujošević, Z.; Mitrović, A.; Nikodinović-Runić, J.; Milić, D.; Maslak, V.; Cikloadicione reakcije β -ketoestara na fuleren C_{60} , 55. саветовање СХД-а, Нови Сад 8-9. јун 2018., изводи радова ОН Р 02, стр. 90. ISBN 978-86-7132-069-6

2. **Jakšić, J.**, Mitrović, A; Tokić-Vujošević, Z.; Milčić, M.; Maslak, V.; Electrochemical properties and solubility of metanofullerenes and dihydrofuran-fused C_{60} derivatives, 58. саветовање СХД-а, Београд 9. и 10. јун 2022. године, извод радова NM-2, стр. 101. ISBN 978-86-7132-079-5

Д. Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност ове докторске дисертације је проверена 29.09.2025. године на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (Гласник Универзитета у Београду, бр. 204/22.06.2018). Помоћу програма *iThenticate*, утврђено је да количина подударарања текста износи 14%. Анализом извештаја може се закључити да је овај степен подударности последица општих места, симбола, ознака и скраћеница које се обично користе у стручној литератури у области органске хемије. Ово је нешто израженије у поглављу које представља експериментални део и то у оном делу где су дате информације о структурној карактеризацији синтетисаних једињења, услед стандардног представљања примењених експерименталних техника (на пример, ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR и HRMS) као и услед навођења нумеричких вредности као потврде структурних особина једињења, што је у складу са чланом 9. овог Правилника.

На основу свега изложеног Комисија сматра да је докторска дисертација Јоване С. Ајдачић оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Ђ. Закључак

Прегледом докторске дисертације, Комисија је закључила да докторска дисертација под насловом: „Адиција β -кетоестара на фулерен C_{60} : селективно добијање метанофулерена и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} ” кандидата Јоване С. Ајдачић, мастер хемичара представља научно вредан допринос у развоју нових деривата фулерена C_{60} , у циљу добијања потенцијалних материјала за примену у фотонапонским уређајима. Комисија је закључила да је кандидат успешно испунио све задате циљеве у оквиру којих су синтетисана и потпуно структурно окарактерисана 23 нова једињења, 5 функционализованих β -кетоестара и 18 деривата фулерена C_{60} . Резултати који су проистекли из поднете докторске дисертације су презентовани академској заједници објављивањем једаног рада у водећем међународном часопису (M21a+), два рада у врхунским међународним часописима (M21), једног рада у истакнутом међународном часопису (M22) и два саопштења са скупа националног значаја штампана у изводу (M64). Треба истаћи значајан допринос резултата ове дисертације и у органској хемији и хемији материјала, јер поред развијања оптимизованих синтетичких путева

за селективно добијање изомерних деривата C_{60} , отвара и могућност за развој нових материјала као слојева за транспорт електрона у перовскитним соларним ћелијама.

На основу свега наведеног, а у складу са Законом о високом образовању, Статутом Универзитета у Београду – Хемијског факултета, Комисија сматра да су испуњени сви услови за одбрану докторске дисертације и предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду, да поднету докторску дисертацију Јоване С. Ајдачић под насловом: **„Адиција β -кетоестара на фулерен C_{60} : селективно добијање метанофулерена и 2',3'-дихидрофуранских деривата C_{60} ”,** прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

У Београду 13.10.2025.

Комисија:

Др Драгана Р. Милић, редовни професор
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Др Александра Д. Митровић, доцент
Универзитет у Београду – Хемијски факултет

Др Татјана Ј. Коп, научни сарадник
Универзитет у Београду – Институт за хемију, технологију и металургију