



**UNIVERZITET CRNE GORE**  
**METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**DANIJELA ČUKIĆ**

**ISPITIVANJE MEHANOHEMIJSKE REAKCIJE Fe(II)- I  
Co(II)-SOLI SA IMINODIACETATO-DITIOKARBAMATOM,  
(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> IDADTC**

**MAGISTARSKI RAD**

**PODGORICA, 2022.GODINE**

## **PODACI I INFORMACIJE O STUDENTU**

Ime i prezime: Danijela Čukić

Datum i mjesto rođenja: 03.02.1997. godine u Beranama

Naziv završenog osnovnog studijskog programa: Specijalista hemijske tehnologije (Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica)

Godina završetka osnovnih studija: 2019. godine

## **INFORMACIJE O MASTER RADU**

Naziv master studija: Studijski program Hemijska tehnologija, neorgansko usmjerenje

Naziv rada: „Ispitivanje mehanohemijske reakcije Fe(II)- i Co(II)-soli sa iminodiacetato-ditiokarbamatom,  $(\text{NH}_4)_3 \text{idadtc}$ “

Fakultet: Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica

## **UDK, OCJENA I ODBRANA MASTER RADA**

Datum prijave master rada: 15.11.2021.

Datum sjednice Vijeća na kojoj je prihvaćena tema: 15.02.2022.

Mentor: Prof. dr Zorica Leka

## **KOMISIJA ZA OCJENU TEME I PODOBNOSTI MAGISTRANDA/ OCJENU RADA/ ODBRANU RADA**

Prof. dr Zorica Leka

Prof. dr Veselinka Grudić

Doc. dr Milica Kosović-Perutović

**Lektor:** Prof. dr Zorica Leka

**Datum odbrane:**

**Univerzitet Crne Gore**

**Metalurško- tehnološki fakultet**

### **IZJAVA O AUTORSTVU**

Kandidat: Danijela Čukić

Na osnovu člana 22 Zakona o akademskom integritetu, ja, dolje potpisani/potpisana

### **IZJAVLJUJEM**

pod punom krivičnom i materijalnom odgovornošću da je magistarski rad pod nazivom „Ispitivanje mehanohemijske reakcije Fe(II)- i Co(II)-soli sa iminodiacetato-ditiokarbamatom, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> idatc“ rezultat sopstvenog istraživačkog rada, da nijesam kršio/kršila autorska prava i koristio/koristila intelektualnu svojinu drugih lica i da je navedeni rad moje originalno djelo.

Podgorica, 2022.godine Potpis studenta

---

## **ZAHVALNICA**

*Magistarski rad je rezultat istraživanja sprovedenih na Metalurško-tehnološkom fakultetu u Podgorici. Ovom prilikom se zahvaljujem na nesebičnoj pomoći tokom izrade ovog rada.*

*Prije svega, na prvom mjestu zahvalnost dugujem svojoj mentorki, prof. dr Zorici Leka na povjerenju koje mi je ukazala. Zahvalna na svim stručnim sugestijama i savjetima, spremnosti za zajednički rad, strpljenju, razumijevanju, uloženom trudu, izdvojenom vremenu i nesebičnoj pomoći tokom cjelokupne izrade ovog magistarskog rada.*

*Veliku zahvalnost dugujem i dr Aleksandri Gezović na pomoći i savjetima prilikom ispitivanja uzoraka cikličnom voltametrijom.*

*Zahvaljujem se članovima komisije, prof. dr Veselinki Grudic i dr Milici Kosović-Perutović, koje su svojim sugestijama dale znatan doprinos konačnoj formi magistarskog rada.*

*Neizmjernu zahvalnost dugujem svojoj porodici na razumijevanju i podršci tokom čitavog školovanja, čineći svaki moj uspjeh kompletnim.*

## IZVOD

U ovom radu vršeno je ispitivanje mehanohemijske reakcije  $\text{FeSO}_4$  i  $\text{CoCl}_2$  sa iminodiacetato-ditiokarbamatom,  $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ .

Osnovni cilj ovog rada je mehanohemijskom sintezom dobiti komplekse  $\text{Fe(II)}$  i  $\text{Co(II)}$  sa iminodiacetato-ditiokarbamatom bez korištenja inertne atmosfere i dobijeni proizvod uporediti sa proizvodom dobijenim iz rastvora.

Određivanjem uslova (temperature, količinskog odnosa liganda i metala, vremena miješanja, potrebe asistencije tečnosti) optimizovana je metoda dobijanja kompleksa  $\text{Fe(II)}$  i  $\text{Co(II)}$  sa iminodiacetato-ditiokarbamatom. Soli  $\text{Fe(II)}$  i  $\text{Co(II)}$  koje imaju karakteristične boje (zelenu i ružičastu, respektivno) miješane su sa  $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$  u avanu sa tučkom. Promjena boje i konzistencije uzorka u avanu, tokom eksperimenta, ukazuju na promjenu okruženja (donorskih atoma, koordinacije, geometrije) oko metalnog jona tj. nastajanje proizvoda. Reakcija je praćena infracrvenom spektroskopijom (IC).

U ovom radu dobijeni su kompleksi  $\text{Fe(II)}$  i  $\text{Co(II)}$  sa iminodiacetato-ditiokarbamatom. Oksidaciono stanje  $\text{Fe(II)}$ -jona je pretpostavljeno analitičkom metodom, reakcijom sa amonijakom i potvrđeno elektrohemijom metodom, cikličnom voltametrijom (CV).

Rezultati ukazuju da je mehanohemijski moguće dobiti  $\text{Fe(II)}$ -ditiokarbamato kompleks bez primjene inertne atmosfere što nije slučaj kada se radi sinteza iz vodenog rastvora.  $\text{Co(II)}$  mehanohemijskom reakcijom daje ditiokarbamato kompleks čiji sastav je kako se pretpostavlja isti kao proizvod reakcije iz vodenog rastvora gdje jedan ditiokarbamato ligand se ponaša kao mostovni između dva  $\text{Co(II)}$  centra.

**Ključne riječi:** ditiokarbamati, mehanohemija, sinteza, CV, IC

## ABSTRACT

In this work, the mechanochemical reaction of  $\text{FeSO}_4$  and  $\text{CoCl}_2$  with iminodiacetato-dithiocarbamate,  $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ , was examined.

The main goal of this work is to obtain complexes of Fe(II) and Co(II) with iminodiacetato-dithiocarbamate by one-pot mechanochemical synthesis without using an inert atmosphere and to compare the obtained product with the product obtained from solution.

By determining the conditions (temperature, quantitative ratio of ligand and metal, mixing time, need for liquid assistance), the method of obtaining complexes of Fe(II) and Co(II) with iminodiacetato-dithiocarbamate was optimized. Fe(II) and Co(II) salts having characteristic colors (green and pink, respectively) were mixed with  $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$  in a pestle and mortar. The change in color and consistency of the sample in the process, during the experiment, indicate a change in the environment (donor atoms, coordination, geometry) around the metal ion, i.e. creation of products. The reaction was monitored by infrared spectroscopy (IR).

In this work, complexes of Fe(II) and Co(II) with iminodiacetato-dithiocarbamate were obtained. The oxidation state of Fe(II)-ions was assumed by the analytical method, reaction with ammonia, and confirmed by the electrochemical method, cyclic voltammetry (CV).

The results indicate that it is mechanochemically possible to obtain the Fe(II)-dithiocarbamate complex without the use of an inert atmosphere, which is not the case when synthesizing from an aqueous solution. Co(II) gives a dithiocarbamate complex by a mechanochemical reaction, the composition of which is assumed to be the same as the reaction product from an aqueous solution where one dithiocarbamate ligand acts as a bridge between two Co(II) centers.

**Key words:** dithiocarbamates, mechanochemistry, synthesis, CV, IR

# SADRŽAJ

UVOD .....	1
1. TEORIJSKI DIO.....	2
1.1. MEHANOHEMIJA KAO ČISTA I BEZBJEDNA METODA .....	2
1.1.1. Kratki istorijski pregled mehanohemije.....	2
1.1.2. Teorije mehanizma mehanohemijske reakcije.....	3
1.1.3. Mehanohemija u sintezi kompleksa metala .....	6
1.1.4. Mehanohemija u sintezi kompleksa Fe i Co .....	9
1.1.5. Prednosti i nedostaci mehanohemijske sinteze .....	14
1.1.6. Praćenje mehanohemijskih reakcija.....	14
1.1.6.1. Praćenje mehanohemijske reakcije rendgenskom analizom praha.....	15
1.1.6.2. Praćenje mehanohemijske reakcije infracrvenom spektroskopijom (IC).....	15
1.1.7. Mehanohemijska sinteza ditiokarbamata.....	16
1.2. DITIOKARBAMATI (DTC) .....	18
1.2.1. Dobijanje ditiokarbamata.....	18
1.2.2. Struktura i vezivanje ditiokarbamata .....	18
1.2.3. Reakcije ditiokarbamata.....	19
1.2.4. Osobine ditiokarbamata .....	20
1.2.5. Primjena ditiokarbamata i njihovih kompleksa .....	20
1.2.6. Iminodiacetato-ditiokarbamat ( $\text{idadc}^{3-}$ ) .....	21
1.3. CIKLIČNA VOLTAMETRIJA.....	27
1.4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA (IC) .....	29
2. EKSPRIMENTALNI DIO .....	31
2.1. METODE SINTEZE I ANALIZE.....	31
2.1.1. Metode sinteze pojedinih jedinjenja .....	31
2.1.1.1. Sintaza liganda (L), amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ ...	31
2.1.1.2. Sintaza kompleksa Fe(II) sa L mehanohemijski, (1).....	32
2.1.1.3. Sintaza kompleksa Fe(II) sa ligandom L iz vodenog rastvora, (2).....	32
2.1.1.4. Sintaza kompleksa Co(II) sa L mehanohemijski, (3) .....	33
2.1.1.5. Sintaza kompleksa Co(II) sa L iz vodenog rastvora, (4) .....	33
2.1.1.6. Sintaza kompleksa Co(II) sa L iz kisele sredine, (5).....	34
2.1.2. Metode analize .....	34

2.1.2.1.	FTIC spektroskopija .....	34
2.1.2.2.	Ciklična voltimetrija .....	35
2.1.2.3.	Specifična provodljivost .....	36
3.	REZULTATI I DIKSUSIJA .....	37
3.1.	REZULTATI ANALIZE INTERAKCIJE Fe(II)-JONA SA $\text{idatc}^{3-}$ .....	37
3.1.1.	Rezultati ATR spektroskopske analize proizvoda 1 .....	37
3.1.2.	Rezultati ATR spektroskopske analize proizvoda 2 .....	40
3.1.3.	Karakterizacija liganda i proizvoda 1 i 2 cikličnom voltametrijom.....	41
3.2.	REZULTATI ANALIZE INTERAKCIJE Co(II)-JONA SA $\text{idatc}^{3-}$ .....	44
3.2.1.	Rezultati ATR spektroskopske analize proizvoda 3 .....	44
3.2.2.	Rezultati ATR spektroskopske analize proizvoda 4 .....	47
3.2.3.	Karakterizacija proizvoda 3 i 4 cikličnom voltametrijom .....	49
3.3.	RASTVORLJIVOST PROIZVODA.....	51
3.4.	REAKCIJA PROIZVODA 1 I 2 SA AMONIJAKOM.....	51
3.5.	MOLARNA PROVODLJIVOST .....	51
	ZAKLJUČAK .....	52
	LITERATURA.....	54
	PRILOG .....	58



# UVOD

Mehanohemijske sinteze pripadaju "zelenoj hemiji", jer se izvode bez rastvarača, čime se stvara manje otpada pa su samim tim ekonomičnije i ekološki prihvatljivije.

Mehanohemijsku reakciju IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) definiše kao hemijsku reakciju koja je izazvana direktnom apsorpcijom mehaničke energije. Mljevenje je uobičajena tehnika u mehanohemijskoj sintezi i ono može biti ručno kao što je u avanu ili mašinsko – u mlinu tj. u metalnoj posudici pod uticajem kuglica različite veličine.

Posmatranje hemijskih reakcija između čvrstih materija kroz proces mehaničkog mljevenja učinilo je veliki napredak kroz istoriju i nastavlja da se razvija pronalaskom bolje tehnologije kao što je orbitalni kuglični mlin. Mehanohemijskom sintezom može nastati više proizvoda različite rastvorljivosti u određenom rastvaraču pomoću koga se mogu lako i odvojiti.

Ditiokarbamati spadaju u grupu jedinjenja sa izraženim hemijskim i biološkim značajem. Zbog dobrih koordinacionih osobina poznat je veliki broj ditiokarbamato-kompleksa sa mnogim metalima a neki od njih imaju izraženu biološku aktivnost pa se koriste kao fungicidi, antialkoholici, dok se neki koriste u vulkanizaciji. Saiminodiacetato-ditiokarbamatom,  $(\text{NH}_4)_3\text{idatc}$ , sintetisani su kompleksi iz rastvora sa raznim metalnim jonima kao npr. sa Cu(II), Ni(II), Pd(II) Co(II), Co(III), Mo(VI), Pt(II), Pd(II), Zn(II), Au(III).

Predmet ovog rada je ispitivanje reakcije Fe(II), Co(II) jona sa iminodiacetato-ditiokarbamatom iz amonijumove soli,  $(\text{NH}_4)_3\text{idatc}$ , metodom ručnog mljevenja u avanu sa tučkom. Reakcija je praćena svakih 10 minuta IC spektroskopijom i nastali proizvodi su ispitani cikličnom voltametrijom radi utvrđivanja oksidacionog stanja metalnog jona u proizvodu.

Poznati su razni kompleksi Fe i Co od jednostavnih do vrlo složenih. Zbog raznolike hemije kompleksa gvožđa i kobalta, mehanohemijska sinteza njihovih kompleksa predstavlja veliki izazov.

Sinteza kompleksa Fe(II) sa  $\text{idatc}^{3-}$  iz rastvora dovodi do oksidacije Fe(II) u Fe(III) tako da je neophodno obezbijediti inertne uslove za dobijanje Fe(II) kompleksa, te mehanohemijska sinteza predstavlja jednostavniji način dobijanja Fe(II) kompleksa.

Co(II) takođe lako oksiduje u Co(III) zbog čega je poznat izuzetno veliki broj kompleksa Co(III). Reakcijom Co(II) sa  $\text{idatc}^{3-}$  iz rastvora nastaje binuklearni kompleks gdje ligand povezuje dva Co(II) centra. Mehanohemijskom reakcijom Co(II) sa  $\text{idatc}^{3-}$  nastaje proizvod koji ima istu (ili sličnu) koordinaciju liganda kao proizvod iz vodenog rastvora.

# 1. TEORIJSKI DIO

## 1.1. MEHANOHEMIJA KAO ČISTA I BEZBJEDNA METODA

### 1.1.1. Kratki istorijski pregled mehanohemije

Proces transformacije materijala mljevenjem korišćen je u različitim kulturama kroz mnoge aspekte svakodnevnog života. Primjena procesa mljevenja u laboratoriji otvorila je put za povezivanje naučnih koncepata hemijskih promjena, reakcija i mehaničke energijesa mljevenjem.

Naučnik Metju Keri Li (Matthew Carey Lea) prvi je ukazao na to da se proizvodi mehanohemijske reakcije mogu razlikovati od proizvoda reakcije koje se dešavaju pod uticajem toplotne energije. Ispitujući reaktivnosti halogenida srebra i žive on je ustanovio da se ova jedinjenja mljevenjem razlažu, dok se zagrijavanjem tope ili dolazi do njihove sublimacije. Krajem XIX i početkom XX vijeka mnogi naučnici, prije svega hemičari, koristili su mehanohemiju, ali na bazičnom nivou koji isključuje ispitivanje mehanizama mehanohemijskih reakcija i strukturu materijala. Termin mehanohemija uveo je Vilhelm Ostwald (Wilhelm Ostwald) 1919.godine [1]. Baveći se sistematizacijom hemijskih disciplina stanovišta energije on je uz termohemiju, fotohemiju, elektrohemiju svrstao i mehanohemiju.

Definiciju koja se danas najčešće navodi dao je Hajnik (Heinicke). Po toj definiciji, mehanohemija je grana hemije koja se bavi hemijskim i fizičko-hemijskim promjenama u supstancama svih agregatnih stanja, a koje su nastale pod uticajem mehaničke energije. Prema IUPAC nomenklaturi, mehanohemijska reakcija predstavlja vrstu hemijske reakcije koju direktno pobuđuje apsorpcija mehaničke energije [2].

Savremeni razvoj ove nauke počeo je 60-ih godina prošlog vijeka proučavanjem legiranja metala. Međutim, mehanohemija nije mnogo napredovala svedo poslednjih 20 godina kada se javlja pritisak na naučnu zajednicu za nalaženje ekološki prihvatljivih metoda sinteze.

Veliko interesovanje za ovu oblast se ogleda u sve većem broju publikacija posvećenih mehanohemiji tokom prethodne dvije decenije [3].

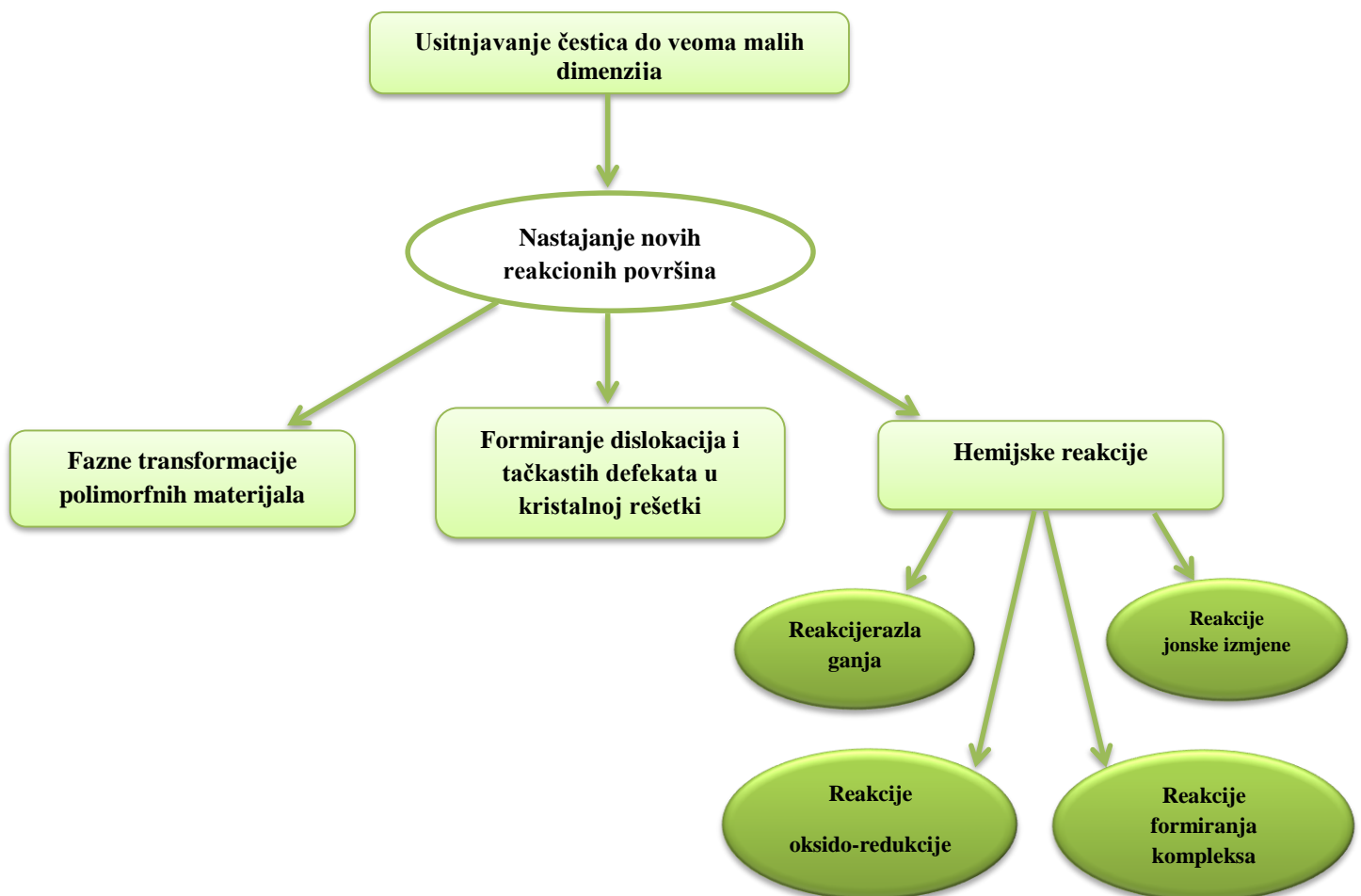
## 1.1.2. Teorije mehanizma mehanohemijske reakcije

Osim mehanohemijske reakcije, drugi veoma važan pojam u mehanohemiji je mehanička aktivacija. To je proces tokom koga reakciona sposobnost materijala raste. Tokom mehaničke aktivacije u materijalu može doći do:

- smanjenja veličine čestica, što dovodi do povećanja specifične površine materijala i njegove površinske reaktivnosti,
- prelaska iz kristalnog u amorfno stanje, kao i do rekristalizacije,
- strukturne transformacije u jediničnoj ćeliji,
- odigravanja različitih hemijskih reakcija.

Osnovna karakteristika mehaničke aktivacije, jeste uvođenje defekata u sistem. Dolazi do pojava dislokacija, vakancija, deformacija i kidanja hemijskih veza.

Na slici 1. su prikazani procesi koji se dešavaju prilikom mehaničkog usitnjavanja soli.



Slika 1. Šematski prikaz mehanohemijske obrade [4]

Najčešće teorije koje se odnose na mehanizme odvijanja mehanohemijskih reakcija su teorija reakcijskog centra tzv. „*hot-spot*“ teorija i „*magma-plasma*“ (triboplazma) teorija. Po prvoj teoriji, mehanohemijska reakcija započinje i odigrava se na tačkama zagrijavanja tj. u mikrooblastima, oko kontaktnih zona, gdje dolazi do trenja između dvije različite površine pa temperatura prelazi 1000 K u vrlo kratkom vremenskom periodu ( $10^{-3}$  do  $10^{-4}$  s) [5].

Magma-plazma teorija pretpostavlja da se velika količina energije oslobađa kao posledica direktnog sudara molekula dajući slobodne elektrone. Po ovoj teoriji, temperatura na mjestu sudara može da dostigne i do 10000 K. Ove teorije ne važe u potpunosti za organske reakcije jer bi tada došlo do razlaganja molekula, što nije uočeno.

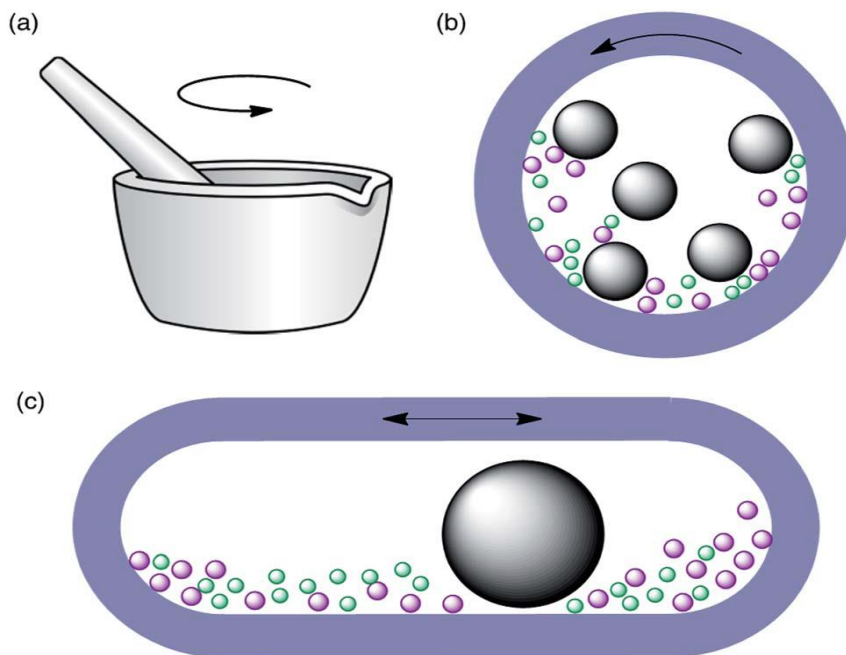
Najvažnija operacija za mehanohemijsku sintezu, za stvaranje reakcionih centara i odigravanje reakcija, je mljevenje. Mljevenje se kao dio različitih proizvodnih procesa koristi u metalurgiji, hemijskoj industriji, farmaciji, prehrambenoj industriji, medicini.

Ovo je veoma jednostavna metoda i ne zahtijeva previše aparature i pribora. Ukoliko je u pitanju ručno mljevenje za rad je dovoljan avan sa tučkom, a ukoliko je mljevenje u mlinu onda je potreban mlin, metalne kuglice i teglica [6]. Nedostaci tradicionalnog mljevenja u avanu sa tučkom su konzistentnost i ponovljivost svojstveni direktnom ljudskom učešću tokom procesa (tj. niska reproduktivnost eksperimenata zbog nedosljednog mljevenja tokom dugog vremena reakcije, itd.). Kako bi se prevazišla ova ograničenja, brzo su se pojavile nove tehnologije koje omogućavaju ponovljive mehanohemijske uslove i procese [3].

Uvedeni su automatizovani kuglični mlinovi za laboratorijsku sintezu. Ovi aparati omogućavaju kontrolu unosa energije podešavanjem frekvencije mljevenja, pa imaju bolju ponovljivost. Zatim, sigurniji su jer se reakcije izvode u zatvorenim posudama i čovjek nije izložen reaktantima, katalizatorima ili proizvodima. Za mljevenje se najčešće koriste kuglični planetarni mlinovi i mikseri (šejkeri).

U kugličnom mlinu se javljaju dva fenomena:

- trenje (centrifugalna sila djeluje tako da kuglice padaju na unutrašnji zid posude i po njemu se kreću),
- udar (kuglice se odvajaju od zida i zajedno sa materijalom prolaze kroz unutrašnjost posude i padaju na suprotan zid posude (slika 2)).



**Slika 2.** Šematski prikazi tri glavna načina mehaničke aktivacije hemijskih reakcija: (a) mljevenje u avanusatučkom; (b) planetarno kuglično mljevenje; (c) vibraciono mljevenje velike brzine u mikser-mlinu [7]

U laboratorijskim mikser mlinovima, posuda se postavlja vodoravno i njiše se naprijed-nazad tj. horizontalno mučka na visokim frekvencijama (tj. između 20 i 30 Hz). Ovako kretanje, koje izaziva sudare kuglica i reaktanata sa suprotnim zidom, obično je opisano kao brzo vibraciono mljevenje (*high-speed vibration milling* (HSVM)).

Obilježje mehanohemije je postizanje hemijskih transformacija u odsustvu rastvarača ili korišćenjem minimalne količine aditiva za rastvarače [3].

Na strukturu krajnjeg proizvoda mehanohemijske sinteze utiču sledeći parametri:

- Vrste reakcionih posuda i mlinova
- Vrijeme mljevenja i brzina
- Veličina i tip kuglica koje se koriste
- Odnos praha i kuglica
- Temperatura mljevenja
- Atmosfera u kojoj dolazi do mljevenja
- Reagensi koji utiču na proces
- Nivo ispunjenosti posude u kojoj se vrši mljevenje

Mehanohemija je vrlo aktuelna u mnogim istraživačkim oblastima (hemiji, metalurgiji, farmaciji) i nedavno su objavljene mnoge odlične kritike koje pokrivaju različite aspekte ove teme [8].

### 1.1.3. Mehanohemija u sintezi kompleksa metala

Kompleksna (koordinaciona) jedinjenja metaladecenijama privlače interesovanje hemičara. Ova jedinjenja su pokazala izuzetan broj primjena u oblasti katalize, kao i u drugim oblastima, kao što su nauka o materijalima, elektronika, medicina. Stoga su tokom poslednjih decenija uloženi kontinuirani naponi u pronalaženju efikasnijih načina sinteze i karakterizacije kompleksnih jedinjenja koja se dobijaju konvencionalnim metodama sinteze iz rastvora. To je dovelo do razvijanja alternativnih puteva, kao što su: mikrotalasni, elektrohemijski, fotohemijski i mehanohemijski [3].

Jedno od najvažnijih svojstava metala je njihova sposobnost da djeluju kao Lewisove kiseline koje formiraju komplekse sa raznim Lewisovim bazama. Kompleksi metala se sastoje od centralnog metalnog atoma ili jona koji je vezan za jedan ili više liganada (od latinskog *ligare*, što znači "vezati") [9]. Grupe vezane za metal nazivaju se ligandi, mogu biti joni ili molekuli koji sadrže jedan ili više parova elektrona koji se mogu dijeliti sa metalom. Svaki ligand ima jedan ili više atoma donora koji se vežu za metal. U strukturi kompleksa metala definisan je koordinacioni broj, koji predstavlja broj atoma vezanih direktno za centralni atom metala [10].

Koordinaciona jedinjenja su važna iz najmanje tri razloga. Prvo, većina elemenata u periodnom sistemu su metali, a gotovo svi metali formiraju komplekse, tako da su kompleksi metala karakteristika hemije više od polovine elemenata. Drugo, mnogi industrijski katalizatori su kompleksna jedinjenja i takvi katalizatori stalno postaju sve važniji kao način kontrole reaktivnosti. Kompleksi prelaznih metala su neophodni u biohemiji. Tako, može se reći da je biohemija koordinaciona hemija bioelemenata [9].

Sinteza kompleksnih jedinjenja korišćenjem mehanohemije nije toliko istražena u poređenju s tradicionalnim metodama sinteze iz rastvora. Sve je veći broj raznovrsnih kompleksnih jedinjenja dobijenih mehanohemijskim putem. Mehanohemijski putevi nude ekološki bezopasan pristup, svojstven odsustvu rastvarača u reakcionom medijumu, često praćen većim prinosima i kraćim vremenom reakcije, a povremeno i pristup jedinjenjima kojima se ne može pristupiti klasičnim metodama zasnovanim na korišćenju rastvora [2,3].

Metalni kompleksi dobijeni mehanohemijski mogu pokazati polimorfiju. Opisana je pojava polimorfije vanadila (jedinjenja oksovanadijuma) kao jednog od rezultata mljevenja kada narandžasti (polimerni), mljevenjem prelazi u zeleni (monomerni) oblik usled kidanja polimernih veza [11].

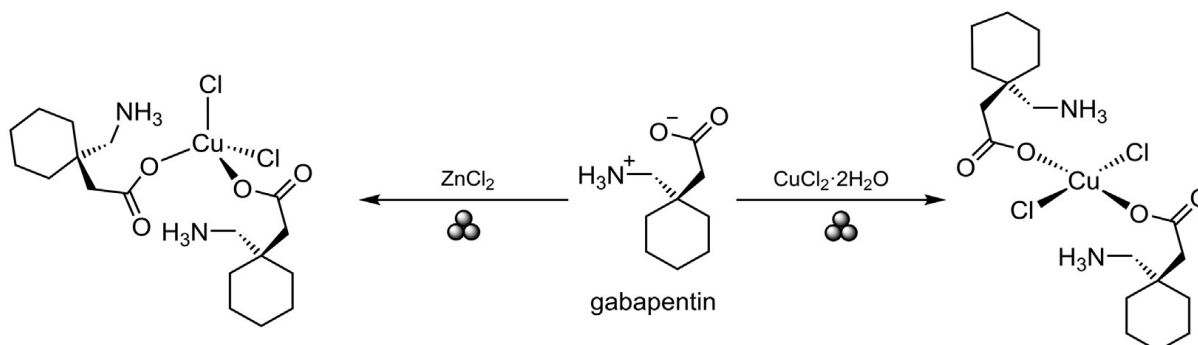
Derivati alkalnih i zemnoalkalnih metala su česti reagensi koji se obično nalaze u mnogim fazama tokom sinteze širokog spektra jedinjenja i materijala. Hidridi prve grupese obično koriste kao redukcionni reagensi, posebno u sintetičkoj organskoj hemiji. U tom kontekstu, demonstrirana je upotreba brzog mljevenja za proizvodnju  $\text{LiBH}_4$  na licu mjesta, čime se zaobilazi potreba za tehnikama inertne atmosfere. Rekcijom između  $\text{NaBH}_4$  i  $\text{LiCl}$  (soli u čvrstom stanju) nastaje  $\text{LiBH}_4$  *in situ* koji je, kao snažnije redukcionno sredstvo od  $\text{NaBH}_4$ , korišten za redukciju estara u alkohole [12].

Ispitano je mehanohemijsko dobijanje jedinjenja elemenata druge grupe. Mljevenje  $\text{BeCl}_2$  sa kalijumovom soli 1,3-bis(trimetilsilil)propena,  $\text{K}[\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CHCH}_2\text{SiMe}_3]$  tj.  $\text{K}[\text{A}^-]$ , dalo je željeni kompleks bis(trimetilsilil)propel-berilata u kvantitativnom prinosu nakon samo 15 min mljevenja. Treba napomenuti da su uporedivi prinosi dobijeni iz rastvora nakon 16 h refluksa u dietil-etru [3].

Mehanohemija se takođe koristi u pripremi Grinjarovih (Grignard) reagenasa (tj.  $\text{RMgX}$ , X je halogen i R je alkil ili aril grupa), popularnih reagenasa u organskoj sintezi za stvaranje novih C-C veza. Međutim, Grinjarovi reagensi su uopšteno vrlo osjetljivi navazduh i vlagu i nekompatibilni su sa protonskim rastvaračima. Reakcija magnezijuma sa naftalen-halogenidima u mlinu sa kuglicama daje odgovarajuće Grinjarove reagense u uslovima bez rastvarača. Grinjarov reagens dobijen ovom metodom, nakon uklanjanja iz mlina i skladištenja u inertnoj atmosferi, zadržao je svoju aktivnost nakon 10 sedmica skladištenja na sobnoj temperaturi, a čak i nekoliko mjeseci na  $4^\circ\text{C}$ .

Mehanohemijska sinteza jedinjenja III grupe PSE: skandijuma, itrijuma i lantanida daleko je manje istražena. Nedostatak istraživanja ovih metalnih kompleksa prvenstveno je posledica nekoliko ključnih ograničenja, kao što su: ograničen broj dostupnih oksidacionih stanja, što čini komplekse metala treće grupe često komplikovanim za sintezu i izolaciju, relativno visoka cijena polaznih materijala zbog niskog prirodnog bogatstva i njihova teška karakterizacija zbog niske osjetljivosti na ove metale najčešće korištenih spektroskopskih tehnika.

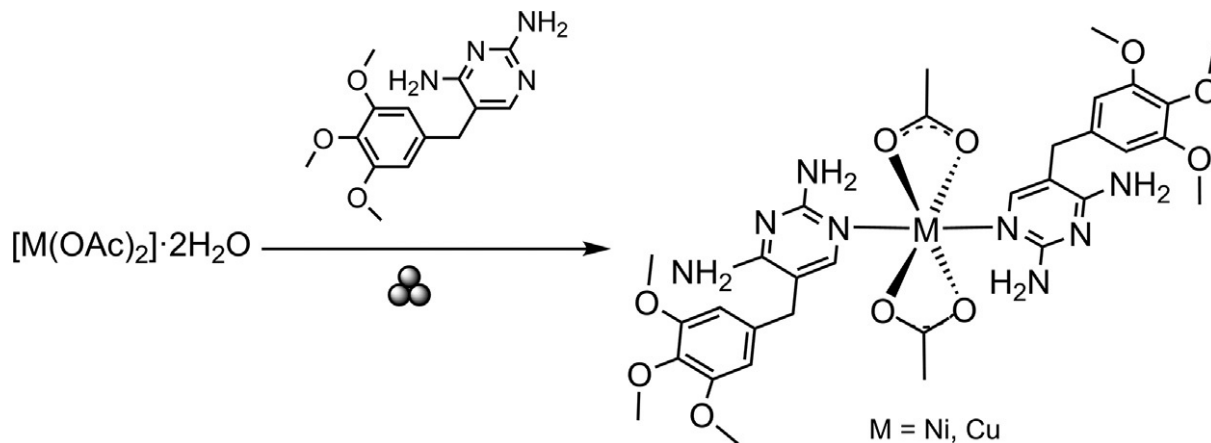
Kompleksi bakra, srebra i zlata predstavljaju ključnu ulogu i u organskoj sintezi i u organometalnoj hemiji. Koordinaciona jedinjenja ovih metala koriste se i u katalizi i u biološkim ispitivanjima; posebno zadnjih decenija od kada su neki kompleksi metala pokazali dobru aktivnost protiv širokog spektra bolesti. Traženje alternativnih puteva za njihovo dobijanje je veoma važan cilj. U literaturi je opisano nekoliko mehanohemijskih postupaka za stvaranje kompleksa metala 11. grupe [13]. Tako, 2008. godine opisana je mehanohemijska sinteza kompleksa bakra,  $\text{CuCl}_2(\text{gabapentin})_2$ . Gabapentin je aminokiselina koja se obično koristi kao neuroleptik, lijek koji se propisuje kod liječenja nekih naglih poremećaja raspoloženja i ponašanja. Ovaj kompleks je dobijen direktnim ručnim mljevenjem gabapentina i  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u ahatnom avanu sa tučkom, (šema 1).



**Šema 1.** Mehanohemijska sinteza Cu kompleksa sa gabapentinom

Jedinjenja koja sadrže pirimidinske prstenaste strukture imaju važnu ulogu u biološkim sistemima i mnogim važnim terapijskim lijekovima. Među takvim jedinjenjima je trimetoprim

(TMP= (5-(3,4,5-trimetoksibenzil)pirimidin-2,4-diamin)) koji se obično koristi kao antibiotik. Kompleks Ni koji sadrži TMPligande je dobijen mljevenjem TMP sa  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  u vibracionom mlinu 20 minuta dajući  $\text{Ni}(\text{OAc})_2\text{TMP}_2$  sa visokim prinosom (87%), (šema2). Mehanohemijaska sinteza je efikasnija od klasične sinteze iz rastvora koja zahtijeva dvosatni refluks u metanolu nakon čega slijedi prečišćavanje sa petodnevnom kristalizacijom[3].



**Šema 2.** Mehanohemijaska sinteza kompleksa M(II) sa ligandima na bazi pirimidina

Poznate su i mehanohemijaska sinteze kompleksa u obliku polimetalnih kaveza i prstenova. Tako, mehanohemijaskom reakcijom soli platine i 4,4'-bipiridila (10 minuta) dobije se tetraplatino-kompleks u prinosu 76% (nakon prečišćavanja). Sličnom reakcijom se može dobiti i kompleks Pd, dok se reakcija iz rastvora izvodi 4 sata na temperaturi od 70°C[14].



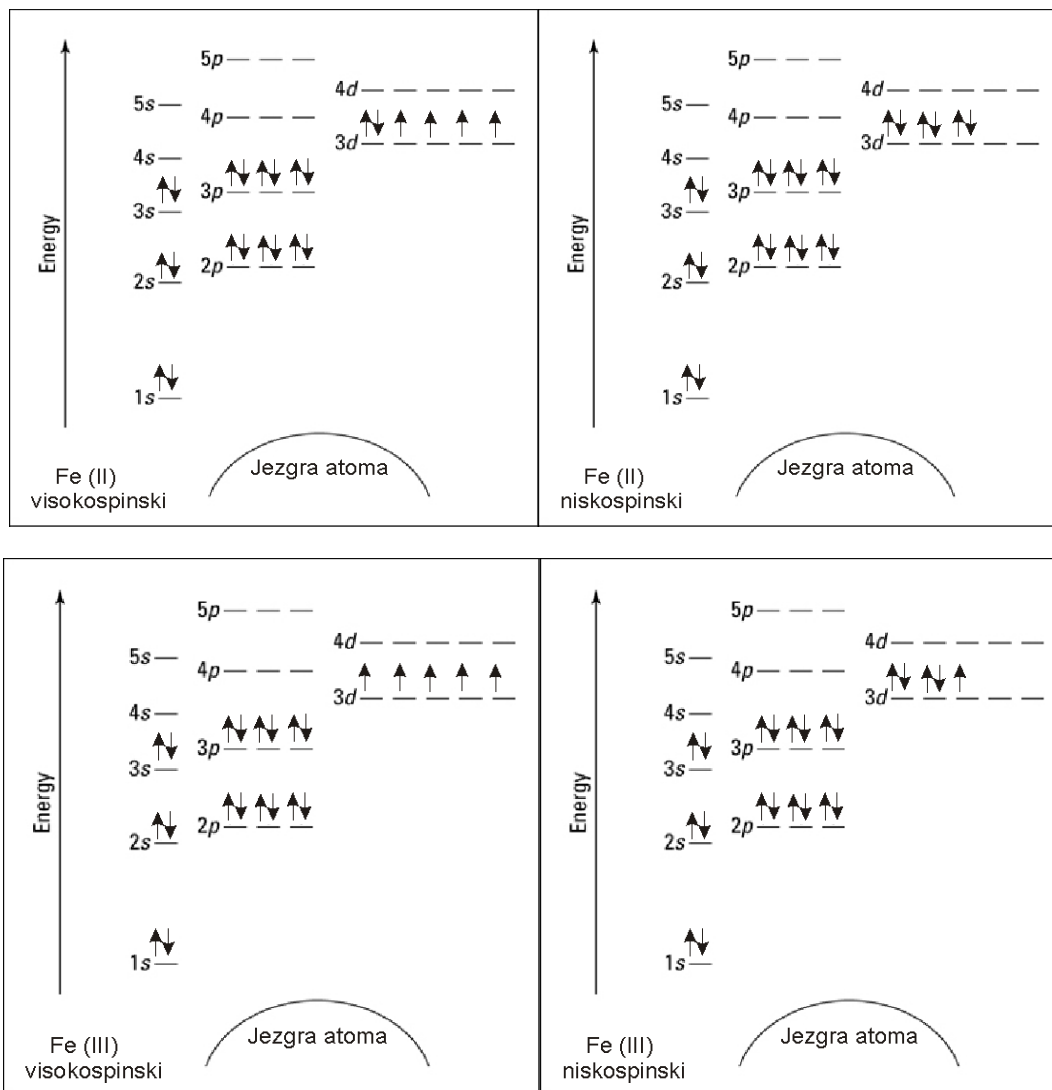
### 1.1.4. Mehanohemija u sintezi kompleksa Fe i Co

Gvožđe je prelazni metal, koji se može javiti u više oksidacionih stanja i kao takav graditi stabilne komplekse.  $\text{Fe}^{4+}$  rijetko gradi kompleksna jedinjenja.  $\text{Fe}^{2+}$  uglavnom gradi komplekse oktaedarske strukture, dok vrlo rijetko gradi tetraedarske komplekse. Najveći broj kompleksnih jedinjenja Fe gradi kada se nalazi u oksidacionom stanju +3. Od kompleksa  $\text{Fe}^{3+}$  poznati su: pentagonalno bipiramidalni, trigonalno bipiramidalni, trigonalni, kvadratno-planarni i tetraedarski [15].

U kompleksima gvožđa(III) je izražen preferencija gvožđa(III) za O-donor u odnosu na N-donor ligande. Mnogi Fe-O kompleksi pokazuju intenzivne boje i koriste se kao testovi za fenole ili enole. Na primjer, u testu gvožđa(III)-hlorida, koji se koristi za određivanje prisustva fenola, gvožđe(III)-hlorid reaguje sa fenolom kako bi se formirao intenzivno ljubičasti kompleks:  $3 \text{ArOH} + \text{FeCl}_3 \rightarrow \text{Fe(OAr)}_3 + 3 \text{HCl}$  (Ar = aryl)

Među halogenidnim i pseudohalogenidnim kompleksima, fluoro kompleksi gvožđa(III) su najstabilniji, pri čemu je bezbojni  $[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  najstabilniji u vodenom rastvoru. Hloro kompleksi su manje stabilni i favorizuju tetraedarsku koordinaciju kao u  $[\text{FeCl}_4]^-$ . Gvožđe (III) u  $[\text{FeBr}_4]^-$  i  $[\text{FeI}_4]^-$  lako se redukuju u gvožđe(II). Reakcija sa tiocijanatima je uobičajen test za prisustvo gvožđa(III) jer formira krvavocrveni  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . Većina kompleksa gvožđa(III) su visokospinski, izuzeci su oni sa ligandima jakog ligandnog polja kao što je cijanid. Primjer niskospinskog kompleksa gvožđa(III) je heksacijano-ferat(III) jonski kompleks,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Cijanidni joni u ovom kompleksu mogu se lako odvojiti pa je  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  otrovan, za razliku od kompleksa gvožđa(II), heksacijanoferat(II) jonskog kompleksa,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . To je posledica kinetičkog efekta jer  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  brzo disosuje ili stupa u reakcije, a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  reaguje sporo. Gvožđe pokazuje veliki izbor elektron-spinskih stanja, uključujući svaku moguću vrijednost spinskog kvantnog broja za d- element od 0 (dijamagnetski) do 5/2 (5 nesparenih elektrona) (slika 3). Ova vrijednost je uvijek polovina broja nesparenih elektrona. Kompleksi sa nula do dva nesparena elektrona smatraju se niskim spinom, a oni sa četiri ili pet se smatraju visokim spinom [16].

Kompleksi gvožđa(II) su manje stabilni od kompleksa gvožđa(III). Oni imaju tendenciju da se oksiduju u gvožđe(III), ali to se može ublažiti niskim pH i korišćenjem specifičnih liganada. Nestabilni metalni joni kao Fe(II) mogu mehanohemijom reakcijom da osiguraju veće iskorišćenje sinteze.



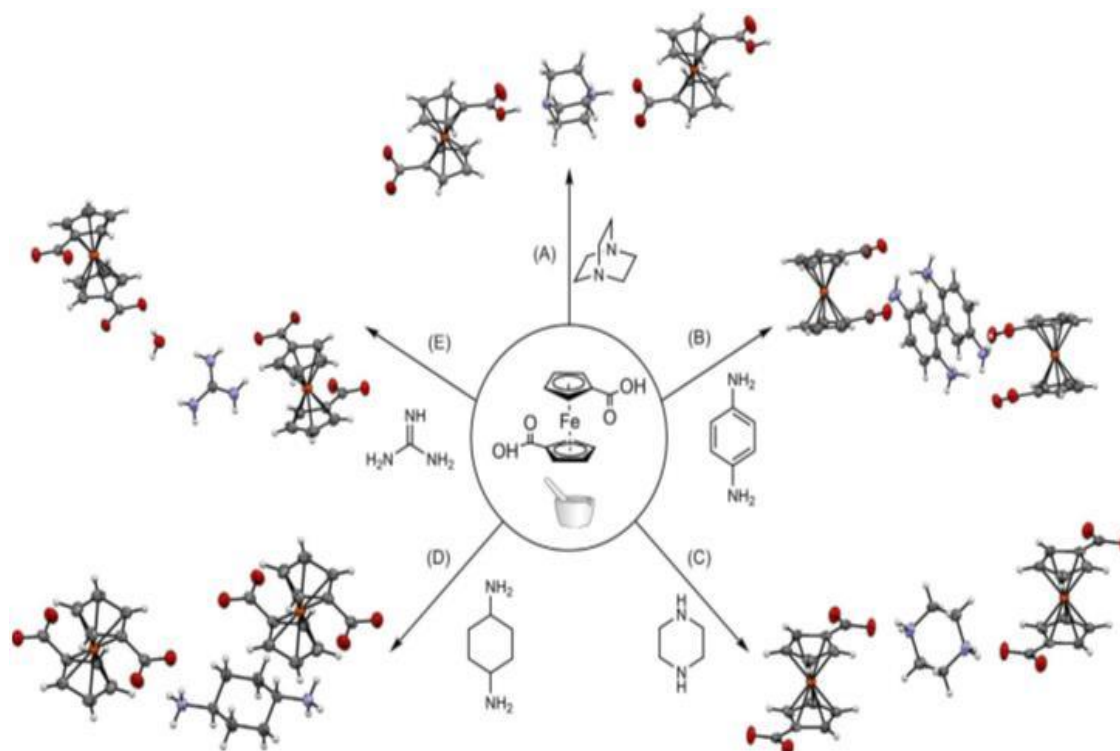
**Slika 3.** Elektronska konfiguracija Fe(II) i Fe(III) (u visokospinskim i niskospinskim kompleksima)

Jibril S. je sa saradnicima mehanohemijski sintetisao komplekse Fe(II) i Co(II) sa amoksicilinom, ispitao njihove antimikrobne osobine i pokazao pouzdanost mehanohemijske sinteze za dobijanje kompleksa sa aktivnim farmaceutskim sastojcima [17].

Kompleksi gvoždakoji sadrže ciklopentadienil kao ligand (feroceni), vrlo su interesantni zbog njihove aktivnosti protiv ćelija raka. Dobijeni sumehanohemijski u kugličnom mlinureakcijom kalijum-ciklo-pentadienida (KCp) i bezvodnog  $\text{FeCl}_2$  toku 15 minuta, nakon čega je uslijedila sublimacija. Prinos ferocena zavisio je od odnosareaktanata u reakcionoj smješi, prinos se povećavao kako se povećavao višak KCp. Konverzija  $\text{FeCl}_2$  u ferocen je postignuta 85% pri molarnom odnosu  $\text{CpK}:\text{FeCl}_2$  od 3,4:1 [18].

Nakon što su feroceni dobijeni mehanohemijski korišćeni su njihovi karboksi-derivati za dobijanje kokristala ručnim mljevenjem u avanu sa tučkom (slika 4)[3].

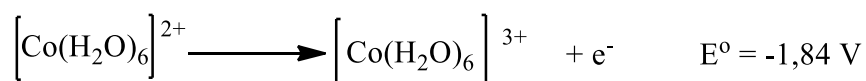
Kokristali su čvrste supstance koje u svojoj kristalnoj strukturi sadrže više od jednog entiteta (molekula). Kokristali imaju intenzivnu primjenu u farmaceutskim proizvodima, zatim elektronskim i optičkim materijalima.



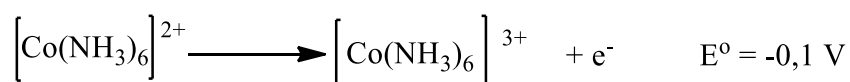
**Slika 4.** Sinteza kokristalnih materijala upotrebom karboksi derivata ferocena

Kobalt je hemijski element sa atomskim brojem 27. Uobičajena oksidaciona stanja kobalta su +2 i +3. U prostim jedinjenjima najčešće oksidaciono stanje kobalta je +2. Ove soli u vodi formiraju metalni akva kompleks ružičaste boje,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

U višem oksidacionom stanju, stabilniji su samo hidroksid i fluorid kobalta od jednostavnijih jedinjenja, a u hemiji kompleksnih jedinjenja, daleko veći broj istih gradi  $\text{Co}^{3+}$ . U vodenim rastvorima bez kompleksirajućih jona, rastvor  $\text{Co}(\text{II})$  je stabilan i teško se oksiduje, što se vidi iz jednačine:



U prisustvu kompleksirajućih agenasa,  $\text{NH}_3$  na primer, sa kojima kobalt gradi stabilne komplekse, stabilnost  $\text{Co}(\text{III})$  je znatno veća:



$\text{Co}(\text{III})$  je stabilniji u alkalnoj nego u kiselj sredini. U kiselj sredini oksidacioni potencijal  $\text{Co}(\text{III})$ , bez kompleksirajućih anjona je toliko visok da  $\text{Co}(\text{III})$  jon brzo i lako oksiduje vodu.

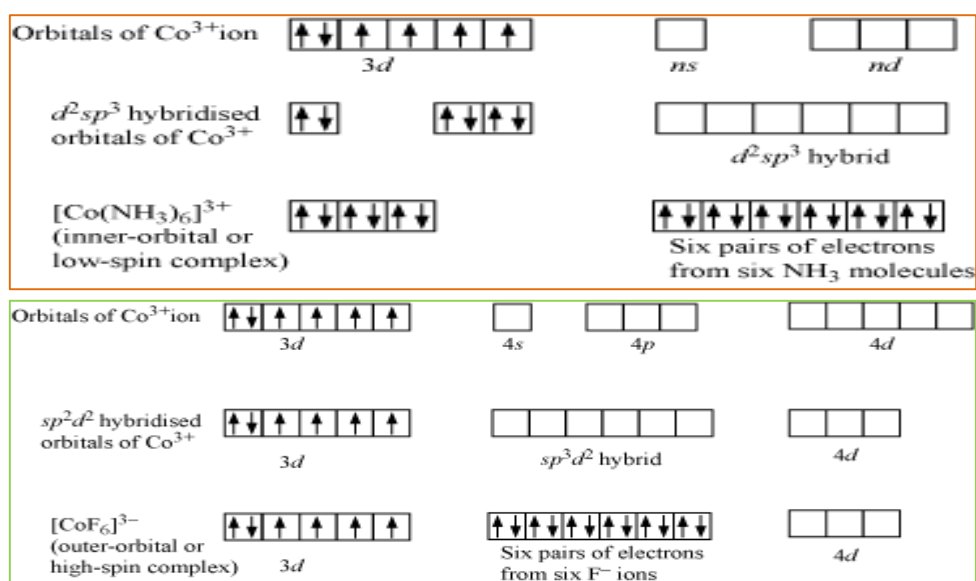
Principi elektronegativnosti i tvrdoća/mekoća liganada mogu se koristiti za objašnjenje sastava kompleksa i uobičajenog oksidacijskog stanja kobalta. Na primjer, kompleksi  $\text{Co}^{3+}$  imaju tendenciju za amino ligande. Dok se u kompleksima sa  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Co}^+$  najčešće kao ligandi nalaze fosfini (fosfor je mekši od azota), primjer je tris(trifenilfosfin)kobalt(I)-hlorid. Elektronegativniji (i tvrđi) oksidni i fluoridni joni mogu stabilizovati  $\text{Co}^{4+}$  i  $\text{Co}^{5+}$  derivate, npr. cezijum-heksafluorokobaltat  $\text{Cs}_2[\text{CoF}_6]$  i kalijum-perkobaltat  $\text{K}_3[\text{CoO}_4]$  [19].

Alfred Verner (Afred Werner), dobitnik Nobelove nagrade za hemiju, začetnik koordinacione hemije, radio je sakompleksnim jedinjenjima kobalta. Heksaminkobalt(III)-hlorid,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , tipičan kompleks Wernerovog tipa, sastoji se od centralnog atoma kobalta koordinovan sa šest liganada amina i tri hloridna kontra-jona. Korišćenjem helirajućeg liganda etilendiamina, umjesto amonijaka, nastaje *tris*(etilendiamin)kobalt(III)-hlorid,  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ , koji je bio jedan od prvih kompleksih jedinjenja koji je razdvojen u optičke izomere. Ovaj kompleks je prvi izolovao Werner kao žuto-zlatne igličaste kristale [20].

Trovalentni kobalt skoro uvijek gradi oktaedarske komplekse, što se lako objašnjava njegovom elektronskom strukturom (slika 5). Postoje dvije mogućnosti za raspored šest elektronskih parova od šest donorskih atoma.

Kad ligandi nameću jako ligandno polje, nastaje tzv. unutarorbitalna  $d^2sp^3$  hibridizacija, gdje se šest 3d elektrona smjesti u tri 3d orbitale, a preostale dvije 3d orbitale hibridizuju sa 4s i 4p orbitalama, te daju šest  $d^2sp^3$  hibrida. Ovakav kompleks se zove unutarorbitalni i dijamagnetičan je i niskospinski.

Druga mogućnost je da šest 3d elektrona ostanu raspoređeni u svih pet 3d orbitala, sa četiri nesparena elektrona sa paralelnim spinovima, a da se hibridizuju 4s 4p i 4d orbirale, te nastaje vanjskoorbitalni kompleks koji je paramagnetičan (zbog nesparenih elektrona).

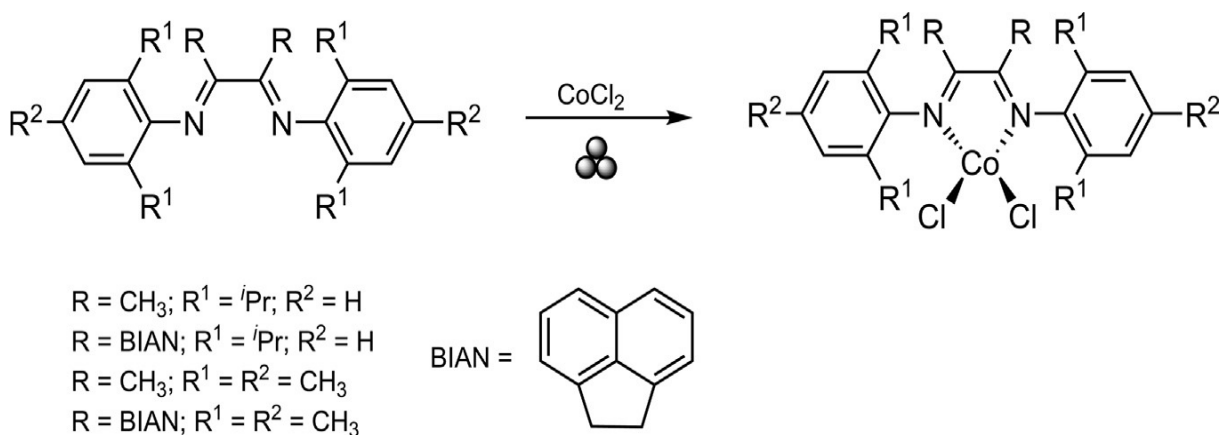


**Slika 5.** Elektronska konfiguracija  $\text{Co}(\text{III})$  u oktaedarskim kompleksima (niskospinskim i visokospinskim)

Kobalt(II) gradi kompleksna jedinjenja sa različitim koordinacionim brojevima. Sa koordinacionim brojem 6 gradi i visokospinske i niskospinske komplekse. Kobalt gradi i brojne polinuklearne komplekse, binuklearne prije svega, sa hidroksidnim, peroksidnim, amidnim i imidnim mostovima. Koordinaciona hemijakobalta(II) je veoma slična onoj kod cinka(II), a zamjena spektroskopski 'nečujnog' cinka sa kobaltom je pogodno sredstvo za praćenje proteina cinka [21].

Kompleksi kobalta su nedavno pokazali obećavajuću bioaktivnost kao antivirusni i antibakterijski agensi. Mljevenjem  $\text{CoCl}_2$  i  $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11}$  tokom 30 minuta, zatim tretmanom sa  $\text{Me}_4\text{NHSO}_4$  dobijen je željeni kompleks kobalta u visokom prinosu. Kao što je uočeno i prilikom sinteze iz rastvora reakciona smješa pokazuje disproportcionisanje u kobalt(0),  $\text{Ti}[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$  i  $\text{TiCl}$  i sivi talog nakon rastvaranja u acetonu. Ovaj proces disproportcionisanja odvija se na sobnoj temperaturi tokom procesa mljevenja bez potrebe za vanjskim grijanjem, dok se u rastvoru to događa samo iznad  $60\text{ }^\circ\text{C}$  [22].

Mehanohemijski je moguće sintetisati komplekse klasičnog Vernerovog tipa. Tako,  $\text{CoCl}_2(4\text{-PhPy})_4$  ( $4\text{-PhPy}$  = 4-fenilpiridin) je dobijen ručnim mljevenjem 4-PhPy sa  $\text{CoCl}_2$  u odnosu 4:1. Kompleksi koji sadrže  $\alpha$ -diimino ligande koriste se kao katalizatori kod reakcija polimerizacije. Ovakvi kompleksi su dobijeni mehanohemijski, reakcijom  $\text{CoCl}_2$  sa  $\alpha$ -diimino ligandima, pri čemu nastaje  $\text{Co}(\text{N-N})\text{Cl}_2$  (N-N = diimin) kompleks u kratkom reakcionom periodu (šema 3).



**Šema 3.** Sinteza  $\text{Co}(\text{N-N})\text{Cl}_2$  (N-N = diimin) kompleksa upotrebom kugličnog mlina

Kod mehanohemijskih sinteza kompleksa obično se koriste proste hidratizane metalne soli kao reaktanti. Tada može da se kaže da je mehanohemijska sinteza potpomognuta sa tečnosti a tečnost koja se pojavljuje je, najčešće, od hidratizanih reaktanata.

### 1.1.5. Prednosti i nedostaci mehanohemijske sinteze

Kao i sve druge vrste i načini sinteze i mehanohemijska sinteza ima svoje prednosti i nedostatke. Vrlo jednostavna aparatura je jedna od najvećih prednosti kao i to što se reakcija u vrlo malim količinama, ručnim mljevenjem, može isprobati prije optimizacije. Prije svega, za mehanohemijsku sintezu koriste se minimalne količine rastvarača ili se uopšte ne koriste što značajno smanjuje potrošnju hemikalijai troškove eksperimenta.

Mehanohemijskim putem se dobija daleko veće iskorištenje za pojedine reakcije nego pri reakcijama iz rastvora. U nekim primjerima mehanohemijskom sintezom se eliminišu potrebe za inertnom atmosferom i potrebnom aparaturom. Tako, dobijanje kompleksa CuSCN-py (piridin) pri sobnim uslovima je nemoguće zbog oksidacije Cu(I) u Cu(II) dok mljevenjem u mlinu uz stehiometrijski odnos reaktanata nastaje kompleks u vrlo velikom prinosu [6].

Mehanohemijskim putem teško je dobiti monokristale koji su dovoljno veliki za karakterizaciju, zato je potrebno dobijeni proizvod prekrystalisati što dovodi do ponovne upotrebe rastvarača i to je jedan od glavnih nedostataka. Takođe, produkt je potrebno često prečistiti od nusprodukata i reaktanata. Često u mehanohemijskoj sintezi uz pomoć tečnosti, rastvarač igra ključnu ulogu u dobijanju proizvoda što dovodi do ponavljanja sinteze sa drugim rastvaračem. Razlog za to je što ne postoji teorija mehanohemijske sinteze koja je opšteprihvaćena i kojom bi mogao da se predvidi postupak sinteze. Uglavnom je većina pretpostavki zasnovana na iskustvu.

Mehanohemijske sinteze se primjenjuju u hemijskoj tehnologiji i industriji. Za industrijsku upotrebu u velikim količinama mehanohemijska sinteza se pokazala dosta teškom, ali ima značajnih napredaka u tom polju [23].

### 1.1.6. Praćenje mehanohemijskih reakcija

Od jednog skupa reaktanata mehanohemijskom sintezom može se dobiti više različitih produkata, pa je pitanje na koji način se tok hemijske reakcije može pratiti. Za sintezu iz rastvora poznate su mnoge metode za praćenje toka hemijske reakcije, međutim potrebno je razviti još prikladnije i jednostavnije metode za mehanohemijsku sintezu.

Opšte je poznato da se metodama koje su odgovarajuće za datu vrstu reakcije ista može kontinuirano pratiti na način da se reakciona smješa, nakon određenog reakcionog vremena, uzorkuje i ispituje istom metodom posle svakog uzorkovanja. Za reakcije u rastvoru to može biti u bilo kom trenutku, dok se kod mehanohemijske sinteze tokom mljevenja u avanu sa tučkom posle nekog vremena može odvojiti dio smješe i uraditi analiza. Metoda praćenja se mora uzeti u obzir i tokom pripreme eksperimenta. Da bi bilo moguće pratiti reakciju ukoliko je metoda destruktivna, odmah na početku treba uzeti veće količine reaktanata, a ukoliko se

uzorak za ispitivanje može vratiti u smješ, prije vraćanja ne bi bilo poželjno raditi bilo šta što bi moglo promijeniti uslove u reakcionoj smješ [6].

#### **1.1.6.1. Praćenje mehanohemijske reakcije rendgenskom analizom praha**

Obzirom da se kao proizvod mehanohemijske sinteze najčešće dobija prah, logično je koristiti difrakciju X-zraka na prahu (PXRD) za analizu dobijenog proizvoda. Dobijeni rezultati upoređuju se sa programski generisanim PXRD za pretpostavljeni proizvod da bi se utvrdilo da li je dobijeni proizvod identičan pretpostavljenom. Takva upoređivanja najčešće se rade „od oka“ upoređivanjem signala, bez detaljne PXRD analize u različitim programima. Time se može doći do pogrešnih zaključaka, tako je moguće da se radi o istom proizvodu, ali različitoj orijentaciji što ukazuje da jedinjenja onda nisu ista [24].

Prilikom mehanohemijske sinteze mljevenjem u avanu najbolje se može koristiti PXRD način praćenja mehanohemijske sinteze, tako što se dio nakon mljevenja uzorkuje i snimi PXRD. Uzorak se može vratiti u avan. Kod mehanohemijske sinteze koja se izvodi u mlinu to je malo teže jer da bi se dio uzorkovao mora se otvoriti posudica. Takva analiza se vrši dok se ne dobiju isti rezultati dvije ili tri uzastopno rađene PXRD analize.

Ponekad je kod ove analize uzorak potrebno još usitniti što je nedostatak jer može doći do dalje reakcije. Takođe, da li hemijske veze nastaju ili nestaju nije moguće utvrditi. Kvalitativno stanje reaktanata i proizvoda se može pratiti što je prednost ove metode.

Danas su razvijene metode za praćenje mehanohemijske sinteze *in situ*. Kao na primjer reakcija 2-metilimidazola i cink-oksida gdje se uočilo nekoliko različitih faza tokom reakcije. Ovom metodom mogu da se prate različite kristalne i amorfne forme tokom mehanohemijske reakcije [6].

#### **1.1.6.2. Praćenje mehanohemijske reakcije infracrvenom spektroskopijom (IC)**

IC je veoma pogodna za praćenje hemijske reakcije mehanohemijske sinteze jer je za analizu potrebna mala količina reakcione smješ a i sama analiza je veoma brza. IC u odnosu na PXRD analizu daje puno više strukturnih informacija. Može se koristiti za karakterizaciju novih materijala ili identifikaciju i provjeru poznatih i nepoznatih uzoraka. Metoda infracrvene spektroskopije provodi se instrumentom koji se zove infracrveni spektrometar (ili spektrofotometar) koji proizvodi infracrveni spektar [25].

Kod IC spektroskopije može da se javi problem u preciznom vremenu mjerenja jer uz vrijednost mjerenja kada se stvara pritisak na uzorak u bazi treba uzeti u obzir i vrijeme pripreme i prenosa

uzorka. Zbog toga je potrebno da se što više smanji vrijeme prenosa i mjerenja da bi rezultati bili precizniji [6].

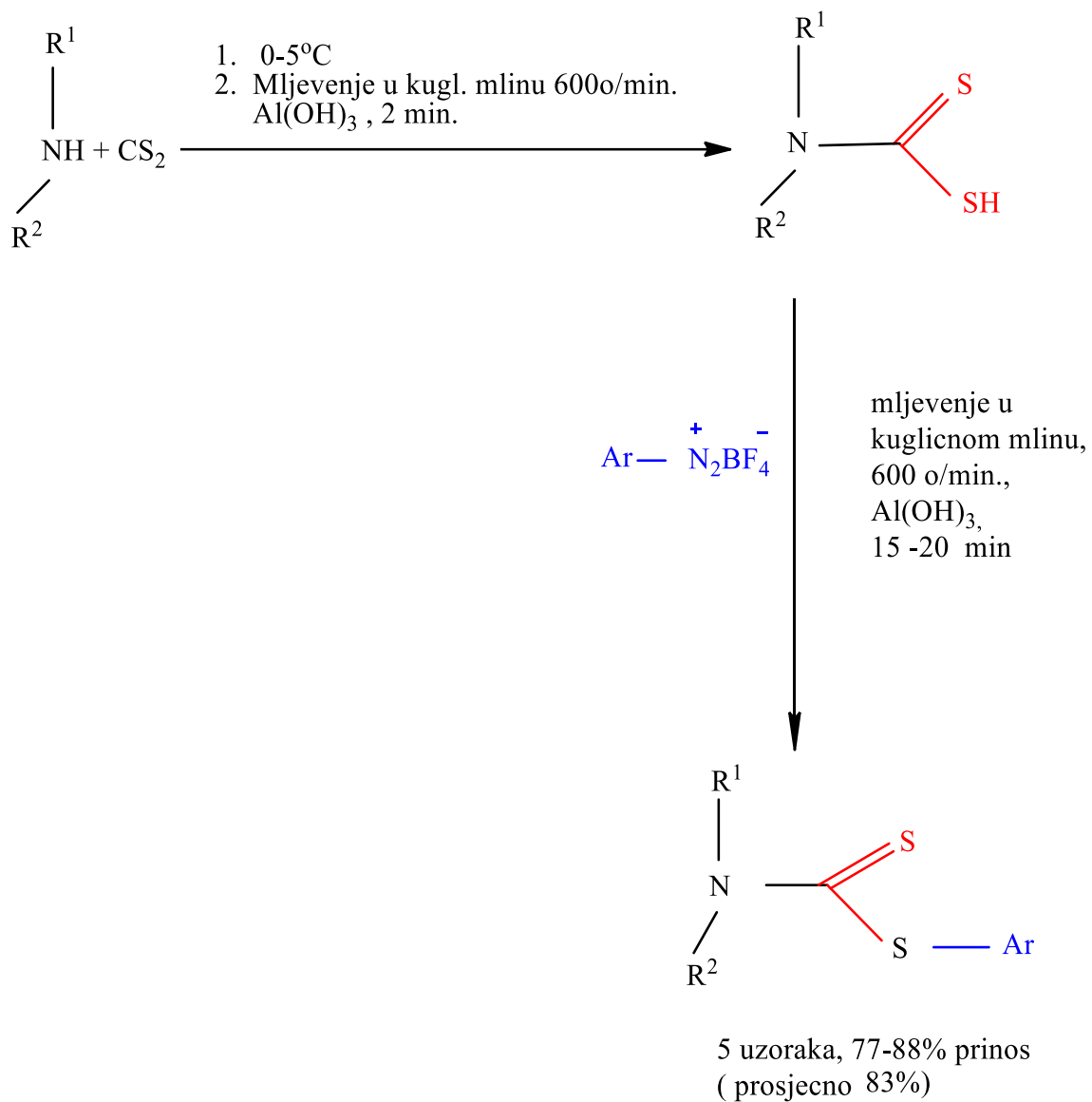
Identifikacija se vrši tako što se kod reaktanata i proizvoda prate karakteristične trake koje se pojavljuju. S obzirom na to potrebno je pretpostaviti proizvode. Trake nam daju ne samo informacije o postojanju veza već i dodatne informacije kao npr. kod  $[\text{CuSCN}(\text{PPh}_3)_2]_2$  se može zaključiti o kojem se polimorfu radi na osnovu izgleda CN trake. Simetričan polimorf je u pitanju ako signal nije pocjepan, a nesimetričan polimorf je u slučaju cjepanja [6].

Ukoliko jedinjenje koje učestvuje u mehanohemijskoj sintezi nema karakterističnih traka, posmatra se „otisak prsta“ kojim je moguće dobiti podatke koji su potrebni, a daleko IC područje od  $500 \text{ cm}^{-1}$  posmatra se za detektovanje stvaranja veza metal-nemetal što za metaloorgansku mehanohemijšku sintezu može biti ključno [6].

### **1.1.7. Mehanohemijška sinteza ditiokarbamata**

Ranu i saradnici su otkrili sintezu S-aril ditiokarbamata bez rastvarača trokomponentnom reakcijom derivata arildiazonijumfluoro-borata, ugljen-disulfida i amina (šema 4). Reakcija je izvedena prvo miješanjem početnog amina i ugljen-disulfida na  $0-5 \text{ }^\circ\text{C}$ , nakon čega je uslijedilo kratko mljevenje u trajanju od 2 minuta u planetarnom kugličnom mlinu na frekvenciji 600 o/min i sa šest kuglica u prisustvu aluminijum-hidroksida. Zatim je dodata odgovarajuća diazonijumova so i nastavljeno je mljevenje još 15-20 minuta, pri čemu je dobijen proizvod sa prosječnim prinosom 83% [7].





Šema 4. Višekomponentna sinteza ditiokarbamata u uslovima planetarnog mljevenja

## 1.2. DITIOKARBAMATI (DTC)

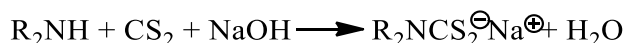
Ditiokarbamato grupa ( $>\text{NCSS}$ ) je funkcionalna grupa u organskoj hemiji. To je analog karbamata u kojem su oba atoma kiseonika zamijenjena atomima sumpora (kada se zamijeni samo jedan kiseonik rezultat je tiokarbamat).

Ditiokarbamati su estri ili soli aminoditiokarboksilne kiseline i derivata iste. Njihova osnovna supstanca je karbaminska kiselina. Oni su pored toga i monoamidi ditiokarbonske kiseline [15].

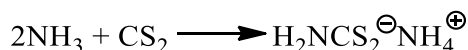
Mogu se dobiti sintezom iz: diamina, hidrazina, aminokiselina nukleofilnom adicijom ugljen-disulfida sa aminima.

### 1.2.1. Dobijanje ditiokarbamata

Mnogi primarni i sekundarni amini reaguju s ugljen-disulfidom i natrijum-hidroksidom pri čemu nastaju ditiokarbamatne soli [26]:



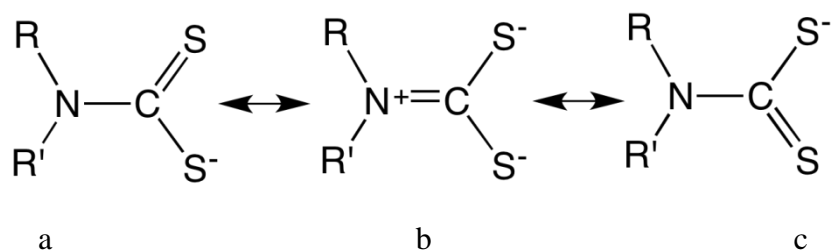
Amonijak reaguje sa  $\text{CS}_2$  na sličan način:



Ditiokarbamatne soli su blijedo obojene čvrste supstance koje se rastvaraju u vodi i polarnim organskim rastvaračima.

### 1.2.2. Struktura i vezivanje ditiokarbamata

Ditiokarbamati su opisani sa rezonantnim strukturama koje naglašavaju  $\pi$ -donorska svojstva (slika 6). Rezonantna forma (b) je rezultat delokalizacije usamljenih elektrona azota ka atomima sumpora. Ovaj raspored vezivanja je opisan kratkim C–N rastojanjem i koplanarnošću  $\text{NCS}_2$  jezgra, kao i atomima vezanim za N [27].

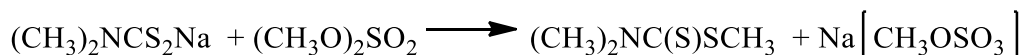


**Slika 6.** Glavne rezonantne strukture ditiokarbamatnog anjona.

Zbog  $\pi$ -donacije iz azota, ditiokarbamati su bazniji od strukturno srodnih anjona kao što su ditiokarboksilati i ksantati. Shodno tome, oni imaju tendenciju da se vežu kao bidentatni ligandi. Još jedna posledica višestruke C–N veze je da je rotacija oko te veze otežana.

### 1.2.3. Reakcije ditiokarbamata

Ditiokarbamati se lako S-alkiluju. Tako se metil-dimetilditiokarbamat može dobiti metilovanjem ditiokarbamata [28]:



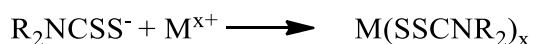
Oksidacija ditiokarbamata daje tiuram-disulfid:



Tiuram-disulfidi reaguju sa Grinjarovim reagensima dajući estre ditiokarbaminske kiseline [29]:



Ditiokarbamati reaguju sa solima prelaznih metala dajući širok spektar ditiokarbamatnih kompleksa prelaznih metala:



### 1.2.4. Osobine ditiokarbamata

Ditiokarbamate karakteriše različita rastvorljivost u organskim rastvaračima i vodi. U vodi su rastvorljivi natrijum- i kalijum-ditiokarbamati, dok su u organskim rastvaračima relativno nerastvorljivi. U organskim rastvaračima rastvorljivost alkalnih ditiokarbamata raste ukoliko raste i veličina alkil grupe koja je vezana za azot. Ditiokarbamati koji sadrže OH<sup>-</sup> i COOH grupe sa prelaznim metalima grade kompleksna jedinjenja koja se rastvaraju u vodi.

Ditiokarbamati koji nastaju iz primarnih amina u alkalnoj sredini mogu lako da se razlažu do izotiocijanata, dok su u neutralnim uslovima stabilni [15, 30].

U kiseloj sredini najveći broj ditiokarbamata razlaže se do amina i ugljen-disulfida. Lako dolazi do oksidacije ditiokarbamata, a najčešće se kao oksidaciona sredstva koriste: brom, jod, kalijum-fericijanid i vodonik-peroksid.

Ditiokarbamatni ligandi imaju značajnu karakteristiku a to je njihova sposobnost da sa velikim brojem metalaformiraju komplekse. Tako stabilizuju jone prelaznih metala koji imaju različite oksidacione brojeve, stvarajući pri tome komplekse tipa M(DTC)<sub>x</sub>, gdje x predstavlja broj ditioliganada koji su vezani za metalni jon [15, 30].

### 1.2.5. Primjena ditiokarbamata i njihovih kompleksa

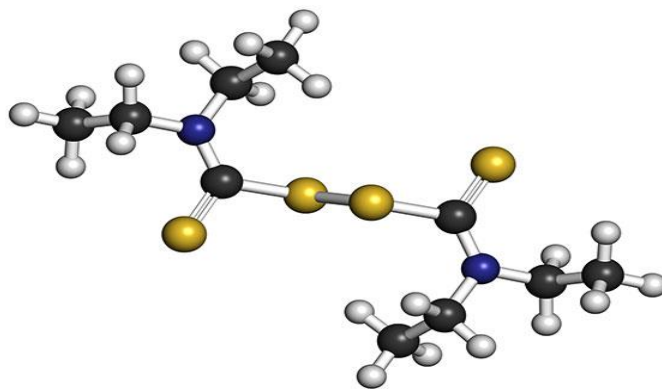
U zavisnosti od samih karakteristika ditiokarbamatni kompleksi sa prelaznim metalima imaju veoma raširenu primjenu, kao na primjer u medicini, industriji i biologiji.

Antibakterijska aktivnost ovih kompleksa je veoma široka i zasniva se na poremećaju metaboličkih procesa u ćelijama. Oni mogu da inhibiraju H-S grupu fiziološki bitnih enzima i koenzima i da dovode do lize ćelije na taj način što ometaju normalne ćelijske procese [31].

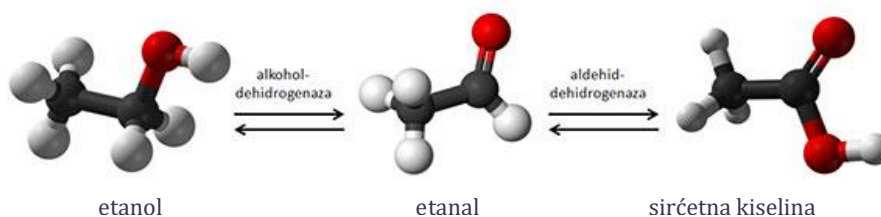
Znatan broj ditiokarbamatnih kompleksa sa prelaznim metalima se koristi za liječenje mikoza, jer su pokazali dobra fungicidna dejstva [15].

U liječenju raka primjenjuju se ditiokarbamatni kompleksi Pt i Pd; za razliku od lijekova koji se standardno koriste u terapiji, pokazuju manje neželjenih efekata [30].

Ditiokarbamati se primjenjuju za liječenje alkoholizma. Ditiokarbamati inhibiraju aktivnost aldehidne dehidrogenaze. To je enzim koji učestvuje u oksidaciji alkohola, razlažući acetaldehid (etanal), prvi metabolit etanola (slika 7b). Inhibicijom ovog enzima dolazi do nagomilavanja acetaldahida u krvi, kojem se pripisuju svi znaci netolerancije na alkohol. Na ovom mehanizmu zasniva se upotreba antialkoholika (pr. Antabus<sup>®</sup>) čija je aktivna materija ditiokarbamato-derivat, disulfiram (slika 7a) [15].



**Slika 7.a)** Aktivna supstanca antabusa, disulfiram, inhibitor je enzima aldehid-dehidrogenaze



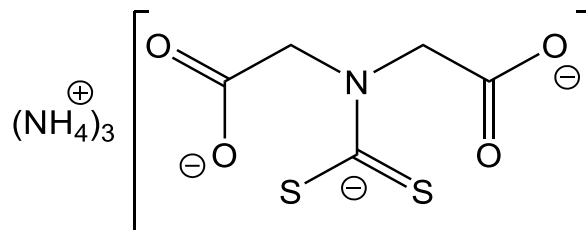
b) oksidacija alkohola do kiseline

Kompleksi ditiokarbamata se koriste još kao: insekticidi, fungicidi, katalizatori, sredstva za flotaciju, akceleratori u vulkanizaciji gume [15].

### 1.2.6. Iminodiacetato-ditiokarbamat ( $\text{idadc}^{3-}$ )

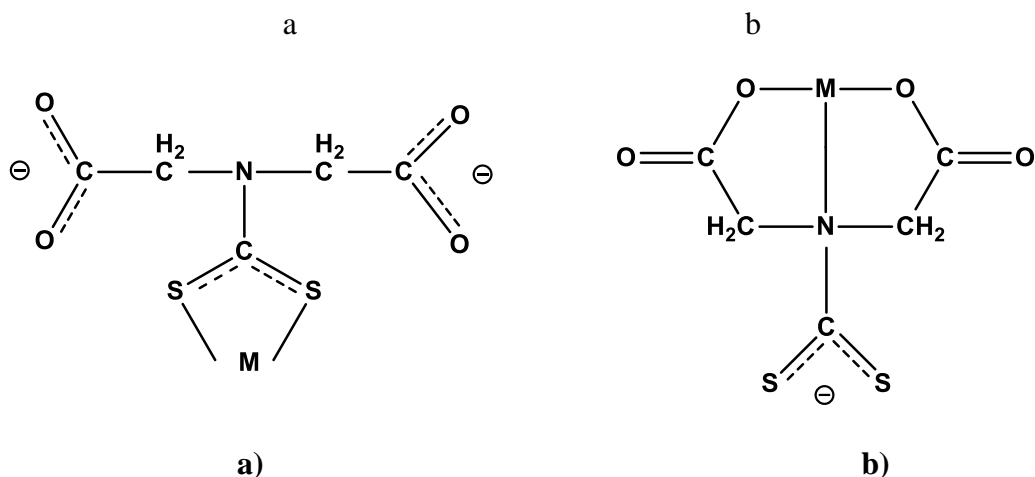
Reakcijom iminodisirćetne kiseline sa  $\text{CS}_2$  u metanolu, uz prisustvo amonijum hidroksida kao baze dobijen je amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat  $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$  [32].

Iz šeme molekula prikazane na slici 8. se vidi da je  $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$  polidentatan ligandsa petpotencijalnih donorskih atoma: dva atoma sumpora ditiokarbamatne grupe, dva atoma kiseonika iz karboksilnih grupa i jedan atom azota.



**Slika 8.** Strukturna formula  $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$

(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>idatdc može učestvovati ili u bidentatnoj koordinaciji preko oba svoja atoma sumpora (slika 9a) formirajući tako četvoročlani helatni prsten ili djelovati kao tridentat preko atoma kiseonika na svakoj karboksilnoj grupi i imino atoma azota formirajući dva petočlana helatna prstena (slika 9b). Takođe, nije isključen i pentadentatni koordinacioni način, istovremenom koordinacijom kroz oba prethodno navedena koordinaciona centra, što rezultira binuklearnim kompleksima [32].



**Slika 9.** Mogući načini koordinacije (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>idatdc

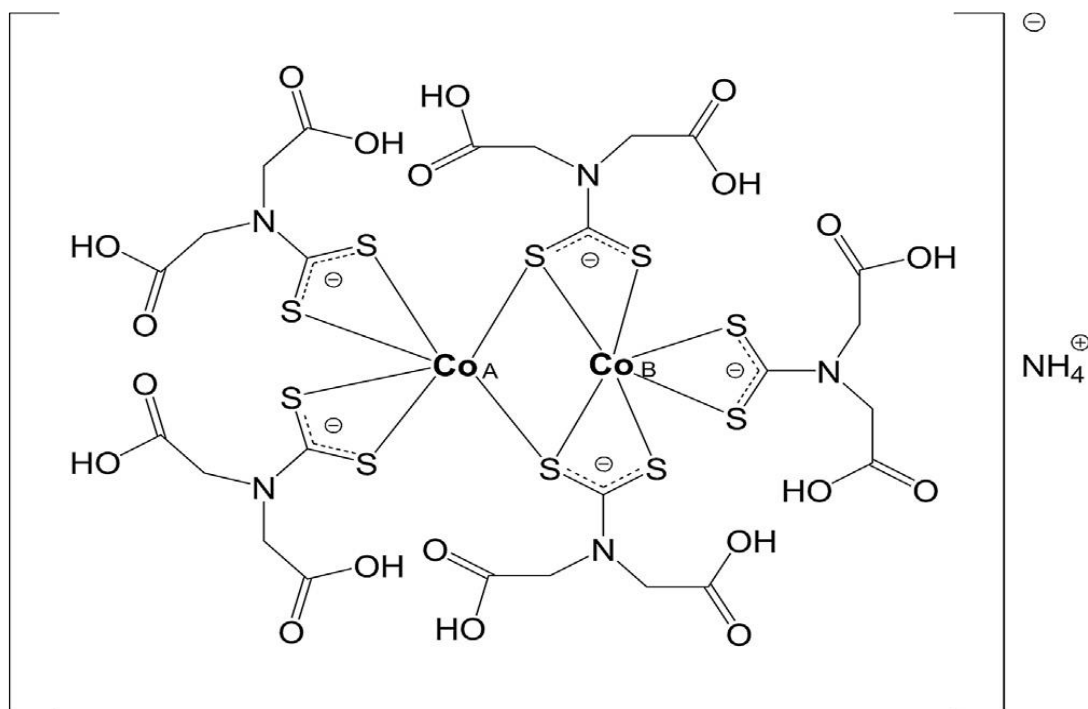
Ditiokarbamati se koordinuju sa jonima metala preko atoma sumpora ditiokarbamatne grupe u tri različita načina: bidentatni, anizobidentatni i monodentatni. Imaju sposobnost da stabilizuju i niža i viša oksidaciona stanja jona prelaznih metala, što se generalno pripisuje postojanju mekih ditiokarbamatnih (slika 6a i 6c) i tvrdih tioureidnih rezonantnih oblika (slika 6b). Pomjeranje  $\pi$ -elektrona od azota do sumpora preko planarnog delokalizovanog  $\pi$ -orbitalnog sistema, rezultira snažnom donacijom elektrona i visokom gustinom elektrona na jonu metala, što dovodi do njegovog višeg oksidacijskog stanja [33].

Zanimljiva redoks hemija kompleksa prelaznih metala koji sadrže ditiokarbamat ima značajne biološke implikacije. Nedavno je otkriveno da kompleksi Co(III) brojnih NCS polidentatnih liganada (uključujući dtc) posjeduju značajna antibakterijska i antivirusna svojstva [34].

Sa idatdc<sup>3-</sup> dobijeni su kompleksi sledećih metalnih jona: Cu(II), Ni(II) [33] Pt(II), Pd(II), Co(II), Co(III), Mo(VI), Zn(II) [34].

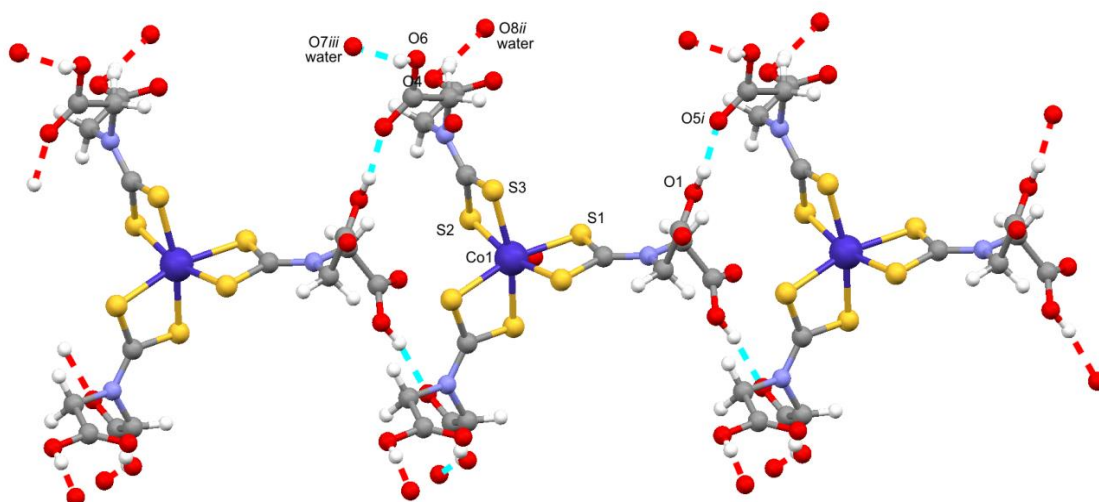
Kompleks Co(II) je binuklearne strukture, (NH<sub>4</sub>)[Co<sub>2</sub><sup>II</sup>(H<sub>2</sub>idatdc)<sub>5</sub>], gde su dva heksakoordinovana centra kobalta(II) dvostruko-premoštena sa dva atoma sumpora iz dva molekula liganda (slika 10). Mononuklearna molekularna struktura pronađena je za komplekse [Co<sup>III</sup>(H<sub>2</sub>idatdc)<sub>3</sub>] i [Pt<sup>II</sup>(H<sub>2</sub>idatdc)<sub>2</sub>]. Kompleks Mo(VI) je anjonski, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>[Mo<sup>VI</sup>(idatdc)<sub>4</sub>], sa neprotonovanim karboksilnim grupama u sva četiri koordinovana molekula liganda.

Anjonski Co(II) kompleks  $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{idadc})_5]^-$ , dobijen jednostavnim dodavanjem rastvora liganda u vodeni rastvor  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  na sobnoj temperaturi. Nakon odvajanja nastalog čvrstog proizvoda, filtrat u prisustvu vazduha, tokom nekoliko dana, podliježe spontanoj oksidaciji Co(II) u Co(III), koja je praćena ukupnim hemijskim preuređenjem, što rezultira formiranjem molekularnog Co(III) kompleksa [34].



**Slika 10.** Molekulska struktura kompleksa  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{II})_2\text{idadc}_5]$

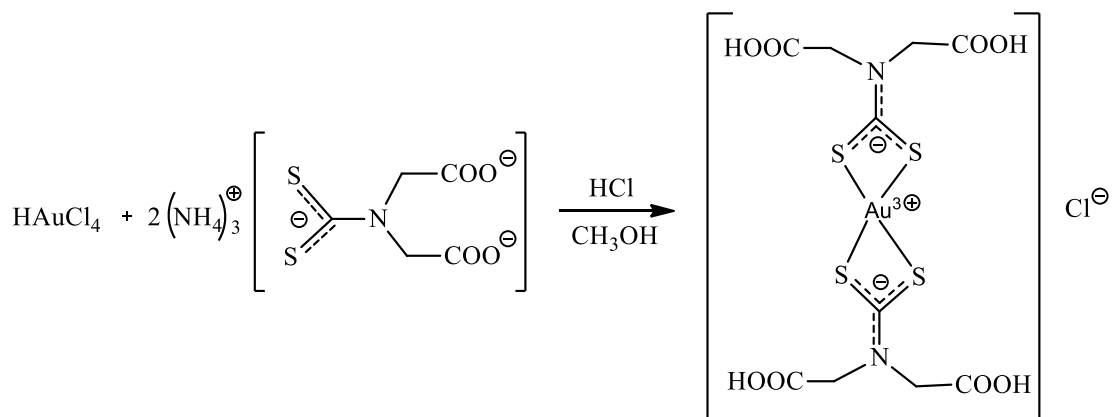
Struktura kompleksa Co(III) otkriva neutralni mononuklearni kompleks sa heksakoordinovanim Co(III) centrom, sa molekulskom formulom  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{idadc})_3]$ . Co(III) se nalazi u centru iskrivljenog oktaedra formiranog od šest atoma sumpora iz tri CSS grupe (slika 11).



**Slika 11.** Kristalna struktura kompleksa Co(III)idadc<sub>3</sub> [34]

Ditiokarbamati grade komplekse sa jonima paladijuma(II) i zlata(III), koji bi zbog svoje strukturne sličnosti sa jedinjenjima platine(II), mogli biti konkurentni kandidati za implementaciju i razvoj novih farmakoloških agenasa [33].

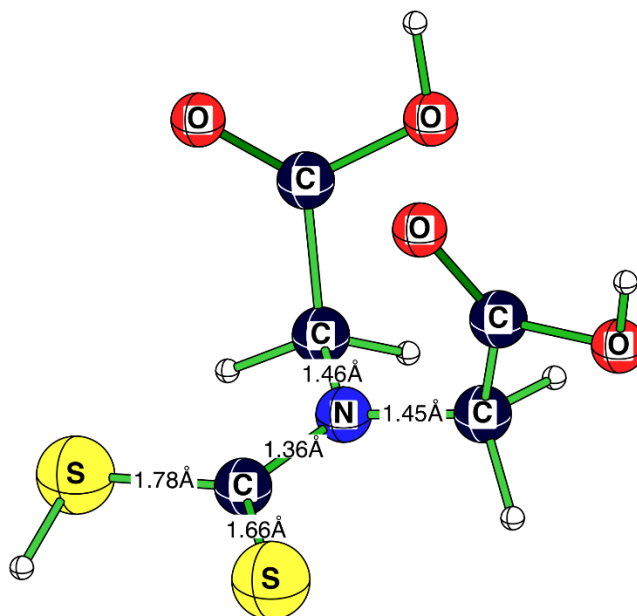
Kompleks [Au(H<sub>2</sub>idadc)<sub>2</sub>]Cl, dobijen reakcijom metanolnog rastvora HAuCl<sub>4</sub> i (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>idadc u molarnom odnosu 1:2 (šema 5), nije rastvoran u vodi, ali je dobro rastvoran u dimetilsulfoksidu. Struktura sintetizovanog jedinjenja predložena je na osnovu elementarne mikroanalize, molarne provodljivosti, FT-IC i NMR spektralne analize kao i DFT proračunimai ukazuje da se ligand koordinovao preko atoma sumpora [32, 35]. Jaka tioureidna traka na 1549 cm<sup>-1</sup> bila je dobra odrednica za karakter C-N veze. U poređenju sa kompleksom paladijum(II) ovaj pik je oštar i pomjeren na višu frekvenciju, što ukazuje na značajnu dvostruku vezu ugljenik-azot [31, 33].



**Šema 5.** Sinteza kompleksa [Au(H<sub>2</sub>idadc)<sub>2</sub>]Cl

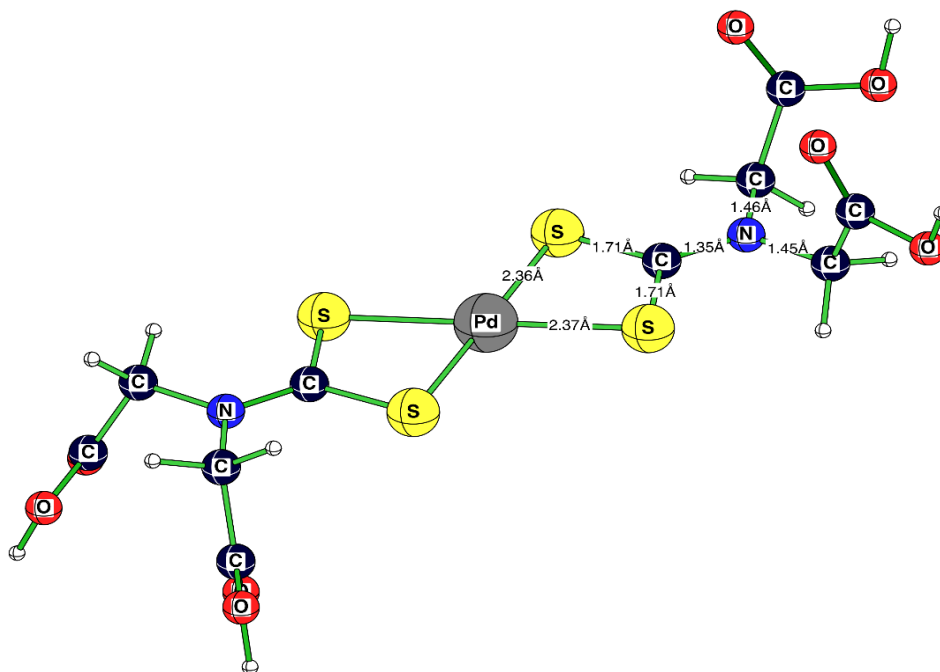


Optimizovana geometrija slobodnog liganda ima sve atome u  $-C_2>N-C-(S)-SH$  fragmentu u istoj ravni, dok su  $-COOH$  grupe orijentisane na istoj strani, iznad ravni (slika 12). Dvije C-S veze nisu simetrične, jedna je 1,659 Å dok je druga C-S(H) duža (1,791 Å). Izračunata udaljenost za  $(S)_2>C-N<$  vezu je 1,362 Å što je kraće od  $(H_2)C-N$  (1,454Å) i C-S (1,659 Å i 1,791 Å) što ukazuje na najjaču interakciju [33].



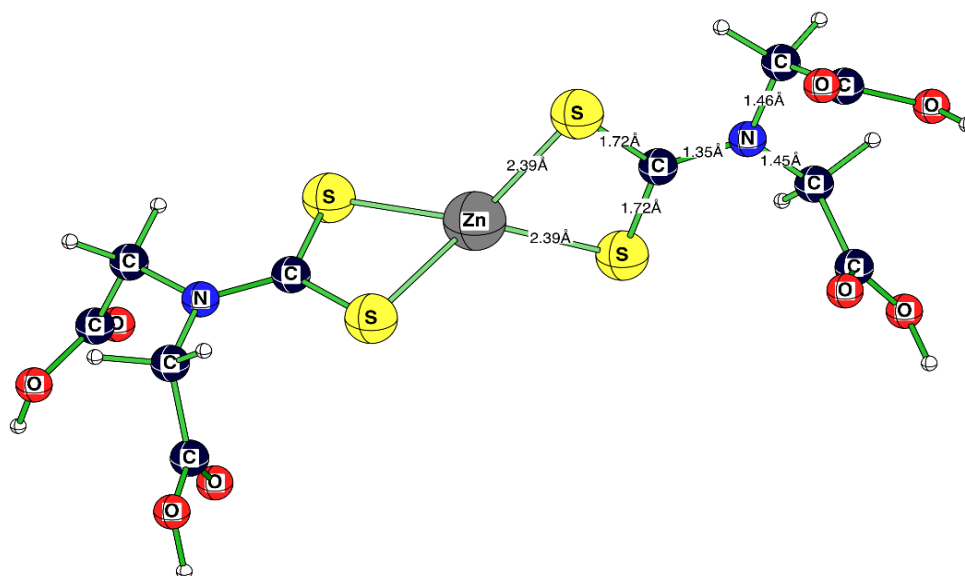
**Slika 12.** Optimizovana geometrija slobodnog liganda,  $(NH_4)_3idadc$

Optimizovana geometrija neutralnog metalnog kompleksa paladijuma(II) (slika 13), je kvadratno-planarna, gde su svi atomi u fragmentu  $-C_2>NC-(S)_2-Pd$  u jednoj ravni i dvije  $-COOH$  grupe su na različitim stranama ravni. Tokom koordinacije sa jonom paladijuma(II),  $(S)_2>C-N<$  veza se skraćuje na 1,343 Å, dok dvije C-S veze postaju simetrične sa istim rastojanjem od 1,713Å [33].



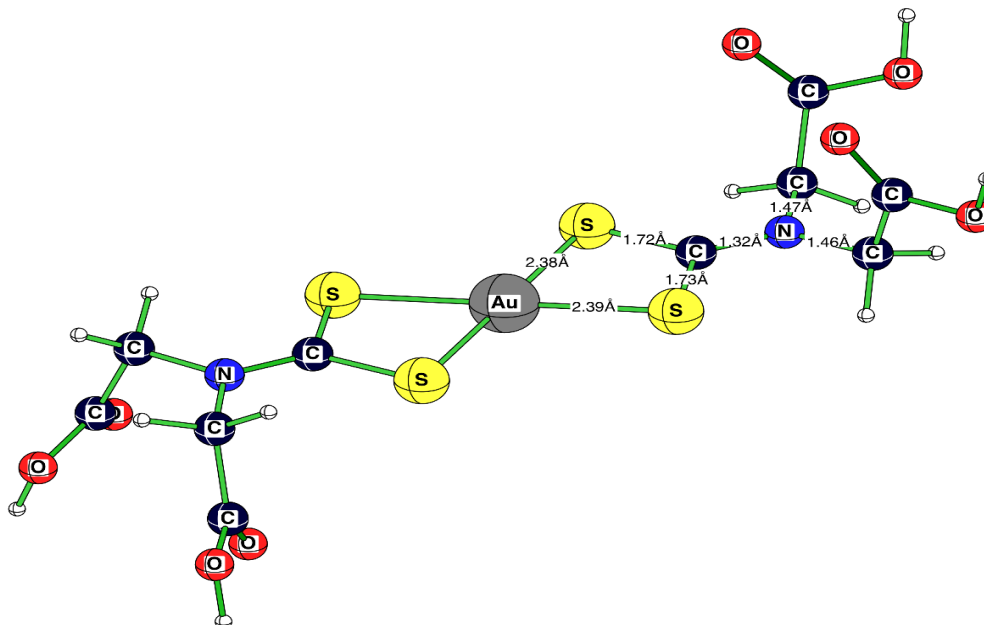
**Slika 13.** Optimizovana geometrija neutralnog kompleksa Pd(H<sub>2</sub>idadc)<sub>2</sub>

Za razliku od neutralnog kvadratno-planarnog kompleksa paladijum(II), optimizovana geometrija neutralnog metalnog kompleksa cink(II) je tetraedarska (slika 14). Kao i u slučaju kompleksa paladijum(II), koordinacija liganda sa jonom cinka(II) skraćuje (S)<sub>2</sub>>C-N< vezu na 1,347 Å. C-S veze su simetrične sa razmakom od 1,724 Å. Udaljenost Zn-S od 2,390 Å je nešto duža od Pd-S 2,36(6) Å.



**Slika 14.** Optimizovana geometrija neutralnog kompleksa Zn(H<sub>2</sub>idadc)<sub>2</sub>

Optimizovana struktura katjonskog kompleksa zlata(III) ima kvadratno-planarnu geometriju (slika 15) kao neutralni kompleks paladijuma(II). U poređenju sa kompleksima Zn(II) i Pd(II), katjonski kompleks zlata(III) ima najkraću (S)<sub>2</sub>>C-N< vezu od 1,318 Å. Ovo je vjerovatno posledica većeg naelektrisanja zlata (+3) u poređenju sa cinkom i paladijumom (+2) [33].



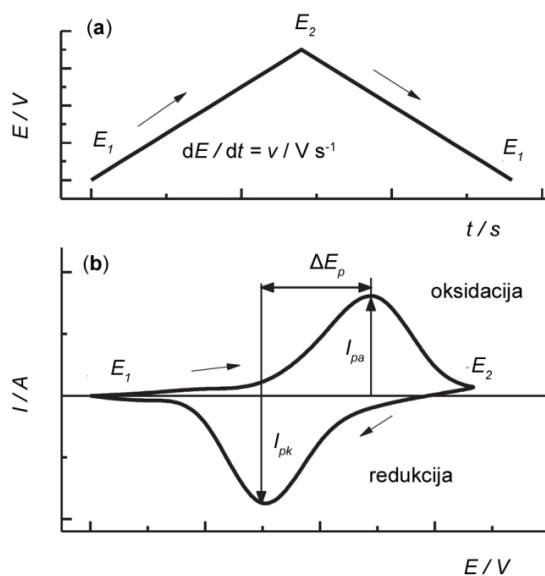
**Slika 15.** Optimizovana geometrija katjonskog kompleksa  $[Au(H_2idadtC)_2]^+$

### 1.3. CIKLIČNA VOLTAMETRIJA

Ciklična voltametrij (CV) je važna i široko korišćena elektroanalitička metoda u mnogim područjima hemije. Često se koristi za proučavanje raznih redoks procesa, za određivanje stabilnosti produkata reakcije, kinetike i mehanizma prenosa elektrona, adsorpcionih procesa i hemijskih reakcija koje prethode ili slijede prenosu elektrona [36].

Naponski signal kojim se polarizuje elektroda u cikličnoj voltametrij je pravolinijska linearno rastuća funkcija vremena, pri čemu se potencijal mijenja od polazne vrijednosti  $E_1$  do konačne vrijednosti  $E_2$ , nakon čega se polarizacija nastavlja istom brzinom u suprotnom smjeru, do početne vrijednosti (slika 16a) [37]. Za vrijeme polarizacije elektrode mjeri se električna struja na elektrodi koja je proporcionalna količini hemijske vrste koja učestvuje u redoks procesu [35]. Granice potencijala definišu dozvoljene elektrodne reakcije. Potencijal se mijenja od vrijednosti pri kojoj nema elektrodne reakcije, a zatim se pomjera ka pozitivnijim vrijednostima u cilju proučavanja reakcije oksidacije, odnosno negativnijim ako se proučava reakcija redukcije. Jačina struje koja protiče kroz elektrohemijisku ćeliju raste kako se potencijal približava redoks potencijalu elektroaktivne vrste. Daljom polarizacijom elektrode nastaje strujni vrh (slika 16b),

nakon čega, usled smanjenja koncentracije elektroaktivne vrste u blizini elektrode, vrijednost struje se smanjuje. Okretanjem smjera polarizacije dolazi do oksidacije/redukcije proizvoda reakcije nastalih u prvoj polovini ciklusa [38].



**Slika 16.** Princip CV; a) šematski prikaz cikličnog voltamograma; b) izlazni signal za difuziono kontrolisanu reakciju 150

Standardni CV eksperiment koristi troelektrodnu elektrohemijisku ćeliju koja pored radne elektrode na kojoj se odvija ispitivani redoks proces, sadrži referentnu i pomoćnu elektrodu. Potencijal se mjeri između radne i referentne elektrode, dok se struja mjeri između radne i kontra elektrode. Ovi podaci se prikazuju kao zavisnost struje ( $I$ ) u odnosu na primijenjeni potencijal.

Elektrolitički rastvor u elektrohemijskoj ćeliji osim elektroaktivnih vrsta sadrži i inertan elektrolit koji obezbjeđuje: konstantnu električnu provodljivost i jonsku jačinu rastvora, kao i transport elektroaktivnih vrsta difuzijom [39, 40]. Sastav rastvarača, elektrolita i materijala radne elektrode će odrediti opseg potencijala u kojem se može izvoditi eksperiment.

## 1.4. INFRACRVENASPEKTROSKOPIJA (IC)

Infracrvena spektroskopija (IC spektroskopija) proučava interakciju infracrvenog zračenja sa materijom putem apsorpcije, emisije ili refleksije. Koristi se za proučavanje i identifikaciju hemijskih supstanci ili funkcionalnih grupa u čvrstom, tečnom ili gasovitom obliku.

Apsorpcijom energije u IC oblasti ( $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) nastaju promjene u vibracionoj energiji molekula. Proces apsorpcije ICzračenja je električne prirode i da bi do njega došlo potrebno je da budu zadovoljena dva uslova:

1. Frekvencija vibracije hemijske veze mora biti jednaka frekvenciji zračenja,
2. Hemijska veza mora da ima svojstva električnog dipola

U zavisnosti od toga dali se pri vibraciji mijenja dužina veza ili se mijenjaju uglovi između veza postoje dvije vrste vibracija. Jedno su takozvane valencione (engl. *stretching*), pri kojima se istežu i skraćuju hemijske veze i označavaju se grčkim slovom  $\nu$ . Drugu vrstu čine deformacione vibracije (engl. *bending*) koje dovode do promjena uglova veza i označavaju se grčkim slovom  $\delta$ -deformaciona u ravni i  $\gamma$ -deformaciona van ravni [41].

Kod IC spektroskopske analize odnos energije zračenja propuštenog kroz uzorak (I) i energije upadnog zračenja ( $I_0$ ) predstavlja transparentu (ili transmitanciju) (T). Apsorbanca (A) predstavlja dekadni logaritam recipročne vrijednosti transparentije.

$$A = -\log T = -\log(I/I_0)$$

Ako se promjena intenziteta propuštenog IC zračenja, kroz neku supstancu, predstavi u zavisnosti od talasne dužine (ili talasnog broja kao recipročne vrijednosti talasne dužine) dobija se IC spektar. Tipične jedinice frekvencije koje se koriste u IC spektrima su recipročne vrijednosti talasne dužine izražene u cm (talasni brojevi), sa simbolom  $\text{cm}^{-1}$ .

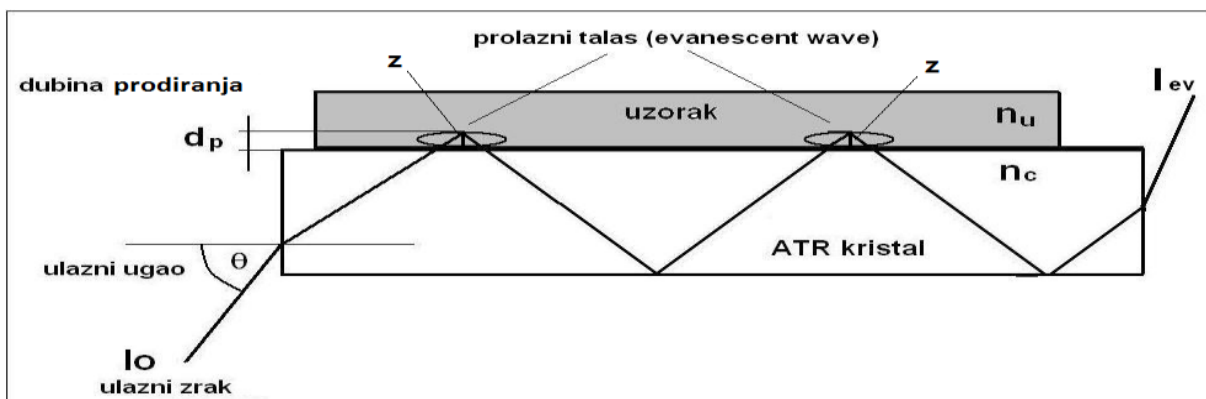
Na frekvencijama na kojima dolazi do apsorpcije zračenja javljaju se apsorpcioni maksimumi (minimum transmitancije tj. propustljivosti) koji se nazivaju apsorpcionim trakama. Kako je izgled IC spectra (položaj, intenzitet, broj i oblik traka) u direktnoj vezi sa strukturom molekula, to ova tehnika omogućava identifikaciju svakog posmatranog molekula. Tipične vibracije funkcionalnih grupa čine IC spektroskopiju važnom analitičkom metodom.

Kod Furier-ove transformacione infracrvene spektroskopije (FT-IC) kompjuterski su spojene dvije klasične metode: interferometrija i Furierova transformacija tj. matematička transformacija dobijenog interferograma direktno daje intenzitet propuštenog zraka u zavisnosti od frekvencije tj. IC spektar uzorka.

Uz tradicionalne transmisionne metode (npr. KBr pastile) danas je široko rasprostranjena moderna refleksiona tehnika, difuzna refleksija infracrvenog zračenja (DRIFT) kao i tehnika oslabljene potpune refleksije (ATR- *Attenuated total reflection*).

ATR je infracrvena spektroskopija sa Furierovom transformacijom kroz oslabljene refleksije. ATR je pogodna metoda zbog jednostavnosti analize (uzorak se ne priprema) i brzine, a najčešće se koristi za analizu čvrstih uzoraka koji su različitog porijekla.

ATR metoda bazirana je na mjerenju promjena koje nastaju pri potpunoj refleksiji infracrvenih zraka u kontaktu sa uzorkom. Kada se pod određenim uglom infracrveni zrak usmjeri na kristal koji je optički gust (indeks refrakcije visok), nastaje stojeći "prolazni" talas koji interaguje sa uzorkom koji je u kontaktu sa kristalom (slika 17). Pri interakciji sa uzorkom energija IC zraka se smanjuje. Smanjena energija talasa nastavlja ka detektoru gdje se generiše IC spektar.



**Slika 17.** Šema principa ATR tehnike (I<sub>0</sub>-intenzitet ulaznog zraka, I<sub>ev</sub>-intenzitet izlaznog oslabljenog zraka)

Za uspješnost ATR tehnike potrebno je da budu ispunjena dva osnovna zahtjeva:

- Uzorak mora biti u čvrstom i direktnom kontaktu sa kristalom zbog dobre interakcije sa prolaznim talasom,
- Indeks prelamanja kristala mora biti veći od indeksa prelamanja uzorka jer u suprotnom neće doći do refleksije nego do transmisije [25].

IC spektroskopija ima široku primjenu jer je nedestruktivna.

Frekvencije na kojima materijali apsorbiraju IC zračenje zavise od unutrašnjih vibracija molekula a samim tim i od njihovog sastava.

IC spektroskopija ima značajnu ulogu u analizi kompleksnih jedinjenja zbog proučavanja koordinacije metal-ligand posebno u slučajevima kada se mijenja raspodjela elektronske gustine, dužina i uglovi veza što mijenja simetriju pa time i broj i vrste vibracije.

## 2. EKSPRIMENTALNI DIO

### 2.1. METODE SINTEZE I ANALIZE

U ovom radu primijenjene su sledeće metode:

- mehanohemijaska sinteza u avanu sa tučkom,
- sinteza iz vodenih rastvora,
- analiza infracrvenom spektroskopijom (IC),
- analiza cikličnom voltametrijom (CV),
- analiza konduktometrijskim mjerenjem,
- analiza rastvorljivosti u različitim rastvaračima

#### 2.1.1. Metode sinteze pojedinih jedinjenja

##### 2.1.1.1. Sinteza liganda(L),amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata,(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>idatc

Ligand je sintetisan po ranije opisanoj proceduri [32].

**Postupak sinteze:** 5,31 g (0,04 mol) iminodisircetne kiseline je rastvoreno u 200 ml metanola. Rastvoru kiseline je dodato 28 ml (0,2 mol) 25% - tnog rastvora amonijum-hidroksida. Smješa je miješana uz postepeno dodavanje 4,8 ml (0,08 mol) ugljen-disulfida. U toku reakcije rastvor postaje mliječan. Talog koji je dobijen posle 3h miješanja profiltriran je kroz Buhnerov lijevak, ispran sa metanolom i ostavljen da se osuši na vazduhu (slika 18). Nakon 24h sušenja izmjerena je masa proizvoda i izračunat prinos. Dobijeno je 6,457 g(62%).



Slika 18. Sinteza liganda (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>idatc

### 2.1.1.2. Sinteza kompleksa Fe(II) sa L mehanohemijski, (1)

**Mehanohemijska reakcija Fe(II)-soli sa ligandom(1:2 odnos):** 0,1112 g (0,4 mmol)  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  i 0,208 g (0,8 mmol) liganda (L) je mljeveno i miješano u avanu sa tučkom pola sata. Tokom miješanja zelene soli Fe(II) i bijelog liganda boja se mijenjala od svijetlo sive preko tamno sive do tamno braon (slika 19). Nakon 30 minuta miješanja dobijeni praškasti proizvod je ispran sa malom količinom vode i etanola, osušen i spakovan u bočicu. Proizvod (1a) je sačuvan u eksikatoru za dalje analize.

**Mehanohemijska reakcija Fe(II) soli sa ligandom (1:3 odnos):** Postupak je kao prethodni samo što je odnos soli i liganda bio 1:3. Dobijen je proizvod (1b).



Slika 19. Mehanohemijska sinteza kompleksa Fe(II) sa ligandom L

### 2.1.1.3. Sinteza kompleksa Fe(II) sa ligandom L iz vodenog rastvora, (2)

**Reakcija soli Fe(II) sa ligandom u vodi (1:2 odnos):** 1,112 g (4 mmol)  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  je rastvoreno u 10 ml vode. Rastvoru je dodato 2,08 g (8 mmol) liganda L. Reakciona smješa je odmah iz zelene boje prešla u tamnu i miješan je pola sata na magnetnoj mješalici. Nakon stajanja nedelju dana na sobnoj temperaturi izdvojio se talog oker boje (slika 20) koji je odvojen filtracijom i ispran sa etanolom. Suvi proizvod je spakovan u bočicu i čuvan u eksikatoru kao proizvod (2a).

**Reakcija soli Fe(II) sa ligandom u vodi (1:3 odnos):** Postupak je isti kao prethodni samo što je odnos soli i liganda bio 1:3. Dobijen je proizvod (2b).



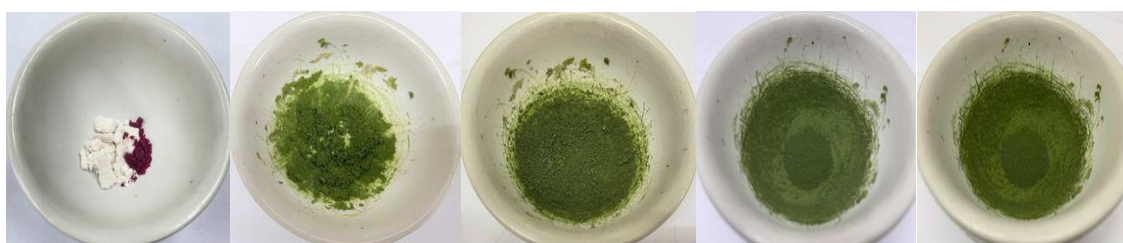
Slika 20. Sintaza kompleksa Fe(II) sa ligandom L iz vodenog rastvora



#### 2.1.1.4. Sinteza kompleksa Co(II) sa L mehanohemijski,(3)

**Reakcija soli Co(II) sa ligandom mehanohemijski (1:2 odnos):** 0,476 g (2 mmol)  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  i 1,04 g (4 mmol) liganda L je miješano u avanu sa tučkom 50 minutana sobnoj temperaturi. Tokom miješanja boja smješe kao i konzistencija se mijenjala. Boja brzo postaje zelena a konzistencija masna dok miješanjem smješa vremenom postaje sve praškastija a boja intenzivnija (slika 21). Nakon završenog miješanja proizvod je ispran sa etanolom, osušen i spakovan u bočicu pa u eksikator. Dobijeni proizvod je označen kao (3a).

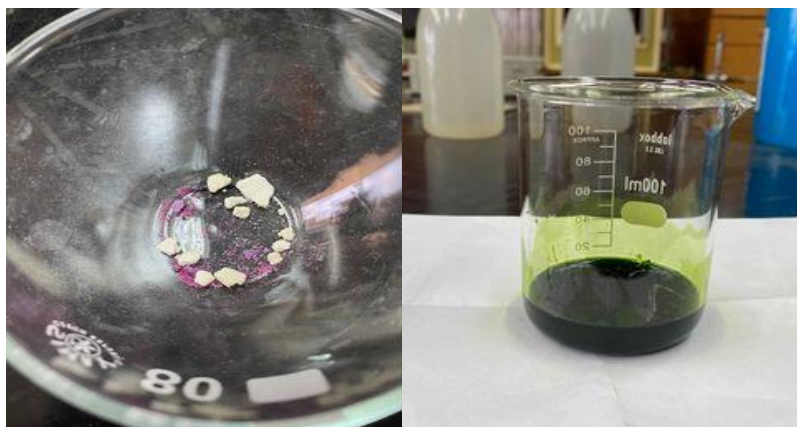
**Reakcija soli Co sa ligandom mehanohemijski (1:3 odnos):** Postupak je kao prethodni samo što je odnos soli i liganda bio 1:3. Dobijen je proizvod (3b).



Slika 21. Sinteza kompleksa Co(II) sa L mehanohemijski

#### 2.1.1.5. Sinteza kompleksa Co(II) sa L iz vodenog rastvora, (4)

**Reakcija soli Co(II) sa ligandom u vodi (1:2 odnos):** Rastvoru 0,476 g (2 mmol)  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  u 10 ml vode dodato je 1,04 g (4 mmol) liganda L. Rastvor je odmah pozelenio (slika 22). Nakon pola sata miješanja na magnetnoj mješalici ostavljen na sobnoj temperaturi. Nakon 45 dana izdvojio se talog, koji je sušen i spremljen za dalju analizu.



Slika 22. Sinteza kompleksa Co(II) sa L iz vodenog rastvora

### 2.1.1.6. Sinteza kompleksa Co(II) sa L iz kisele sredine, (5)

Kao u prethodnom postupku rađena je sinteza Co(II) saligandom Luz dodatak HCl u reakcionu smješu (na 1 mmol liganda dodato 2 mmol hlorovodonične kiseline) nakon čega se odmah izdvojio zeleni talog koji je profiltriran, ispran sa vodom, osušen i spakovan. Dobijeni proizvod je označen sa (5).

## 2.1.2. Metode analize

Proizvod mehanohemijskih reakcija je obično prah pa se za praćenje tih reakcija koristi IC (infracrvena) spektroskopija. U ovom radu je korištena IC spektroskopija za praćenje reakcije, a za određivanje oksidacionog stanja nastalih proizvoda, pored klasične analitičke metode, korištena je CV (ciklična voltometrija). Za proizvod **1** određena je i elektroprovodljivost da bi se odredio odnos katjona i anjona.

### 2.1.2.1. FT-IC spektroskopija

Za snimanje infracrvenih spektara korišćen je FT-IC spektrometar Spectrum Two, proizvođača PerkinElmer(slika 23). IC spektri su snimani sa ATR tehnikom pomoću ATR nosača, na refleksijskom elementu od dijamanta. Područje snimanja se kreće u intervalu  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$ .

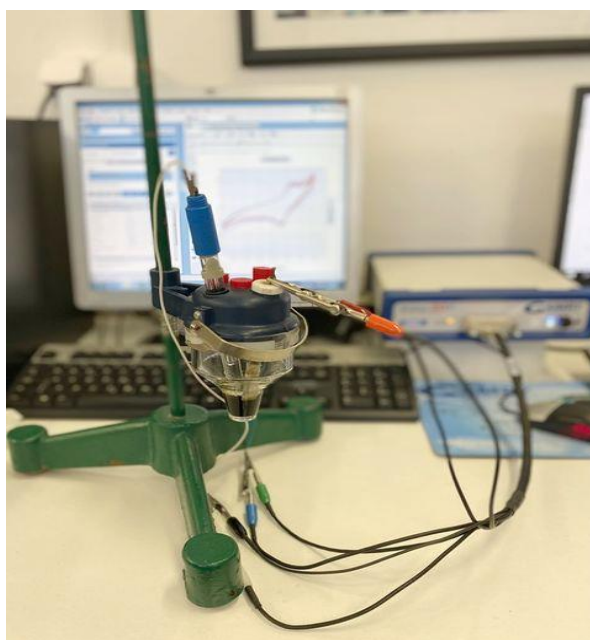


Slika 23. FT-IC spektrometar Spectrum Two

Snimljeni su IC spektri liganda, polaznih soli gvožđa i kobalta, kao i spektridobijenih kompleksnih jedinjenja Fe i Copripremani na različite načine (mehanohemijski i sa vodom) i u različitim odnosima (1:2 i 1:3), a koji su prethodno opisani.

### 2.1.2.2. Ciklična voltametrija

Metoda ciklične voltametrije je rađena korišćenjem potenciozata/galvanostata Gamry Interface1010E (slika 24).Mjerenja su vršena u troelektrodnoj elektrohemijskoj ćeliji sa radnom elektrodom od staklastog ugljenika, platinskom folijom kao pomoćnom elektrodom, dok je zasićena kalomelova elektroda, ZKE, imala ulogu pomoćne elektrode.



**Slika 24.**Gamry Interface 1010E instrument

Rastvor liganda je pripremljen rastvaranjem 0,050 g liganda u 25 ml aprotičnog rastvarača dimetil-sulfoksida (DMSO), uz dodatak 2,5 g kalijum-perhlorata kao inertnog elektrolita. Dobijeni rastvor je sipan u ćeliju, u koju se urone elektrode i povežu na odgovarajuće izvođe potenciozata.

Nakon liganda isti postupak je ponavljen za polazne soli Fe(II) i Co(II), od kojih je korišćena  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CoCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ , da bi se utvrdilo na kojem potencijaludolazi do oksidacije, odnosno redukcije metalnih jona.

Na kraju, na isti način vršeno je snimanje voltamogramaza dobijene proizvode (1-5) tj.kompleksne soli Fe i Co. Rastvor dobijenih soli je pripremljen kao i liganda: 0,050 g kompleksne soli, 2,5 g kalijum-perhlorata u 25 ml DMSO.

### **2.1.2.3. Specifična provodljivost**

Specifična provodljivost vodenog rastvora proizvoda **1**, koncentracijec= $1,629 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , mjerena je na sobnoj temperaturi konduktometrom Consort C860. Izmjerena provodljivost je korištena da se izračuna molarna provodljivost iz koje je određen odnos katjona i anjona.

### 3. REZULTATI I DIKSUSIJA

#### 3.1. REZULTATI ANALIZE INTERAKCIJE Fe(II)-JONA SA $\text{idadt}^{3-}$

##### 3.1.1. Rezultati ATR spektroskopske analize proizvoda 1

Na slikama 25. i 26. prikazani su IC spektri liganda (**L**) i proizvoda mehanohemijske reakcije Fe(II)-jona sa **L** (**1**). Proizvodi dobijeni mehanohemijskom sintezom pri odnosima metala i liganda 1:2 (**1a**) i 1:3 (**1b**) daju isti IC spektr (slika 26.) što ukazuje da proizvod ne zavisi od korištenih odnosa. Navedena mehanohemijska reakcija je praćena IC spektroskopijom na svakih 10 minuta (slika 27.).

Za identifikaciju ditiokarbamata i njihove koordinacije sa centralnim metalnim jonom važna su tri spektralna područja i to:

-1550–1450  $\text{cm}^{-1}$  gdje se pojavljuje vibracija C–N istezanja, što ukazuje na djelimični dvostruki karakter veze C–N od  $\text{NCS}^-$  grupe,

-1090 –950  $\text{cm}^{-1}$  gdje se javlja vibracija za istezanje S=C veze (kao ostatka  $\text{S=C-S}^-$  grupe)

- 400–350  $\text{cm}^{-1}$  gdje se, generalno, javlja vibracija istezanja M–S veze.

Proizvod **1** pokazuje prisustvo svih karakterističnih traka za ditiokarbamate (tabela 1).

**Tabela 1.** Položaj traka ( $\text{cm}^{-1}$ ) u IC spektrima **L**, proizvoda **1** i **2**

	$\text{NH}_4^+$ $\nu(\text{N-H})$	COOH COO <sup>-</sup>		CSS <sup>-</sup>		N <sup>≡</sup> C(NCSS <sup>-</sup> )		N-C (C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	M-X (X=O)
		$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{s}}$	$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{s}}$	$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{s}}$		
<b>L</b>	3019	1560	1411	989	611	1560	1410	1212	
<b>1a</b>	3054	1560	1412	990 1081	611	1560	1411	1213	
<b>1b</b>	3015	1560	1411	990 1083	611	1560	1411	1213	
<b>2</b>	3194	1615	1390	1020	741	1615	1390		463
<b>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)</b>									510

Odsustvo trake na  $1700\text{ cm}^{-1}$  ukazuje da je karboksilna grupa deprotonovana.

Prisustvo široke takozvane “amonijumske trake” u oblasti  $3150\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  ukazuje da se proizvodi kao i ligand javljaju kao amonijumove soli [41].

U IC spektru **1a** i **1b** trake karakteristične za karboksilatnu grupu ostaju nepromijenjene u odnosu na **L** što ukazuje da nije došlo do koordinacije preko  $\text{COO}^-$  grupe (za ligand:  $\nu_{\text{as}}=1560\text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{s}}=1410\text{ cm}^{-1}$ , za kompleks:  $\nu_{\text{as}}=1560\text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{\text{s}}=1411\text{ cm}^{-1}$ ).

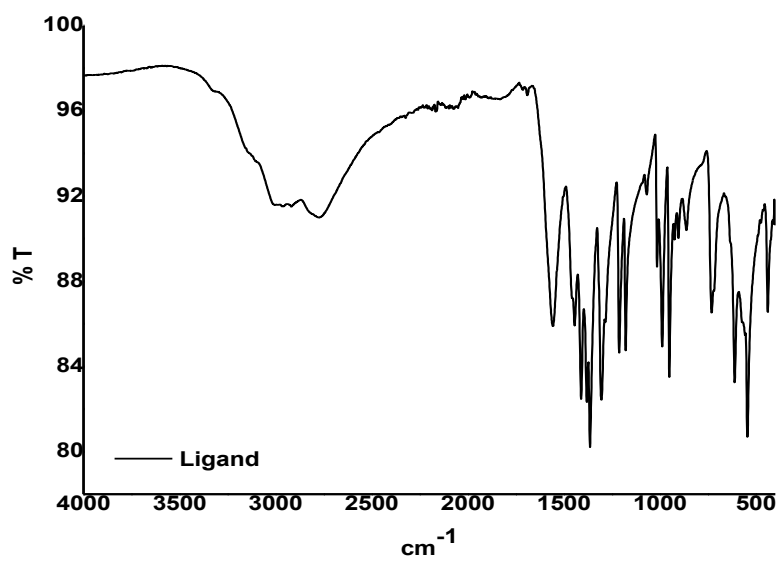
Trake karakteristične za N-C vezu iz  $\text{NCS}^-$  grupe se preklapaju sa trakama za  $\text{COO}^-$  grupu (na  $1560$  i  $1411\text{ cm}^{-1}$ ).

Kod proizvoda **1** se javlja jaka i široka traka u regionu karakterističnom za  $\text{CSS}^-$  grupu (oko  $1083\text{ cm}^{-1}$ ) što zajedno sa promjenom boje proizvoda ukazuje da je došlo do koordinacije liganda za metalni centar. Ova traka se može pripisati asimetričnim vibracijama  $\text{CSS}^-$  grupe. Uočena traka je primijećena i kod **1a** i kod **1b**. Intenzitet ove trake postaje veći sa vremenom što ukazuje na napredak reakcije (slika 27. sa označenom trakom nakon 10, 20, 30 minuta). Nakon 30 minuta intenzitet ove trake se nije mnogo promijenio u odnosu na intenzitet trake nakon 20 minuta što može da ukazuje da se reakcija odvija unutar 20-30 minuta mljevenja. Prisustvo ove trake bez cijepanja ukazuje na bidentatnu koordinaciju ditiokarbamatne grupe [42].

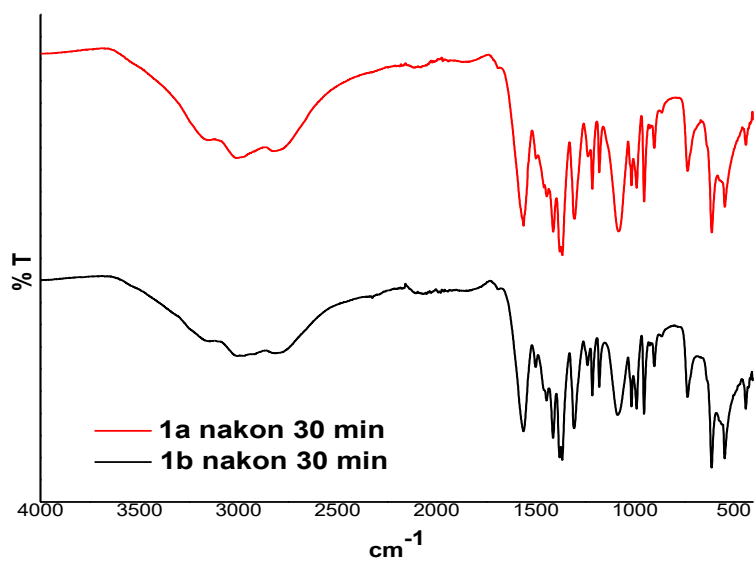
Dalje, spektar **1a** i **1b** pokazuju razliku u odnosu na **L** i u oblasti karakterističnoj za simetrične vibracije  $\text{CSS}^-$  grupe (oko  $600\text{ cm}^{-1}$ ). Naime, traka na  $545\text{ cm}^{-1}$  kod liganda je izraženija nego kod dobijenog proizvoda gdje je intenzitet ove trake niži, dok traka na  $611\text{ cm}^{-1}$  kod proizvoda je izraženija nego kod liganda. Ove promjene kod proizvoda mogu da ukažu da dolazi do interakcije Fe(II) jona sa atomima od koje potiče ova traka u ligandu tj. sa atomima S iz  $\text{CSS}^-$  grupe.

Navedena konstatacija se može potkrijepiti sledećim činjenicama:

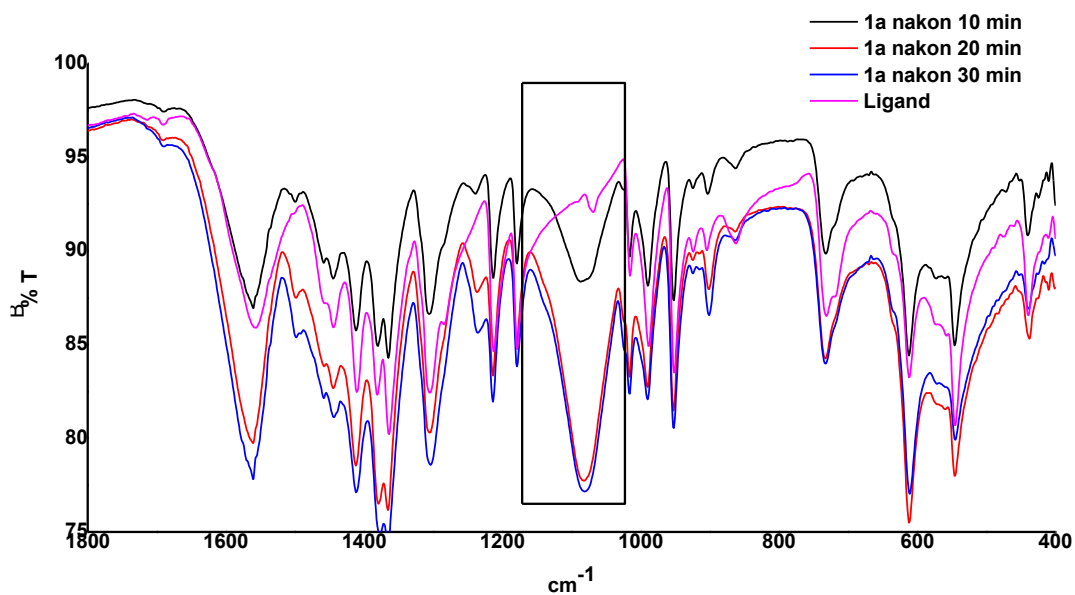
- 1) ista pozicija traka koje odgovaraju apsorpciji  $\text{COO}^-$  grupe kod proizvoda **1** i **L**,
- 2) razlika položaja traka koje odgovaraju asimetričnom i simetričnom istezanju za  $\text{COO}^-$  grupu je bliža jonskom obliku nego koordinatno-kovalentnom obliku ove grupe.  $\Delta(\nu_{\text{as}} \text{ i } \nu_{\text{s}})=150\text{ cm}^{-1}$ ,
- 3) odsustvo novih traka u oblasti  $600$  do  $400\text{ cm}^{-1}$  kod **1** u odnosu na **L** isključuje mogućnost vezanja **L** preko atoma kiseonika (jer traka za Fe-O se očekuje u ovom regionu, iznad  $400\text{ cm}^{-1}$ ) [43].



Slika 25. IC spektar liganda, L



Slika 26. IC spektar proizvoda **1a** i **1b** nakon 30 minuta miješanja

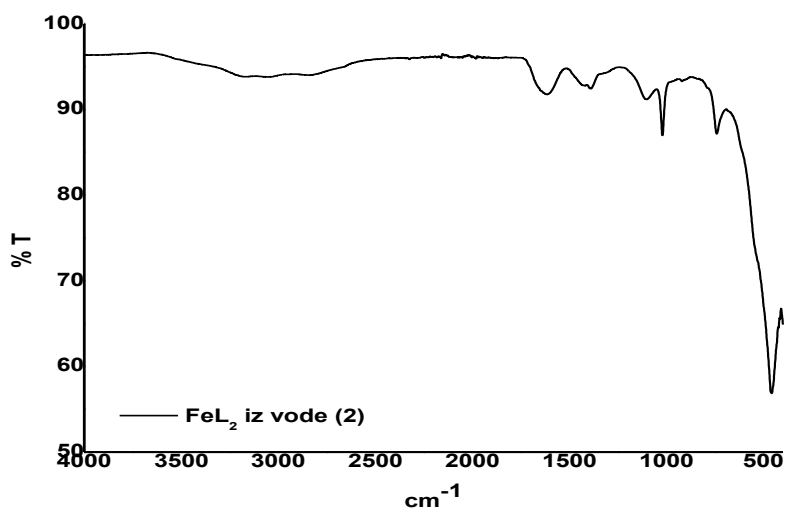


**Slika 27.** IC spektri (uporedni) **L** i proizvoda **1** praćen na svakih 10 min (Spektar sa vrijednostima frekvencija je dat u Prilogu).

### 3.1.2. Rezultati ATR spektroskopske analize proizvoda2

Reakcijom  $\text{Fe(II)}$  sa **L** u vodenoj sredini dobijen je proizvod **2**.

Na slici 28. dat je IC spektar proizvoda dobijenog reakcijom iz vodenog rastvora, (**2**).



**Slika 28.** IC spektar proizvoda **2**



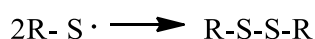
Spektar proizvoda dobijenog iz rastvora (**2**) se razlikuje od onih dobijenih mehanohemijski (1a i 1b). U proizvodu **2** najizraženija je traka na  $463\text{ cm}^{-1}$  koja može biti pripisana vibraciji Fe-O ili Fe-S veze [43]. U oblasti oko  $1400\text{ cm}^{-1}$  javlja se šira traka što ukazuje da se preklapaju trake karakteristične za simetričnu vibraciju  $\text{COO}^-$  grupe i  $\text{C}=\text{N}$  veze. Trake karakteristične za asimetričnu vibraciju  $\text{C}=\text{N}$  vezu, pomjerene su kod proizvoda ka višim frekvencijama ( $1615\text{ cm}^{-1}$ ) u odnosu na nekoordinovani ligand ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ) što sugerise na značajan udio dvostrukog karaktera ove veze. Ovo zapažanje može da se opiše porastom dvostrukog karaktera veze zbog delokalizacije elektrona u pravcu metalnog centra pri koordinaciji  $\text{CSS}^-$  grupe sa metalnim jonom.

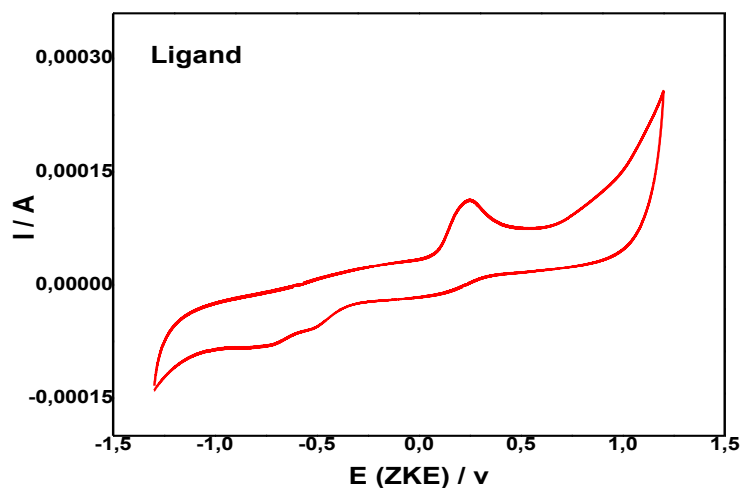
Trake za  $\text{COO}^-$  grupu ( $\nu_{\text{asim}}$  i  $\nu_{\text{sim}}$ ) se javljaju na  $1610\text{ cm}^{-1}$  i  $1390\text{ cm}^{-1}$  sa razlikom od  $225\text{ cm}^{-1}$  što ukazuje namogućnost koordinacije preko atoma kiseonika iz ove grupe, jer kad je  $\text{COO}^-$  vezana jonski razlika je znatno manja (oko  $100\text{ cm}^{-1}$ ) [43]. Na  $1020\text{ cm}^{-1}$  javlja se singletna traka koja može da se pripíše  $\text{CSS}^-$  grupi i ukaže na simetričnu koordinaciju preko atoma S, jer bi cijepanje ove trake ukazivalo na monodentatnu koordinaciju ditiokarbamatne grupe. Njeno pomjeranje u odnosu na L ( $989\text{ cm}^{-1}$ ) ukazuju na pomjeranje elektronske gustine ka  $\text{CSS}^-$  dijelu molekula i mogućnost koordinacije sa metalnim jonom. Tako, pomjeranje traka karakterističnih za  $\text{NCSS}^-$  grupu i  $\text{COO}^-$  grupu kod proizvoda **2** u odnosu na L ukazuje da je u vodenoj sredini došlo do složenije geometrije oko metalnog jona tj. da je moguća koordinacija liganda i preko atoma S (iz  $\text{NCSS}^-$ ) i preko atoma O (iz  $\text{COO}^-$ ).

### 3.1.3. Karakterizacija liganda i proizvoda 1 i 2 cikličnom voltametrijom

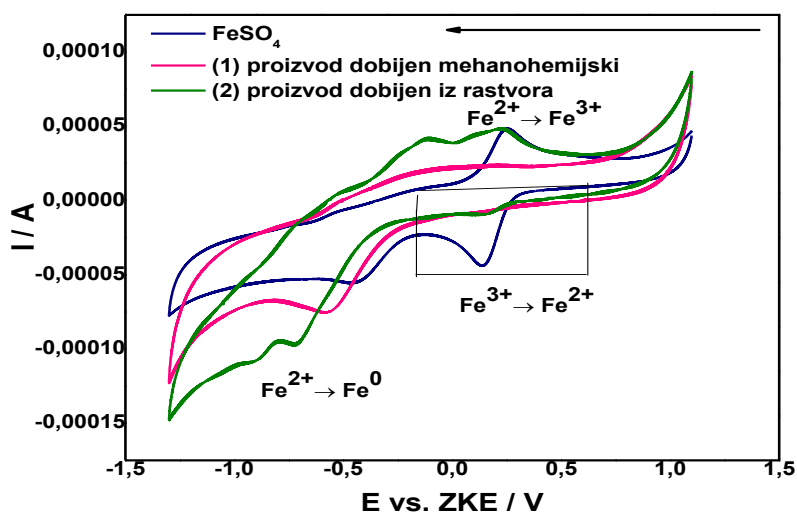
Ciklični voltamogram liganda  $(\text{NH}_4)_3\text{idadt}$ , L, u oblasti potencijala od  $-1,3$  do  $1,2\text{ V}$  u odnosu na ZKE, pri brzini polarizacije  $50\text{ mV/s}$  prikazan je na slici 29. Na slici se uočavaju po jedan oksidacioni i redukcionni pik pozicionirani na potencijalima  $+0,25\text{ V}$ , odnosno  $-0,76\text{ V}$ , respektivno.

Oksidacija liganda je praćena prenosom jednog elektrona od atoma sumpora pri čemu nastaje radikal koji u rastvoru dimerizuje, saglasno jednačinama datim ispod [44]. Redukcionni pik se može pripisati suprotnoj reakciji, pri kojoj cijepanjem S-S veze nastaju radikali.





Slika 29. Voltamogram liganda L u jednom ciklusu



Slika 30. Voltamogram proizvoda 1 i 2 polazne  $\text{Fe}^{2+}$ -soli korištene za sintezu

Na slici 30.su prikazani voltamogrami (u redukcionom smjeru) soli  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  (plavo) koja je korišćena kao reaktant za sintezu proizvoda:

- 1 - dobijen mehanohemijski (crveno) i
- 2 - dobijen iz rastvora (zeleno).

Reaktant pokazuje pik karakterističan za proces  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , na +0,14 V ukazujući da u rastvoru polaznog reaktanta postoje joni  $\text{Fe}^{3+}$  tj. da je došlo do djelimične oksidacije fero u feri jon, što se može objasniti odsustvom inertne atmosfere pri rastvaranju i lakoj oksidaciji fero u feri jon. Kod proizvoda dobijenog mehanohemijski, **1**, ovaj pik se ne javlja što govori da u proizvodu

nema  $\text{Fe}^{3+}$  jona tj. da pri mehanohemijskoj sintezi nijedno do oksidacije fero u feri jon. Kod proizvoda dobijenog iz rastvora, **2**, javlja se mali pik na ovom mjestu sugerirajući da ovaj proizvod djelimično sadrži feri jon.

Sva tri ispitivana rastvora pokazuju pik karakterističan za proces  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$ . Navedeni redukcionni pik u proizvodima **1** i **2** (tj. pri kompleksiranju metala sa ligandom) se pomjeraju ka negativnijem potencijalu (u odnosu na prostu so) sugerirajući na interakciju fero jona sa česticama liganda u čvrstom stanju (**1**) ili iz rastvora (**2**) (jonima liganda i molekulima vode). Tendencija pomjeranja ka negativnijim potencijalima je u smjeru:  $\text{FeSO}_4 < 1 < 2$ , što ukazuje da redukcija metalnog jona vezanog sa ditiokarbamatnom grupom postaje teža, jer je oko metalnog jona veća elektronska gustina čineći ga izazovnijim procesu redukcije [44]. Ovo može biti posledica činjenice da ligand daje elektrone za formiranje koordinativnih veza koji otežavaju oksidaciju liganda odnosno redukciju metalnog jona. Potvrda ovome može da bude i činjenica da se oksidacioni pik za **L** (na +0,25V) ne javlja kod proizvoda **1** jer nema oksidacionog procesa na atomu S (prikazanog zaslobodni L) što dalje ukazuje da se ligand vezao preko atoma sumpora za metalni jon. Voltamogram proizvoda **2** (zeleno) je znatno složeniji i sadrži izražena dva oksidaciona pika (+0,16V i +0,24V) i dva redukcionna pika (-0,72 V i -0,89V) kao i po jedan mali oksidacioni i redukcionni talas, na +0,5V i -0,14 V, respektivno. Ovi rezultati govore o složenijim elektrohemijskim procesima kod reakcije u vodenoj sredini u odnosu na mehanohemijsku reakciju.

Interakcija fero jona sa česticama iz okruženja (liganda i rastvarača) može da bude predmet dalje elektrohemijske analize dobijenih podataka i korišćenja ove tehnike.

## 3.2. REZULTATI ANALIZE INTERAKCIJE Co(II)-JONA SA $\text{idatc}^{3-}$

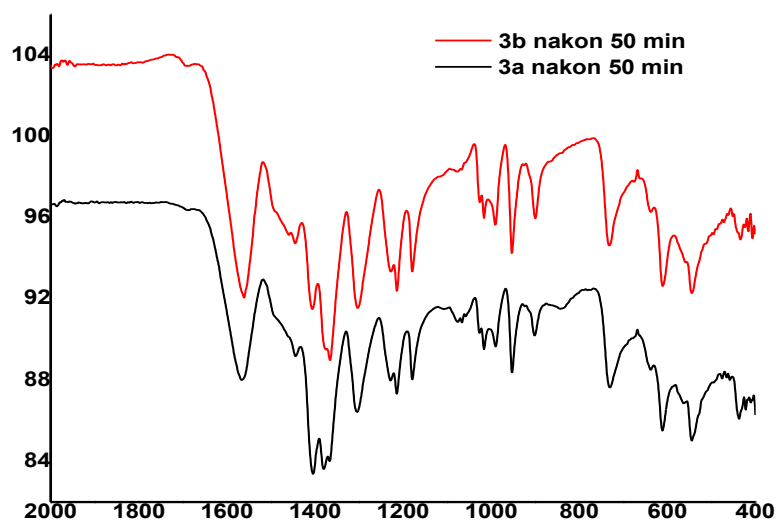
### 3.2.1. Rezultati ATR spektroskopske analize proizvoda 3

Na slici 31. prikazani su IC spektri proizvoda **3a** i **3b** nakon 50 minuta mljevenja i miješanja. Zapaža se prisustvo istih traka, u oblasti  $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnih za ditiokarbamatna jedinjenja. Ove činjenice upućuju na zaključak da se dobija isti proizvod u reakcijama sa oba korišćena odnosa  $\text{Co}^{2+}$  i L (1:2 i 1:3).

Svi proizvodi reakcije Co(II) sa L (**3**, **4** i **5**) pokazuju singlet i dublet u oblasti karakterističnoj za  $\text{CSS}^-$  grupu ( $950\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ ) što govori da se ova grupa veže i simetrično i asimetrično za Co(II) jon. U proizvodu **4**, pored navedenih singleta i dubleta, javlja se izražena traka na  $1083\text{ cm}^{-1}$ , što može da ukaže da u rastvoru dolazi do dodatnih interakcija  $\text{CSS}^-$  grupe. Proizvodi **3** i **4** se javljaju kao amonijumove soli (karboksilati) dok u proizvodu **5** je ova grupa protonovana. Ovo je za očekivati jer je proizvod **5** izolovan zakiseljavanjem rastvora (tabela 2).

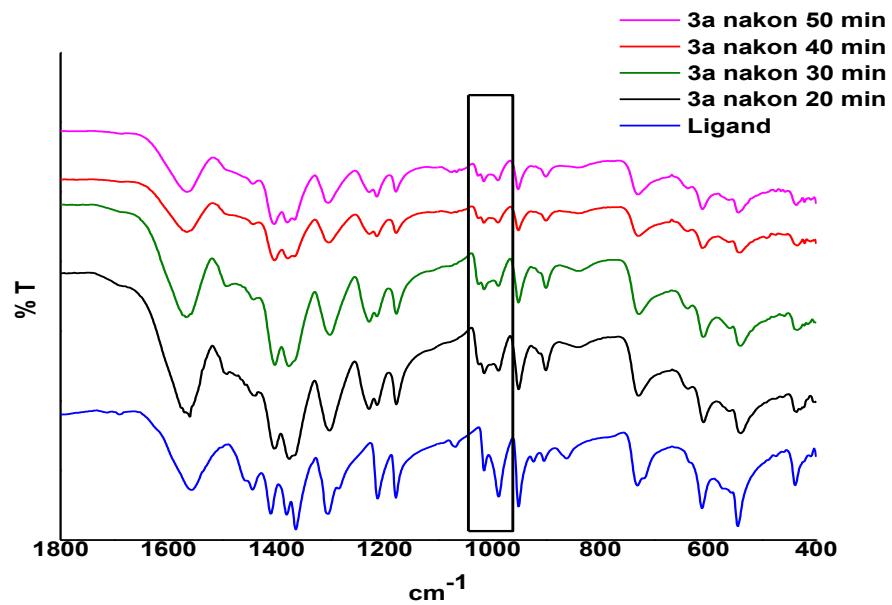
**Tabela 2.** Položaj traka ( $\text{cm}^{-1}$ ) u IC spektrima L, proizvoda **3**, **4** i **5**

	$\text{NH}_4^+$ $\nu$ (N-H)	$\text{COOH}$ $\text{COO}^-$		$\text{CSS}^-$		$\text{N} \cdots \text{C}$ ( $\text{NCSS}^-$ )		$\text{N} - \text{C}$ ( $\text{NCH}_2\text{COO}$ )
		$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{s}}$	$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{s}}$	$\nu_{\text{as}}$	$\nu_{\text{s}}$	
L	3019	1560	1411	989	611	1560	1410	1212
3a	3120	1566	1404	952(s) 1016(d) ( $\Delta=11\text{cm}$ )	730	1566	1365(d)	1212
3b	3120	1560	1405	952(s) 1015(d) ( $\Delta=11\text{cm}$ )	731	1560	1365(d)	1213
4	3036	1568	1467	1083(s) 964(s) 1029(d) ( $\Delta=10\text{cm}$ )	719	1568	1379(d)	1222
5		1711	1471	1075(s) 947(s) 1015(d) ( $\Delta=17\text{cm}$ )	716	1568	1383(d)	1216

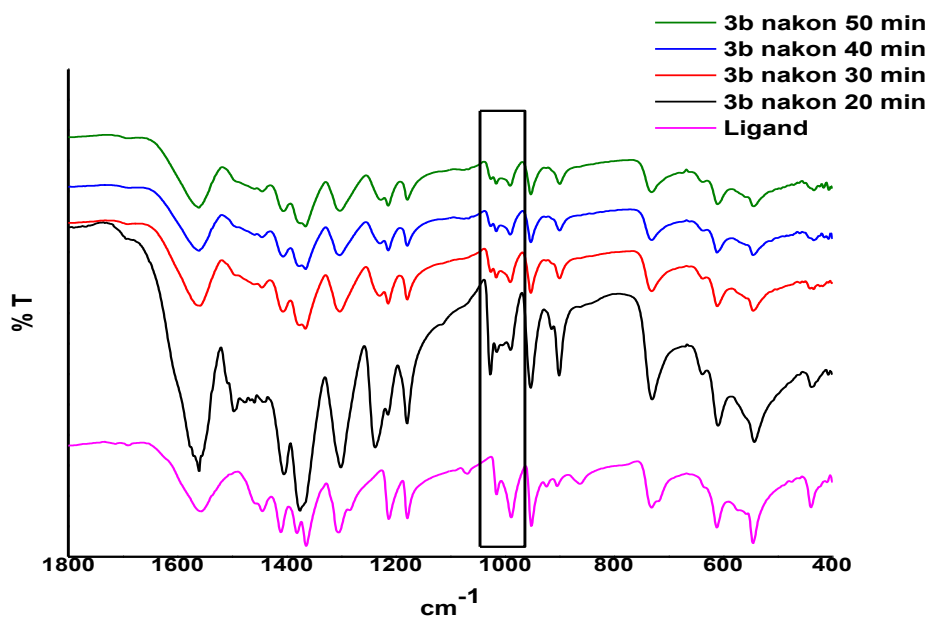


**Slika 31.** IC spektri proizvoda reakcije  $\text{Co}^{2+}$  sa L (3a) (3b)(nakon 50 min)

Tokom mehanohemijske reakcije došlo je do promjene boje i konzistencije. Reakcijom ružičastog  $\text{CoCl}_2$  i bijelog liganda nastaje zeleni proizvod koji je u početku u formi paste a potom postaje gumen da bi na kraju prešao u praškastu supstancu. Boja postaje intenzivnije zelena. U toku reakcije se osjeća miris sulfida. Napredak reakcije je praćen na svakih 10 min snimanjem IC spektra. Rezultati tog snimanja tj. uporedni spektri (u određenim vremenskim intervalima) su prikazani na slici 32 (3a) i na slici 33 (3b). Pojedinačni spektri dobijeni na svakih 10 min su dati u prilogu. Praćenjem reakcije pomoću IC spektra uočava se promjena u regionu oko  $1000 \text{ cm}^{-1}$  (karakterističnom za  $\text{CSS}^-$  grupu) gdje se mijenja intenzitet i oblik trake na  $1016 \text{ cm}^{-1}$ . Ova promjena se detektuje nakon 20 minuta a posle 50 minuta reakcije daje jasan dublet i može da ukaže da u toku reakcije dolazi do monodentatnog vezanja liganda [45]. Traka na  $952 \text{ cm}^{-1}$  ostaje nepromijenjena što ukazuje i na bidentatno vezanje liganda tj. na različite načine vezanja molekula liganda (simetrično i asimetrično). Dalje, trake na  $1404$  i  $1365 \text{ cm}^{-1}$  mijenjaju oblik i intenzitet. Ove trake potiču od  $\text{C}\equiv\text{O}$  i  $\text{N}\equiv\text{C}$  veze što govori da dolazi do pomjeranja elektronske gustine.



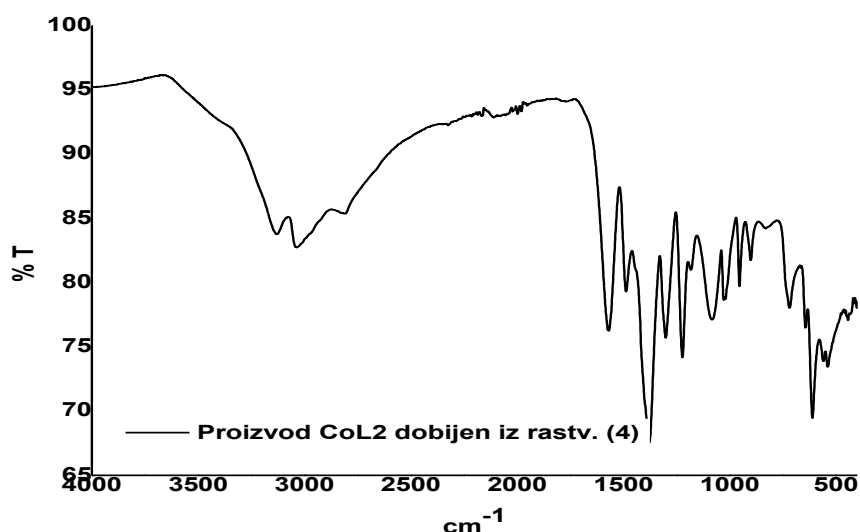
Slika 32. IC spektar proizvoda 3a nakon svakih 10 min u periodu od 50 min



Slika 33. IC spektar proizvoda 3b nakon svakih 10 min u periodu od 50 min

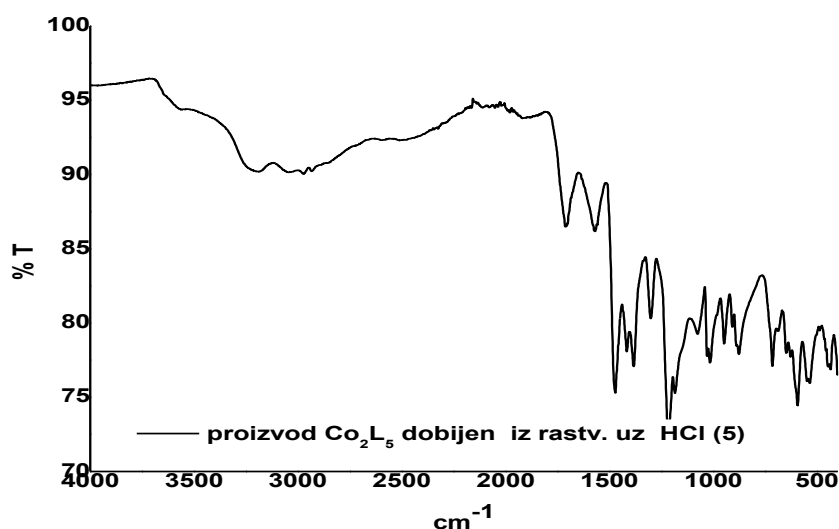
### 3.2.2. Rezultati ATR spektroskopske analize proizvoda 4

Reakcijom vodenih rastvora  $\text{CoCl}_2$  i L nastaje zeleni rastvor. Nastali proizvod je očigledno rastvoran u vodi i stajanjem na sobnoj temperaturi pet nedelja izdvojio se zeleni talog koji predstavlja proizvod 4. IC spektar tog proizvoda je dat na slici 34. i pokazuje dublet na  $1029\text{ cm}^{-1}$  (sa razlikom između vrhova pikova  $\Delta=10\text{ cm}^{-1}$ ) slično proizvodu 3 gdje je razlika pikova kod ovog dubleta  $\Delta=11\text{ cm}^{-1}$ . Pojava dubleta u ovoj oblasti obično sugerise monodentatno vezanje ditiokarbamatne grupe. Međutim, saglasno sa Brown i dr. [46] monodentatno vezanje se javlja samo ako je cijepanje ove trake tj. odvojenost pikova dubleta više od  $20\text{ cm}^{-1}$ . Tako kod proizvoda 3 i 4 trake u ovom regionu odgovaraju bidentatnom vezanju liganda a razlika pikova nije blizu Brown-ove procjene i sugerise na asimetričnost  $\text{CSS}^-$  grupe. Slična pojava je i kod proizvoda 5 (dobijenog zakiseljavanjem rastvora sa HCl) kome je utvrđeno postojanje premošćujućih ditiokarbamato-liganada između dva Co centra [34]. Proizvod 4 pokazuje široku i izraženu traku na  $1083\text{ cm}^{-1}$  koja je znatno slabija kod proizvoda 3.



Slika 34. IC spektar proizvoda 4

Na slici 35. je dat IC spektar proizvoda 5 koji je dobijen iz vodenog rastvora uz izolaciju proizvoda dodavanjem HCl kiseline, tj. protonacijom karboksilne grupe, pri čemu se brzo izdvaja zeleni talog.



Slika 35. IC spektar proizvoda5

Poređenjem spektara proizvoda **3** i **4** primjećuje se prisustvo svih traka karakterističnih za ditiokarbamatnu grupu u oba spektra. Ovo ukazuje da je dobijen ditiokarbamato–kompleks kao proizvod na oba načina, i mehanohemijски iz vodenog rastvora.

Dalje, uočava se da su kod proizvoda **4** trake pomjerene ka višim frekvencijama u odnosu na proizvod **3**. Kao objašnjenje za ovu pojavu možemo uzeti pretpostavku da dolazi do uspostavljanja vodoničnih veza između molekula rastvarača (tj. vode) i kompleksa [43].

Prisustvo trake na  $3120\text{cm}^{-1}$  i  $3036\text{cm}^{-1}$  u oba proizvoda ukazuje na prisustvo  $\text{NH}_4^+$  jona. Ovo potvrđuje i odsustvo trake na  $1700\text{cm}^{-1}$  karakteristične zaprotonovanu karboksilnu grupu ( $\text{COOH}$ ) a prisustvo na  $1568\text{cm}^{-1}$  (u **4**) i na  $1566\text{cm}^{-1}$  i  $1560\text{cm}^{-1}$  (u **3a** i **3b**, respektivno) karakterističnu za deprotonovanu tj, karboksilatnu grupu ( $\text{COO}^-$ ).

Obzirom da položaj ove trake se nije značajno pomjerio u odnosu na ligand ( $1560\text{cm}^{-1}$ ) znači da nije došlo do koordinacije preko  $\text{COO}^-$  nego vjerovatno preko  $\text{CSS}^-$  grupe.

U oblasti karakterističnoj za  $\text{C}\equiv\text{N}$  vezu (oko  $1400\text{cm}^{-1}$ ) pojava oštre singletne trake i dubletne trake (na  $1365\text{cm}^{-1}$  za **3** i  $1383\text{cm}^{-1}$  za **5**) može da ukaže na postojanje simetrične i asimetrične koordinacije dtc grupe, tj. da dolazi do pomjeranja elektronske gustine prema atomu metala [47].

U proizvodu **4** javlja se široka traka u ovoj oblasti što može da potiče od preklapanja simetrične  $\text{COO}^-$  trake i  $\text{C}\equiv\text{N}$  trake.

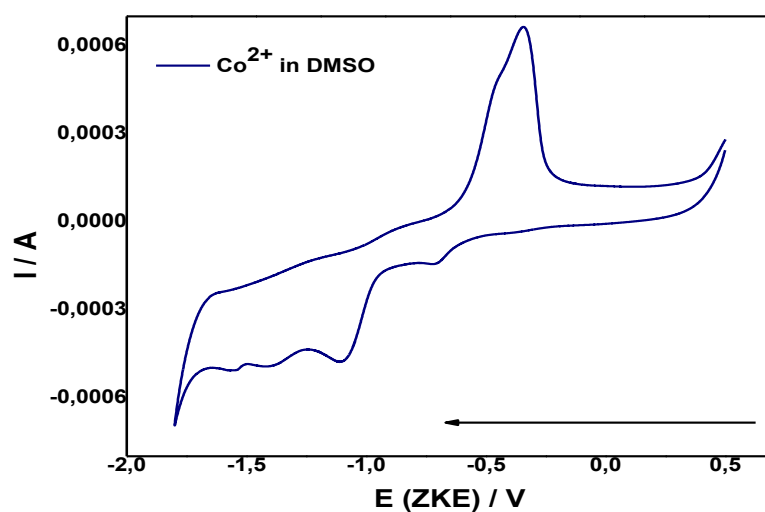
U spektru proizvoda **4** se uočava izraženija široka traka na  $1083\text{cm}^{-1}$  koja je mala u proizvodu **3**.

Proizvod **5** pokazuje traku na  $1718\text{cm}^{-1}$  koja potiče od  $\text{COOH}$  grupe.

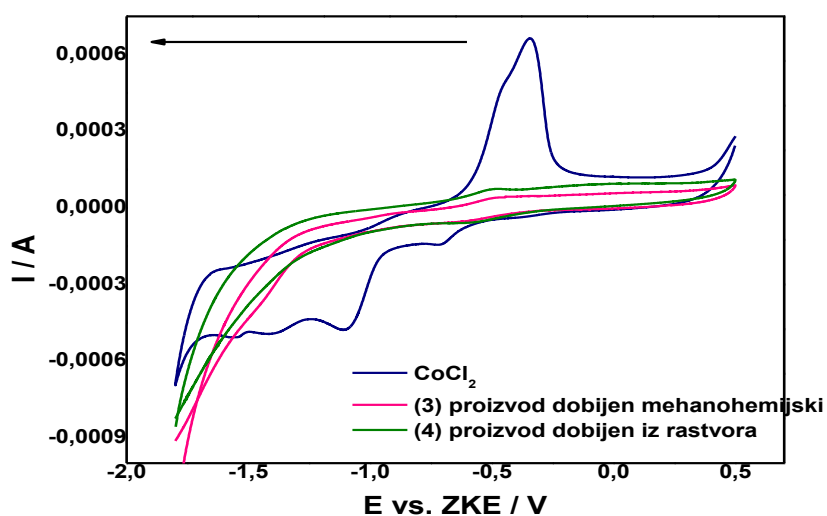


### 3.2.3. Karakterizacija proizvoda 3 i 4 cikličnom voltametrijom

Elektrohemijska karakterizacija dobijenih kompleksa vršena je u rastvoru DMSO u oblasti potencijala od -2,0 do +0,5 V prema zasićenoj kalomelovoj elektrodi. Ciklični voltamogrami  $\text{CoCl}_2$  (plavo), kompleksnih jedinjenja  $\text{Co(II)}$  sa  $\text{idatc}^{3-}$  sintetisanih mehanohemijski **3** (crveno) i iz vodenog rastvora **4** (zeleno) prikazani su na slikama 36. i 37. Svi eksperimenti su izvedeni pri brzini polarizacije 50 mV/s, a koncentracija ispitivanih rastvora kako polazne soli, tako i kompleksnih jedinjenja iznosila je 0,2%.



Slika 36. Voltamogram rasvora  $\text{CoCl}_2$  u DMSO



Slika 37. Voltamogram rasvora  $\text{CoCl}_2$  u DMSO (plavo), proizvoda 3 (crveno) i proizvoda 4 (zeleno)

Na voltamogramu snimljenom u rastvoru  $\text{CoCl}_2$  u DMSO uočljivi su katodni pikovi pozicionirani na potencijalima: -0,6 V; -1,1 V i -1,4 V prema ZKE. Poznato je da donorski rastvarači kao DMSO snažno favorizuju koordinaciju i postojanje  $\text{Co}^{3+}$  jona [48]. Takođe,  $\text{Co(II)}$  joni se brzo oksiduje u  $\text{Co(III)}$  pri rastvaranju u vodi pa je često elektrohemija  $\text{Co(II)}$  ustvari elektrohemija  $\text{Co(III)}$ . Literaturni podaci pokazuju da je moguće dobiti i ditiokarbamato komplekse  $\text{Co(IV)}$ , kao i da elektrohemijsko ponašanje kompleksnih soli kobalta zavisi od rastvarača i liganda. Tako, ispitivanja cikličnom voltametrijom ukazuju na različito elektrohemijsko ponašanje jednog istog kompleksa kobalta u dihlormetanu i acetonu [49].

Na osnovu navedenih činjenica može se pretpostaviti da slabo izražen katodni pik na -0,6 V od redukcije  $\text{Co}^{3+}$  koji je koordinovan sa DMSO. Izraženi pik na -1,1 V može da se pripíše procesu redukcije  $\text{Co}^{2+}$  do  $\text{Co}^+$ , dok slabo izražen katodni pik na -1,4 V ukazuje na redukciju  $\text{Co}^+$  do  $\text{Co}^0$  [48].

Kada se uporede voltamogrami polazne  $\text{Co(II)}$ -soli i proizvoda **3** i **4** uočava se odsustvo navedenih pikova oksidacije/redukcije  $\text{Co(II)}$  u proizvodima **3** i **4** tj. u kompleksima  $\text{Co}$  sa dtc. Ovo može biti povezano sa relativnom stabilnošću veze atoma S (iz dtc grupe) sa  $\text{Co(II)}$  jonom u kompleksu [50]. Takođe, kod voltamograma proizvoda **3** i **4** uočava se odsustvo pika karakterističnog za slobodni ligand (koji potiče od oksidacionog procesa na atomima sumpora) što govori da su se atomi sumpora vezali za metalni jon.

Voltamogrami za proizvode **3** i **4** su međusobno isti što ukazuje na isto elektrohemijsko ponašanje, tj. prisustvo samo  $\text{Co}^{2+}$ .

### 3.3. RASTVORLJIVOST PROIZVODA

U tabeli 3.dati su podaci o rastvorljivosti dobijenih proizvoda. Rastvorljivost kao fizička veličina je odraz strukture molekula.

Proizvod **1** i **2** se značajno razlikuju u rastvorljivosti u korištenim rastvaračima što je u skladu sa pretpostavkom o različitom sastavu i strukturi dobijenih proizvoda **1** i **2**. Proizvodi **3** i **4** pokazuju slično ili isto ponašanje u navedenim rastvaračima što potvrđuje pretpostavku da proizvodi **3** i **4** imaju sličnu ili istu strukturu.

**Tabela 3.** Rastvorljivosti dobijenih proizvoda

Oznaka proizvoda	Metanol	Etanol	Hloroform	Dihlormetan	Aceton	Voda
(1)	Slabo se rastvara	Ne rastvara se	Ne rastvara se	Ne rastvara se	Ne rastvara se	Rastvara se
(2)	Rastvara se	Rastvara se	Slabo se rastvara	Rastvara se	Rastvara se	Rastvara se
(3)	Rastvara se	Slabo se rastvara	Ne rastvara se	Ne rastvara se	Slabo se rastvara	Rastvara se
(4)	Slabo se rastvara	Slabo se rastvara	Ne rastvara se	Ne rastvara se	Slabo se rastvara	Rastvara se

### 3.4. REAKCIJA PROIZVODA 1 I 2 SA AMONIJKOM

Reakcijom proizvoda **1** i **2** sa amonijakom dobijaju se različiti rastvori. Naime, reakcijom proizvoda **1** sa  $\text{NH}_3(\text{aq})$  nastaje zeleni rastvor što je karakteristika  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  a proizvod **2** sa  $\text{NH}_3(\text{aq})$  daje talog oker boje što je karakteristika  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### 3.5. MOLARNA PROVODLJIVOST

Izmjerena je elektroprovodljivost proizvoda **1**, tj.proizvoda dobijenog mehanohemijском reakcijom  $\text{Fe}^{2+}$  i  $(\text{NH}_4)_3\text{idatc}$ .

Elektroprovodljivost vodenog rastvora proizvoda **1**,  $c=1,629 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>, iznosi 0,73 mScm<sup>2</sup>/mol, na sobnoj temperaturi. Molarna provodljivost je 448 Scm<sup>2</sup>/mol što odgovara skali 1:4 elektrolita u datom rastvaraču (430-560 Scm<sup>2</sup>/mol) [51] mada u donjem dijelu skale što se može objasniti veličinom njegovih jona.

# ZAKLJUČAK

Ispitivanjem mehanohemijske reakcije Fe(II) i Co(II) sa  $\text{idadc}^{3-}$  dobijeni su ditiokarbamato kompleksi Fe(II) i Co(II) pri čemu se došlo do sledećih zaključaka:

1. Mehanička energija postignuta mljevenjem u avanu sa tučkom je dovoljna da izazove reakciju Fe(II) sa korištenim ditiokarbamatom, kao i Co(II) sa korištenim ditiokarbamatom.
2. Proizvod mehanohemijske reakcije, **1** se razlikuje od proizvoda reakcije iz vodenog rastvora, **2**.
3. U toku mehanohemijske reakcije ne dolazi do oksidacije fero u feri jon što se dešava u toku reakcije iz rastvora.
4. Prisustvo fero jona u proizvodu **1** je dokazano klasičnom analitičkom metodom tj. reakcijom sa  $\text{NH}_3(\text{aq})$  pri čemu nastaje zeleni rastvor za razliku od proizvoda **2** gdje nastaje talog oker boje.
5. Prisustvo fero-jona u proizvodu **1** a feri-jona u proizvodu **2** je dokazano i elektrohemijski tj. cikličnom voltametrijom.
6. Proizvod **1** je ditiokarbamato-kompleks Fe(II) sa simetrično koordinovanom ditiokarbamatnom grupom preko atoma sumpora, što je zaključeno iz IC spektara a dodatno potvrđeno cikličnom voltametrijom.
7. Praćenjem mehanohemijske reakcije pomoću IC spektara uočava se da se reakcija Fe(II) sa  $\text{idadc}^{3-}$  odvija unutar 30 minuta.
8. Na osnovu IC spektara, CV, molarne provodljivosti pretpostavlja se da proizvod mehanohemijske reakcije Fe(II)-soli sa  $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ , **1**, je ditiokarbamato-kompleks sastava  $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{idadc})_2]$ , dok je proizvod dobijen iz vodenog rastvora, **2**, derivat Fe(III)-jona, složenijeg i nedefinisanog sastava.
9. Voltamogram samog liganda,  $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ , pokazuje oksidacioni pik koji odgovara oksidaciji ditiokarbamata i nastajanju disulfidne veze. Ovo je važno za enzimske reakcije redukcije kao što je slučaj upotrebe ditiokarbamata u tretiranju alkoholizma.
10. Činjenica da se navedeni oksidacioni pik ne javlja u voltamogramu dobijenih proizvoda potvrđuje koordinaciju liganda preko atoma sumpora za metalni jon.
11. Mehanohemijska reakcija Co(II) sa  $\text{idadc}^{3-}$  u avanu, praćena pomoću IC spektara odvija se u roku od 50 minuta.
12. Proizvod mehanohemijske reakcije Co(II)-soli sa  $\text{idadc}^{3-}$ , **3**, je sličan (ili isti) sa proizvodom dobijenom iz rastvora, **4**, tj. ditiokarbamato-kompleks Co(II).

13. Na osnovu IC spektara proizvoda **3** i **4** pretpostavlja se da se i u toku mehanohemijske reakcije kao i reakcije iz vodenog rastvora, ditiokarbamatni ligand koordinovao i simetrično i asimetrično preko atoma sumpora, što je u saglasju sa ranije dobijenim i opisanim binuklearnim anjonskim Co(II) ditiokarbamato-kompleksom sa navedenim ligandom [34].
14. Rezultati CV potvrđuju identično elektrohemijsko ponašanje proizvoda, 3 i 4, tj. vjerovatno prisustvo Co(II) u oba proizvoda.
15. Dobijeni proizvodi mehanohemijskih reakcija otvaraju dalje smjernice istraživanja i utvrđivanja njihovih struktura.
16. Dalja istraživanja mogu da idu u više pravaca. Tako, npr. u pravcu:
  - magnetochemije, da bi se odredila i elektronska struktura dobijenih kompleksa
  - elektrochemije, da bi se detaljnije opisale reakcije i dobijeni proizvodi
  - termochemije da bi se definisala termička stabilnost dobijenih proizvoda kao i način vezanja vode
  - biochemije da bi se ispitala biološka aktivnost proizvoda

## LITERATURA

1. P. Baláž; M. Hegedüs; M. Achimovicová; M. Baláž; M. Tešínský; E. Dutková; M. Kanuchová; J. Briancin. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 2018, pp. 2132–2141.
2. S. L. James; C.J. Adams; C. Bolm; D. Braga; P. Collier; T. Frišcic; F. Grepioni; K. D. M. Harris; G. Hyett; W. Jones; A. Krebs; J. Mack; L. Maini; A. G. Orpen; I. P. Parkin; W. C. Shearouse; J. W. Steed; D. C. Waddell, *Chem. Soc. Rev.* 41, 2012, pp. 413–447.
3. F. Leon; F. Garcia; *Metal Complexes in Mechanochemistry*, Singapore, 2021.
4. V.V. Boldyrev, *Mechanochemistry and mechanical activation of solids. Solid State Ionics*, 63-65, (1-4), 1993, pp. 537-543.
5. L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (18) 2013, pp. 7649-7659.
6. I. P. Čališ, Razvoj i optimizacija "one-pot" metode mehanokemijske sinteze za pripremu kompleksa metala: Studija priprave piridin-4- aldehyd-oksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakra(II), Doktorska disertacija, Prirodoslovno–matematički fakultet, Zagreb, 2017.
7. M. Leonardi; M. Villacampa; J. C. Menendez, Multicomponent mechanochemical synthesis, *Chem. Sci.* 9, 2018, pp. 2042.
8. A. Stanković, Uticaj parametara procesiranja na tok mehanohemijske sinteze i sprečavanje pojave aglomeracije sintetisanih nanostrukturnih prahova, Magistarska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 2009.
9. S. Trifunović, T. Sabo, Z. Todorović, Opšta hemija, Hemijski fakultet, Beograd 2014.
10. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1973.
11. V. Chandrasekhar, V. Baskar, R. Boomishankar, K. Gopal, S. Zacchini, J. F. Bickaley, A. Steiner, Solventless reactions for the synthesis of organotin clusters and cages, *Organometallics* 22, 2003, pp. 3710.
12. J. Mack; D. Fulmer; S. Stofel; N. Santos, The first solvent-free method for the reduction of esters, *Green Chemistry* 9, 2007, pp. 1041–1043.
13. B. H. Lipshutz; Y. Yamamoto, *Coinage Metals in Organic Synthesis*, Chemical Reviews, University of California, 108, 2008, pp. 2793–2795.
14. Y. Zhang, A. W. Maverick, Preparation of an Isocyano- $\beta$ -diketone via its Metal Complexes, by Use of Metal Ions as Protecting Groups, *Inorganic chemistry*, (American Chemical Society) 48, 2009, pp. 10512.
15. D. Bulatović, Sinteza novog Fe(II)-ditiokarbamato kompleksa i ispitivanje njegove fungicidne aktivnosti, Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica 2012.
16. N.N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, School of Chemistry University of Leeds, U. K, 1997, pp. 1079.
17. S. Jibril, S. Sani, M.A. Kurawa, S.M. Shehu, Mechanochemical synthesis, characterization and antimicrobial screening of Metal (II) complexes derived from amoxicillin, *Bayero Journal of Pure and Applied Sciences*, vol. 12 (1), 2019, pp. 106-111.
18. M. Witzel, "Autochthonous Aryans? The Evidence from Old Indian and Iranian Texts", in *Electronic Journal of Vedic Studies (EJVS)* 7-3, 2001, pp. 1–93.

19. A. F. Holleman; E. Wiberg; N. Wiberg, "Cobalt". Lehrbuch der Anorganischen Chemie (in German) (102nd ed.). de Gruyter. 2007, pp. 1146–1152.
20. H. F. Bauer and W. C. Drinkard: "A General Synthesis of Cobalt(III) Complexes; A New Intermediate,  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ". *Journal of the American Chemical Society*, vol. 82 (19), 1960, pp. 5031–5032.
21. B. Becker; A. Zalewska; A. Konitz; W. Wojnowski, Contributions to the chemistry of silicon–sulfur compounds. Part 75. Cobalt(II) tri-tert-butoxysilanethiolates. Synthesis, properties, crystal and molecular structures of  $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{L})]$  and  $[\text{Co}\{\text{SSi}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2(\text{L})_2]$  type complexes with monodentate nitrogen ligands, *Polyhedron*, vol. 20 (19) 2001, pp. 2567-2576.
22. E. L. Chang, C. Simmers, D. A. Knight, Cobalt Complexes as Antiviral and Antibacterial Agents; *Pharmaceuticals*, vol. 3 (6)2010, pp. 1711–1728.
23. G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, B. W. Skelton, A. H. White, The role of short-range diffusion in solvent-assisted mechanochemical synthesis of metal complexes, *Dalton Trans. Iss. 39*, 2008, pp. 5290-5292.
24. G. A. Bowmaker, J. V. Hanna, R. D. Hart, P. C. Healy, S. P. King, F. Marchetti, C. Pettinari, B. W. Skelton, A. Tabacaru, Allan H. White, Mechanochemical and solution synthesis, X-ray structure and IR and  $^{31}\text{P}$  solid state NMR spectroscopic studies of copper (I) thiocyanate adducts with bulky monodentate tertiary phosphine ligands, *Dalton Trans. 41*, 2012, pp. 7513- 7525.
25. B. Jović, *Infracrvena spektroskopija*, PMF Univerzitet u Novom Sadu, 2021.
26. T.O.Ajiboye, T.T.Marzouki, R.Onwudiwe, D.C.The Versatility in the Applications of Dithiocarbamates. *Int.J.Mol.Sci.* 23, 2022, pp. 1317.
27. D. Coucouvanis, "The chemistry of the dithioacid and 1,1-dithiolate complexes, 1968–1977". *Prog. Inorg. Chem. Progress in Inorganic Chemistry.* 26:1979, pp. 301–469.
28. A. D. Ainley, W. H. Davies, H. Gudgeon, J. C. Harland and W. A. Sexton, "The Constitution of the So-Called Carbothialdines and the Preparation of Some Homologous Compounds". *J. Chem. Soc.:* 1944, pp. 147–152.
29. J. R. Grunwell, "Reaction of Grignard Reagents with Tetramethylthiuram Disulfide [yielding dithiocarbamates]". *J. Org. Chem.* 35 (5): 1970, pp. 1500–1501.
30. S. M. Mamba, Synthesis, characterization and applications of dithiocarbamate transition metal complexes, PhD Thesis, University of Johannesburg, Johannesburg, 2011.
31. S. Khan, S. A. A. Nami, K. S. Siddiqi, *Journal of Organometallic Chemistry: Mononuclear indolyldithiocarbamates of  $\text{SnCl}_4$  and  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$ : Spectroscopic, thermal characterizations and cytotoxicity assays in vitro*, 693 (6) 2008, pp. 1049-1057.
32. Z.B. Leka, V.M. Leovac, S. Lukić, T.J. Sabo, S. R. Trifunović, Katalin Mészáros Szécsényi, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 83 (3) 2006, pp. 687–691.
33. M. P. Kasalovic, A. Petrovic, J. M. Živkovic, L. Kucklingc, V. V. Jevtic, J. Bogojeski, Z. B. Leka d, S. R. Trifunovic, N.Đ. Pantelic, Evaluation of DNABSA Interactions and DFT Calculations of Gold(III), Zinc(II) and Palladium(II) Complexes with Triammonium N-Dithiocarboxyiminodiacetate, *Journal of Molecular Structure* 1229, 2021, 129622.

34. Z. Leka, D. Vojta, M. Kosovic, N. Latinovic , M. Đakovic , A. Višnjevac, Syntheses, structures and antifungal activities of novel Co, Mo and Pt complexes with triammonium N,N-diacetatedithiocarbamate, *Polyhedron*, vol. 80, 2014, pp. 233-242.
35. L. Ronconi, C. Marzano, P. Zanello, M. Corsini, G. Miolo, C. Maccà, A. Trevisan, D. Fregona, Gold (III) dithiocarbamate derivatives for the treatment of cancer: solution chemistry, DNA binding, and hemolytic properties, *J. Med. Chem.*49, 2006, pp. 1648–1657.
36. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, New York, 2000.
37. S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 2008.
38. B. Nigović, S. Behetić, *Electroanalysis in pharmacy* , *Farmaceutski Glasnik*, 63(3):2007, pp. 163-175.
39. L. R. Faulkner, "Understanding electrochemistry: Some distinctive concepts", *Journal of Chemical Education*, 60, 1983, pp. 262.
40. W. E. Geiger; F. Barriere, "Organometallic Electrochemistry Based on Electrolytes Containing Weakly-Coordinating Fluoroarylborate Anions", *Accounts of Chemical Research*, vol. 43, 2010, pp. 1030-1039.
41. S. Milosavljević, *Strukturne instrumentalne metode*, Univerzitet u Beogradu 1994.
42. P. A. Ajibade & A. M. Paca: Tris(dithiocarbamato)iron(III) complexes as precursors for iron sulfide nanocrystals and iron sulfide-hydroxyethyl cellulose composites, *Journal of Sulfur Chemistry*, 2018, pp. 1-13.
43. K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, II edition, wiley-interscience, 1970, pp. 245.
44. V. A. S. da Silva, A. L. C. de Lima, L. Codognoto, T. L. Ferreira, M. C. dos Santos, G. Cerchiaro, E. M. A. Valle, Electrochemical and spectroscopy studies of the interaction between the Zn<sup>2+</sup> and the diethyldithiocarbamate ligand (Et<sub>2</sub>DTC<sup>-</sup>); *Transitions Metal Chemistry* 46, 2021, pp. 291-297.
45. S. D. Oladipo, B. Omondi, C. Mocktar, Co(III) N,N<sup>0</sup> -diarylformamidine dithiocarbamate complexes: Synthesis, characterization, crystal structures and biological studies, *Appl. Organometal Chem.* vol. 34 (5),2020, e5610.
46. D.A. Brown, W.K. Glass, M.A. Burke, The general use of i.r. spectral criteria in discussions of the bonding and structure of metal dithiocarbamates, *Spectrochim. Acta* 32A, 1976, pp. 137-143.
47. K.S. Siddiqi, S. Khan, S.A.A. Nami, M.M. El-ajaily, Polynuclear transition metal complexes with thiocarbohydrazide and dithiocarbamates, *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.* 67, 2007, pp. 995-1002.
48. M. D. Damaceanu, I. Sava, C. P. Constantin, The chromic and electrochemical response of CoCl<sub>2</sub>- filled polyimide materials for sensing applications, *Sensors and Actuators B: Chemical* Vol. 234, 2016, pp.549–561.
49. A. M. Bond, A. R. Hendrickson, R. L. Martin, J. E. Moir, and D. R. Page; Electrochemical reduction and oxidation of cobalt(III) dithiocarbamates, *Inorg. Chem.* 22, 23, 1983, pp. 3440–3446.
50. K. Shaju, T. Joby, P. Vinod, and N. Kuriakose, "Spectral and cyclic voltammetric studies on Cu(II)-Schiff base complex derived from anthracene-9(10 H)-one," *IOSR Journal of Applied Chemistry*, vol. 7 (10) 2014, pp. 64–68.

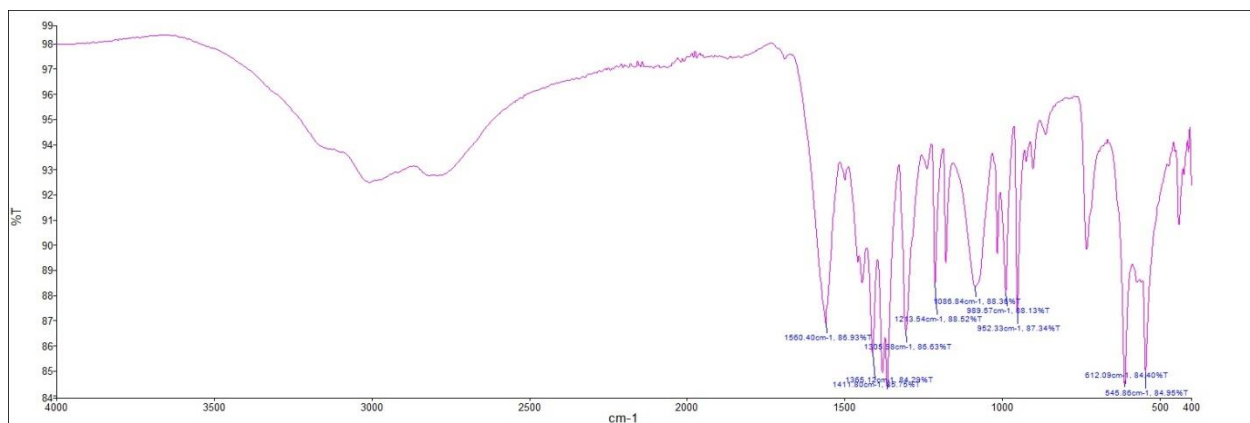


51. W.J Geary, The Use of Conductivity Measurements in Organic Solvents for the Characterisation of Coordination Compounds, *Coord.Chem.Rev.* vol. 7 (1) 1971, pp. 81-122.

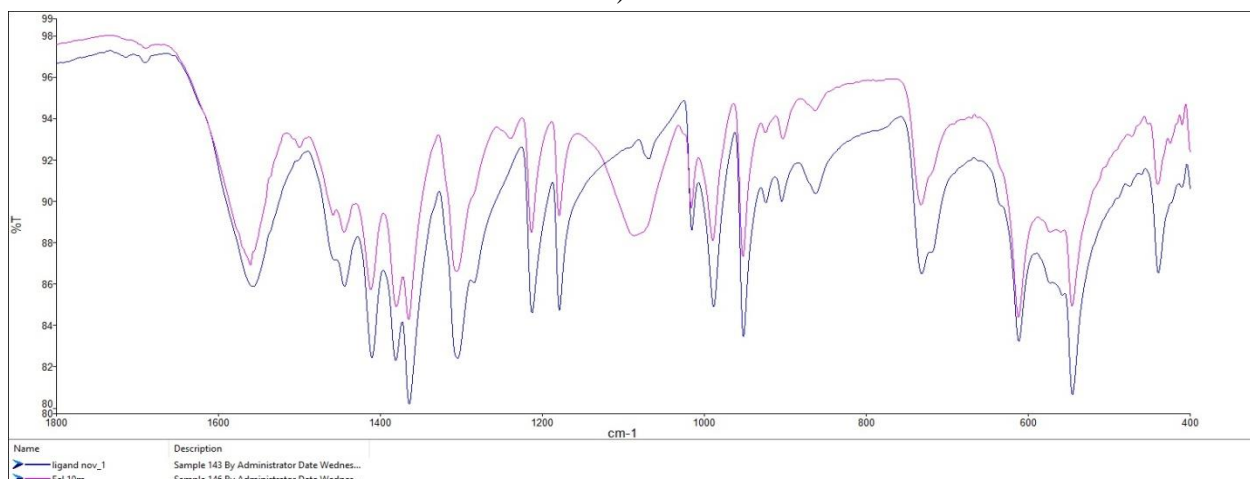
# PRILOG

IC spektri proizvoda 1 nakon 10, 20, 30 i 40 min reakcije u opsegu 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$

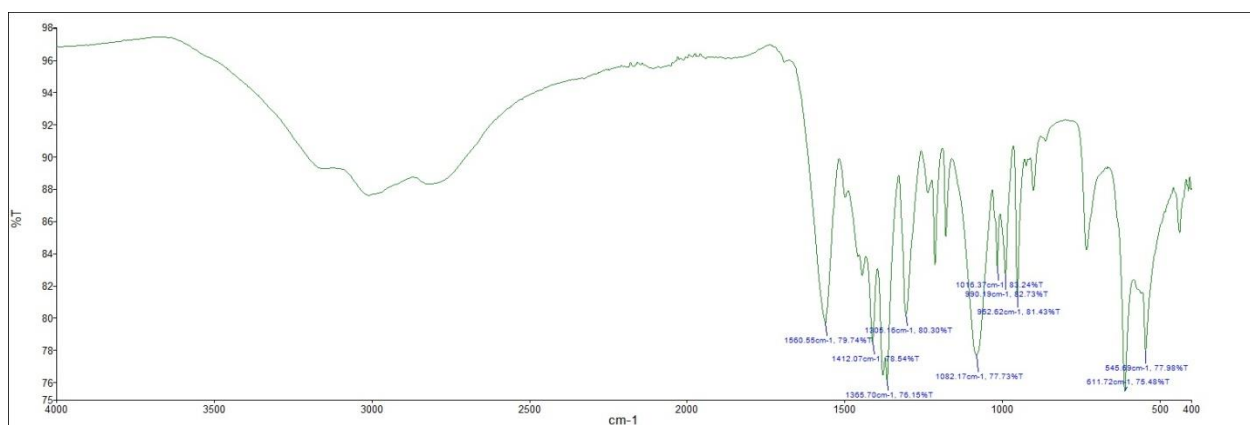
a)



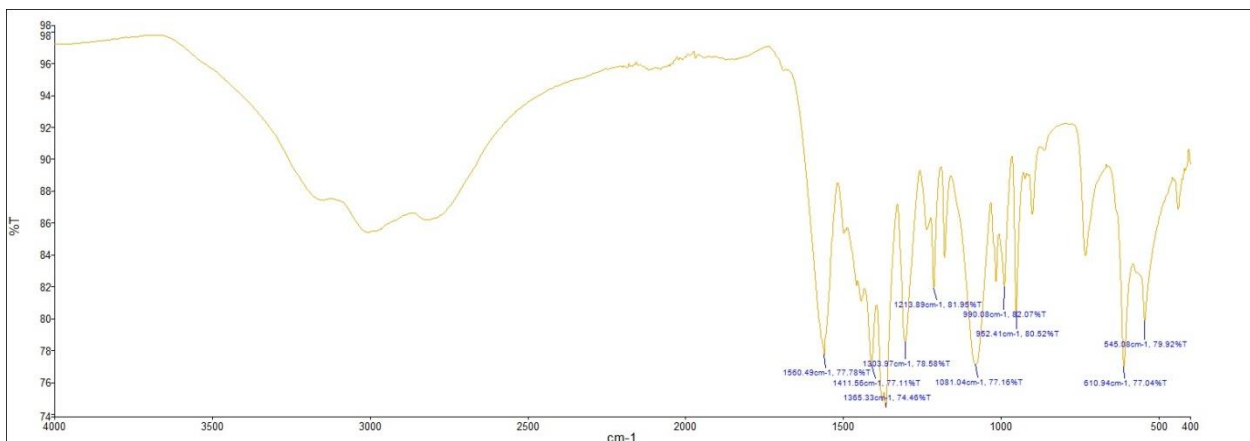
b)



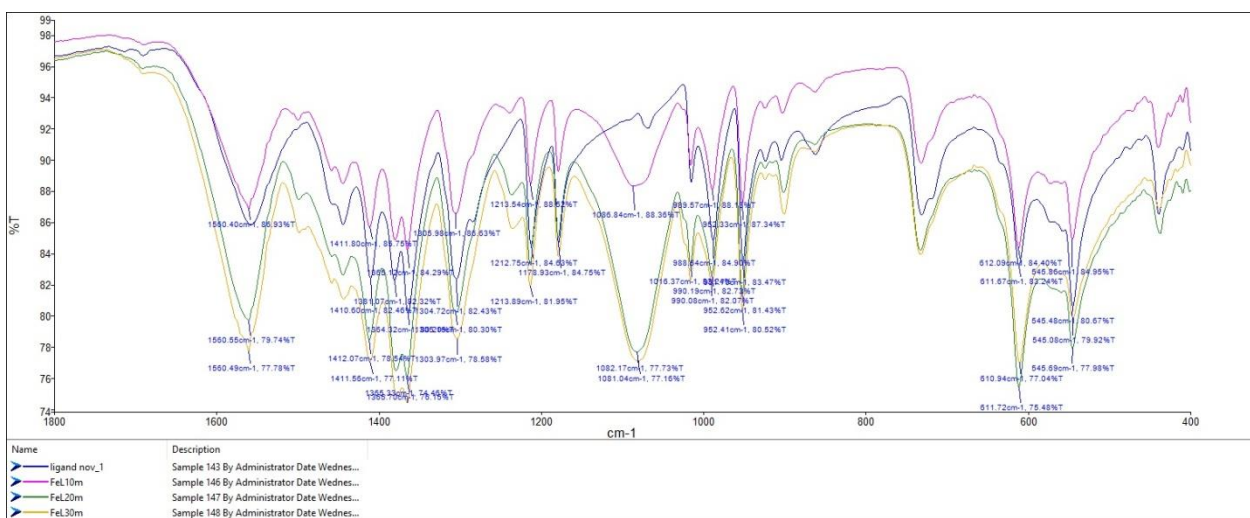
Slika P1. IC spektri **1a** nakon 10 min. a) (u opsegu 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) i b) u poređenu sa **L** (užem opsegu 1800-400  $\text{cm}^{-1}$ )



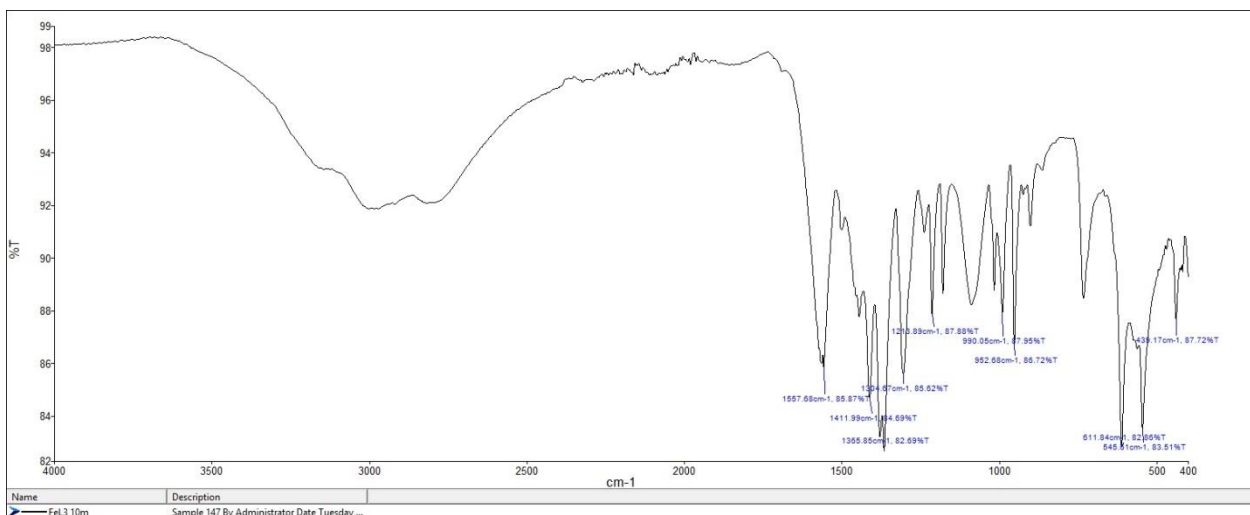
Slika P2. IC spektar **1a** nakon 20 min



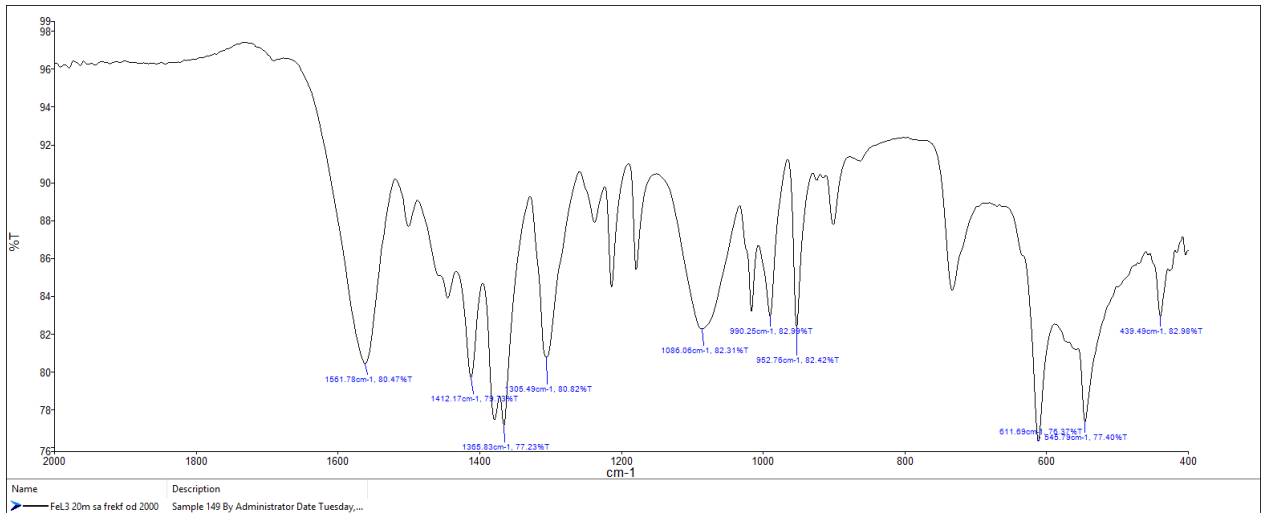
Slika P3. IC spektar **1a** nakon 30 min



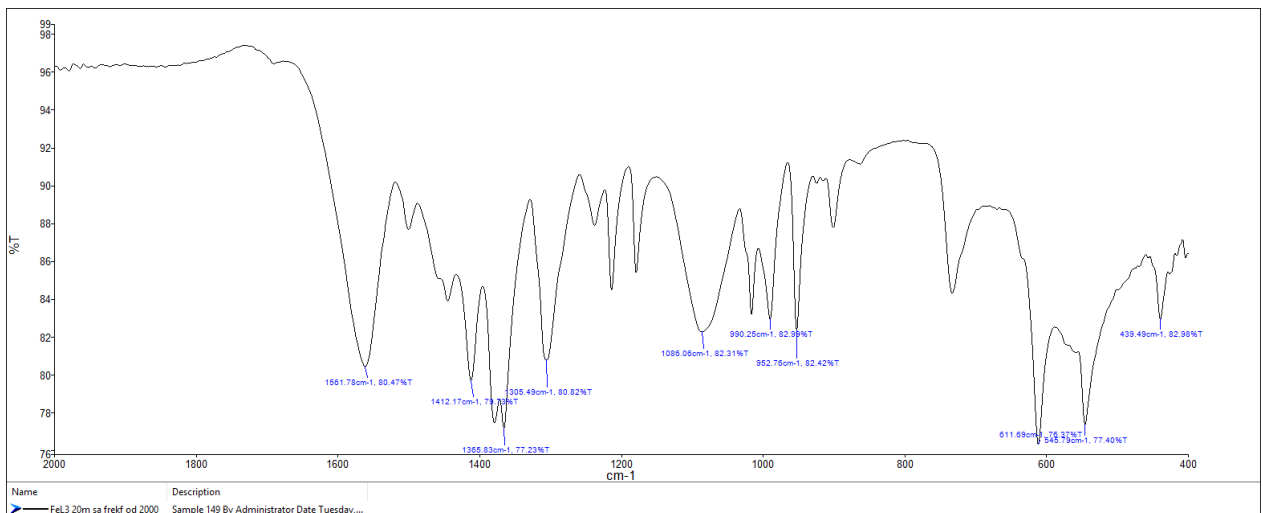
Slika P4. IC spektri (uporedni) **L** i **1a** nakon 30 min reakcije u opsegu 1800 -400 cm<sup>-1</sup>



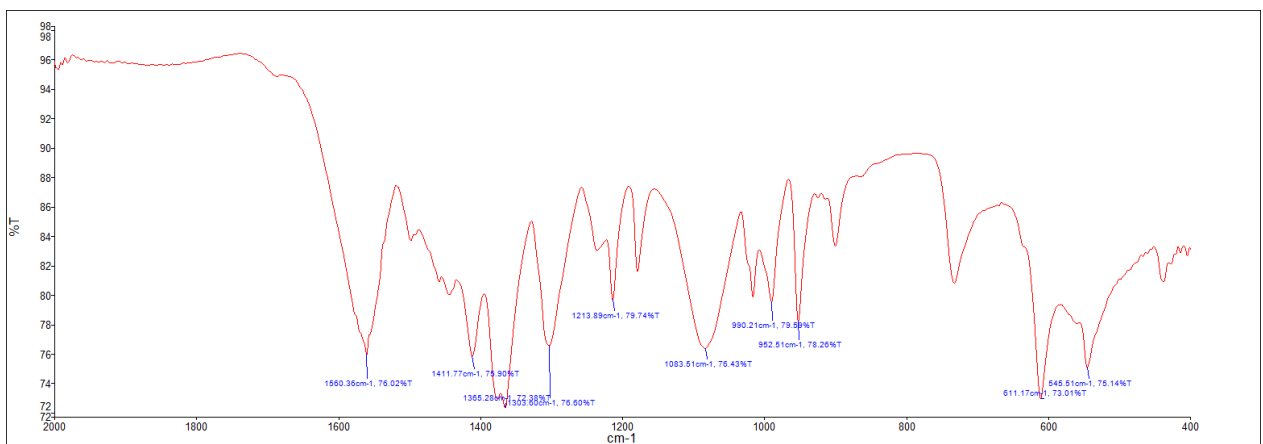
Slika P5. IC spektar **1b** nakon 10 min



**Slika P6.** IC spektar **1b** nakon 20 min (u opsegu od 2000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ )

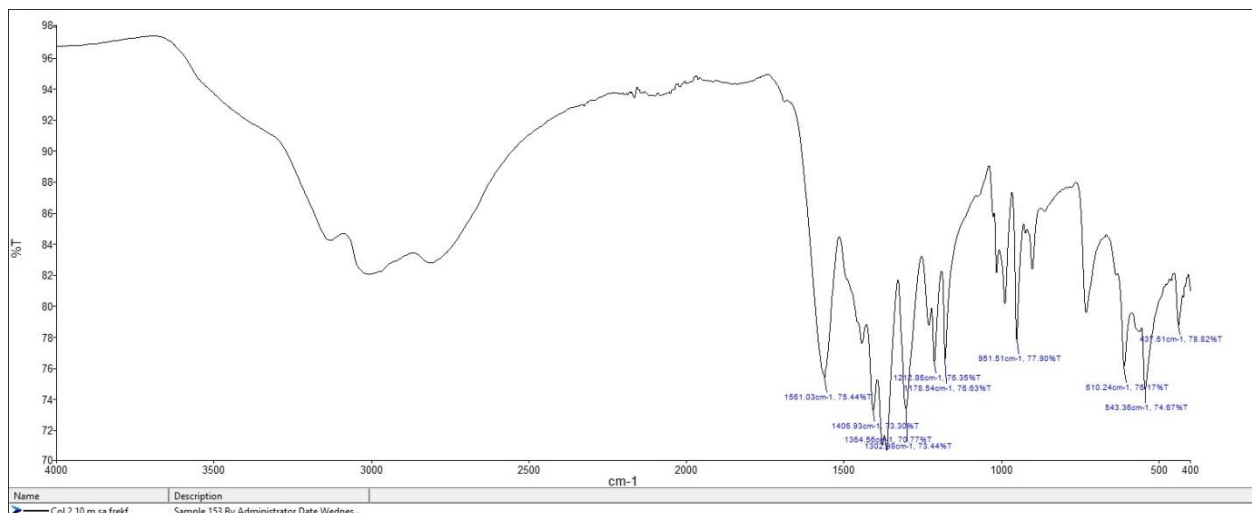


**Slika P7.** IC spektar **1b** nakon 30 min

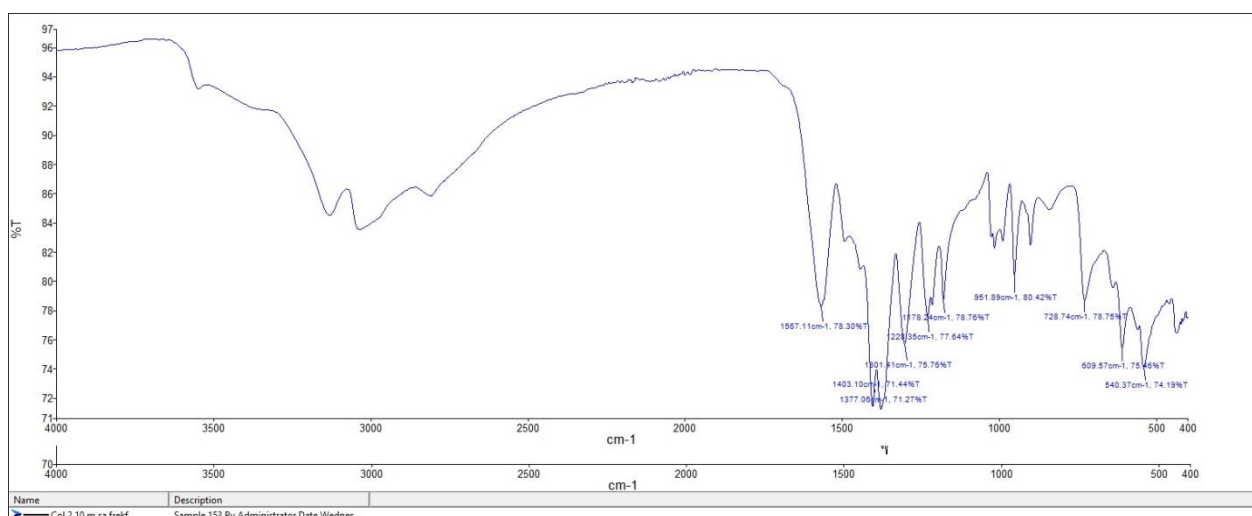


**Slika P8.** IC spektar **1b** nakon 40 min

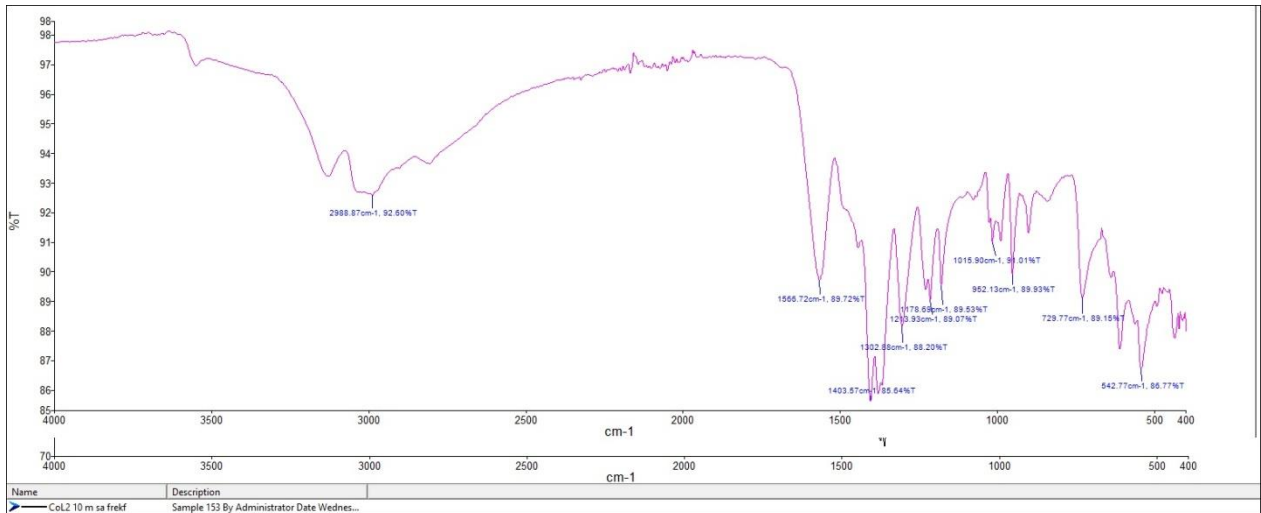
IC spektri proizvoda 3 nakon 10, 30, 40, 50, 60 min reakcije u opsegu 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$



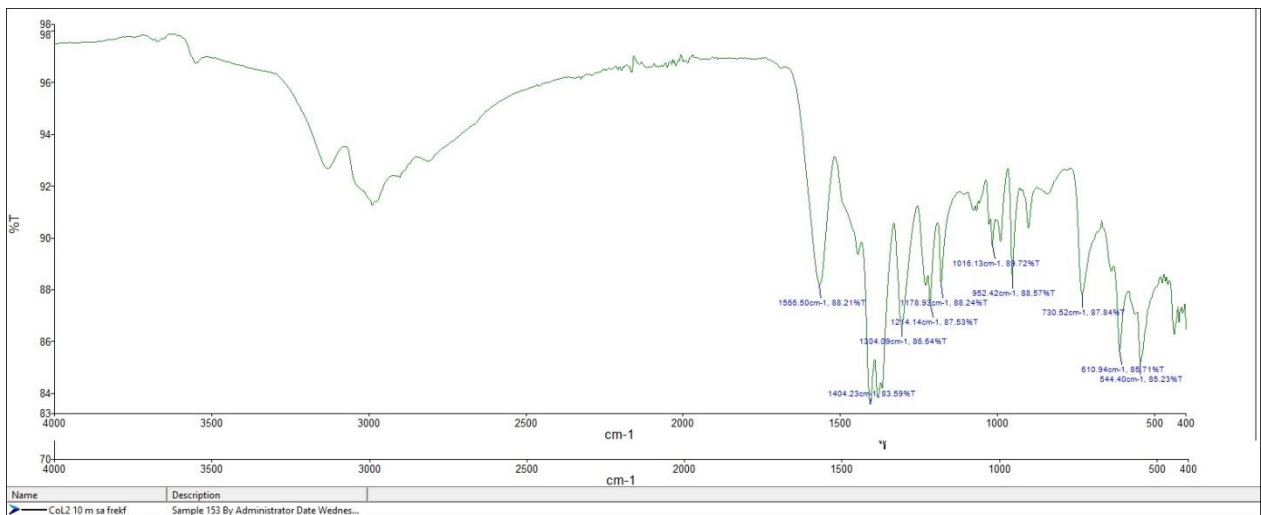
Slika P9. IC spektar 3a nakon 10 min



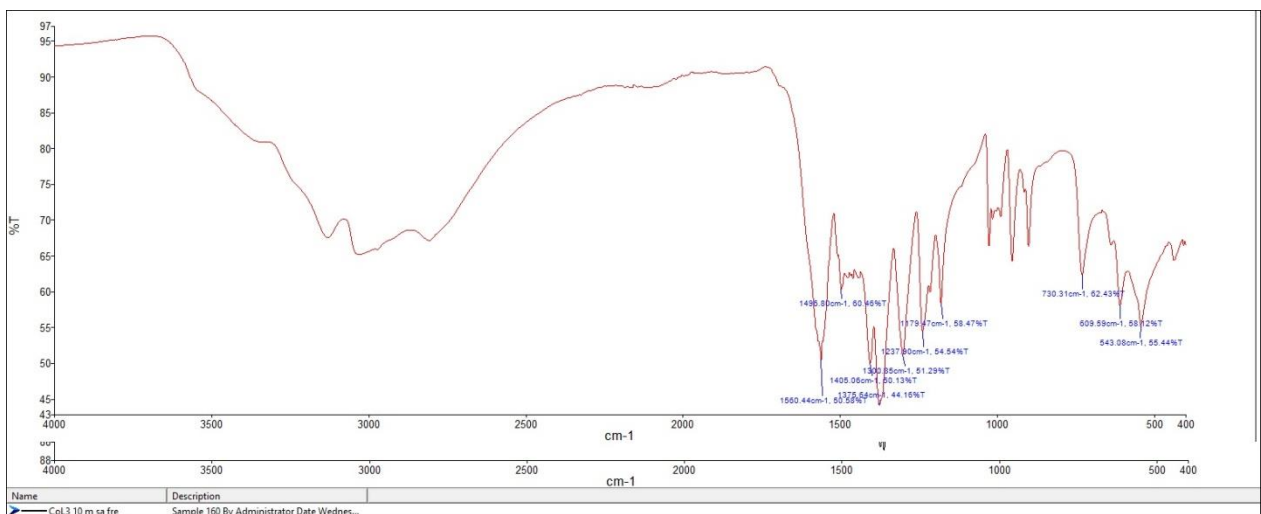
Slika P10. IC spektar 3a nakon 30 min



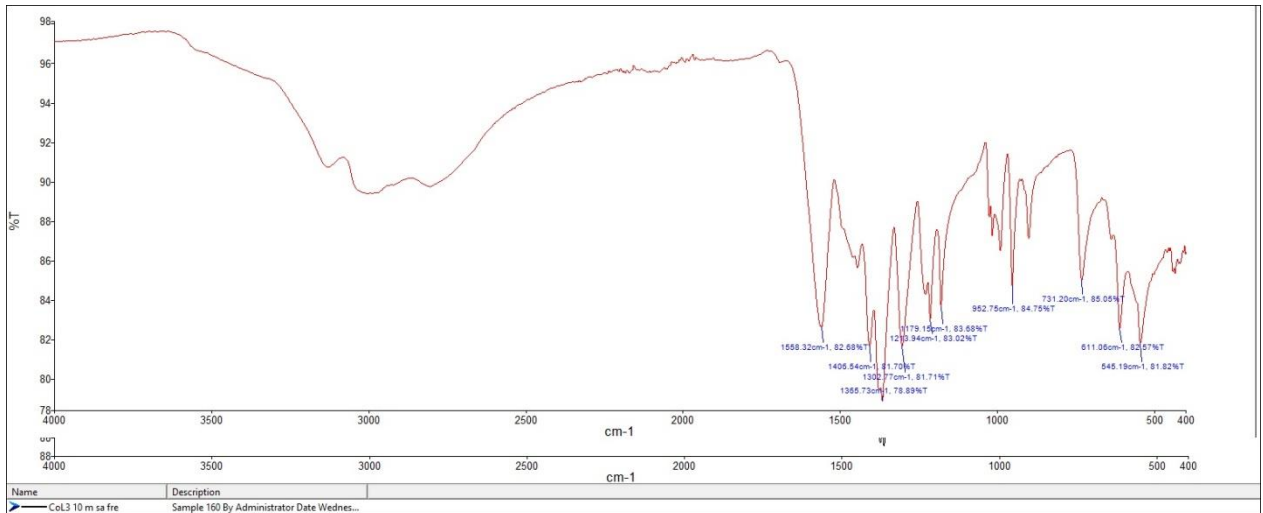
Slika P11. IC spektar 3a nakon 40 min



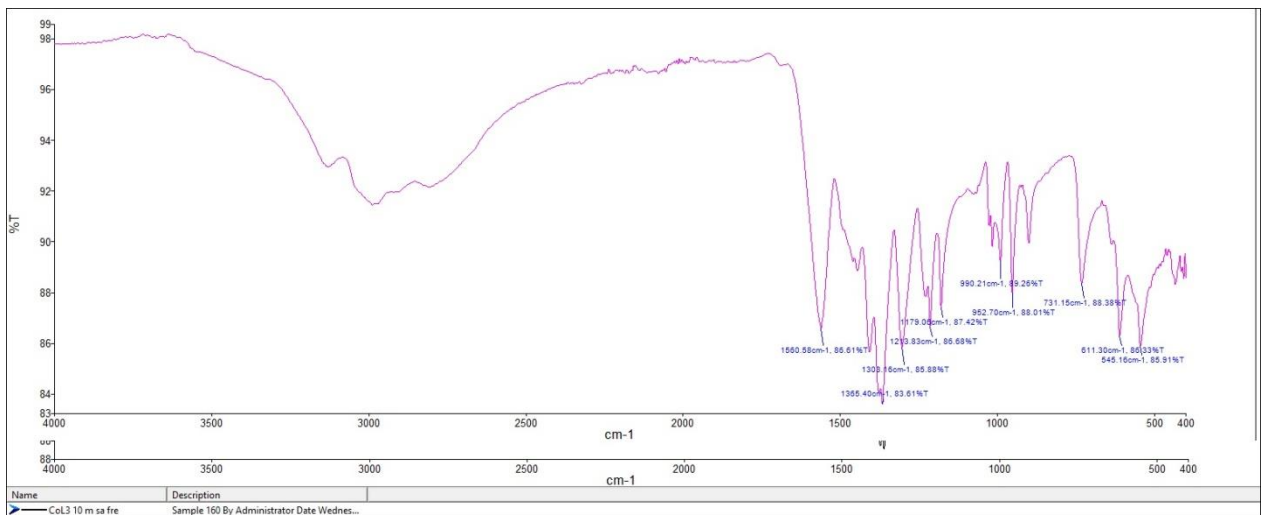
Slika P12. IC spektar 3a nakon 50 min



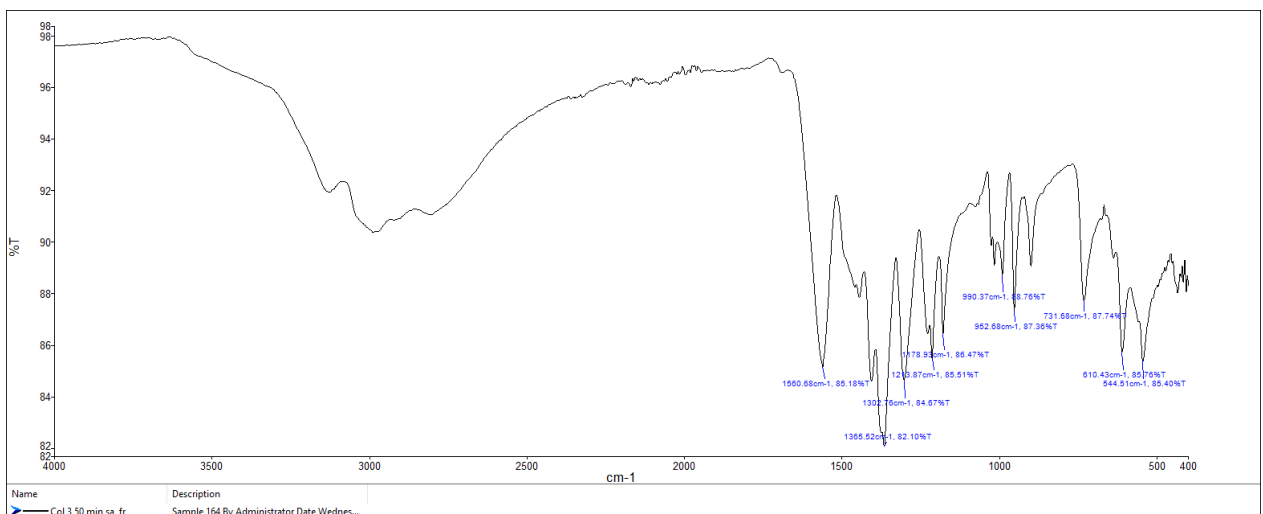
Slika P13. IC spektar 3b nakon 20 min



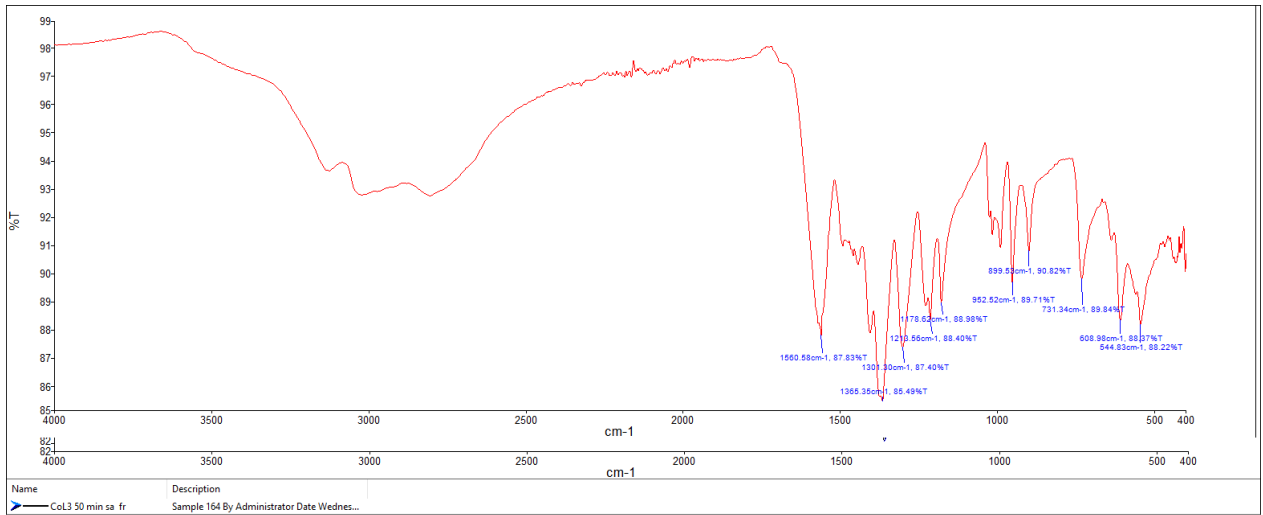
Slika P14. IC spektar 3b nakon 30 min



Slika P15. IC spektar 3b nakon 40 min



Slika P16. IC spektar 3b nakon 50 min



Slika P17.IC spektar**3b** nakon 60 min.