

VIJEĆU METALURŠKO-TEHNOLOŠKOG FAKULTETA

Ovdje

PREDMET: Predlog mentora i Komisije za ocjenu master rada

Shodno dopisu broj 2202 od 24.12.2021. godine, a nakon dobijanja pozitivnog mišljenja Odbora za monitoring master studija UCG i izvršenih konsultacija sa kandidatom, Komisija za postdiplomske studije MTF-a dostavlja Vijeću Metalurško-tehnološkog fakulteta predlog mentora i Komisije za ocjenu master rada pod nazivom: "*Ispitivanje mahanohemijske reakcije Fe(II)- i Co(II)-soli sa iminodiacetato-ditiokarbamatom, (NH₄)₃ idadtc*", kandidatkinje Čukić Danijele, Spec. Sci. Hemijske tehnologije:

1. Prof. dr Zorica Leka, redovni profesor MTF-a, mentor
2. Prof. dr Veselinka Grudić, redovni profesor MTF-a, predsjednik
3. Doc. dr Milica Kosović-Perutović, MTF, član

U dogovoru sa kandidatom, Komisija predlaže prof.dr Zoricu Leku za mentora.

Predsjednik Komisije,


Prof. dr Ivana Bošković



Univerzitet Crne Gore
Centar za unapređenje kvaliteta



Univerzitet Crne Gore
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Broj: 01/3-2057

Podgorica, 24.12.2021. god.

Podgorica, 21.12.2021. godine

METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
KOMISIJA ZA POSTDIPLOMSKE STUDIJE
PREDSJEDNIKU KOMISIJE

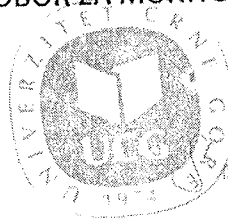
U skladu sa nadležnostima definisanim članom 13 Pravilnika o organizaciji i radu sistema za osiguranje i unapređenje kvaliteta na Univerzitetu Crne Gore, a u vezi sa prijavom teme master rada pod nazivom "Ispitivanje mehanohemijske reakcije Fe(II)- i Co(II)-soli sa iminodiacetato-ditiokarbamatom, $(\text{NH}_4)_3 \text{idatdc}$ " kandidatkinje Danijele Čukić, Odbor za monitoring master studija, na sjednici od 17.12.2021. godine, daje sljedeće

MIŠLJENJE

Prijava teme master rada "Ispitivanje mehanohemijske reakcije Fe(II)- i Co(II)-soli sa iminodiacetato-ditiokarbamatom, $(\text{NH}_4)_3 \text{idatdc}$ " kandidatkinje Danijele Čukić, sadrži sve elemente propisane Formularom za prijavu teme master rada, u skladu sa članom 22 Pravila studiranja na postdiplomskim studijama. Odbor predlaže sprovođenje dalje procedure, uz obavezu Komisije za postdiplomske studije da prati dalji tok izrade master rada i uskladenost sa predloženom prijavom teme.

Napomena: Odbor sugeriše da se u tekstu budućeg master rada povede računa o pravilnom navođenju literature, kako bi se ujednačio stil citiranja (da li se uz prezime autora navodi puno ime ili samo inicijali, da li se godina publikovanja navodi u zagradi ili ne, da li se naslov publikacije navodi sa znacima navoda i izvoda ili bez njih i sl.)

ZA ODBOR ZA MONITORING MASTER STUDIJA



prof. dr Sanja Peković

Sanja Peković

Crna Gora
UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Broj. 1878
Podgorica, 16. 11. 2021. god.

UNIVERZITET CRNE GORE

ODBORU ZA MONITORING MASTER STUDIJA

PREDMET: Saglasnost

Shodno članu 24. Pravila studiranja na postdiplomskim studijama Univerziteta Crne Gore, Komisija za postdiplomske studije MTF-a je razmotrila dostavljenu dokumentaciju za prijavu teme master rada kandidatkinje Čukić Danijele, Spec. Sci. Hemijske tehnologije i saglasna je da je dostavljena dokumentacija u skladu sa Pravilima studiranja na postdiplomskim studijama Univerziteta Crne Gore, kao i da navedena tema ispunjava uslove za izradu master rada.

Predsjednik Komisije



Prof. dr Ivana Bošković

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Crna Gora
UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Broj 1979
Podgorica, 16-11 21 god.

PREDMET: Saglasnost

Shodno Vašem dopisu broj 1974/1 od 15.11.2021. godine, Komisija za postdiplomske studije MTF-a dostavlja Izvještaj za davanje saglasnosti na podnesenu prijavu teme za izradu master rada kandidatkinje Čukić Danijele, Spec. Sci. Hemijske tehnologije.

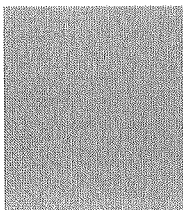
Prema članu 24. Pravila studiranja na postdiplomskim studijama Univerziteta Crne Gore, Komisija za postdiplomske studije MTF-a je razmotrila dostavljenu dokumentaciju za prijavu teme master rada kandidatkinje Čukić Danijele, Spec. Sci. Hemijske tehnologije i saglasna je da je dostavljena dokumentacija u skladu sa Pravilima studiranja na postdiplomskim studijama Univerziteta Crne Gore, kao i da navedena tema ispunjava uslove za izradu master rada.

Komisija u sastavu:

1. Prof. dr Ivana Bošković, predsjednik
2. Prof. dr Kemal Delijić, član
3. Prof. dr Zorica Leka, član

PRIJAVA TEME MASTER RADA (popunjavanje magistrand u saradnji sa mentorom)		Broj: <u>1974/1</u> Podgorica, <u>29. 11</u> 20 <u>21</u> god.	Studijska godina 2021/22
OPŠTI PODACI MAGISTRANDA			
Ime i prezime:	Danijela Čukić		
Fakultet:	Metalurško-tehnološki		
Studijski program:	Hemijska tehnologija		
Godina upisa master studija:	2020		

LIČNE INFORMACIJE



Danijela Čuklć

[Sva su polja u CV-u izborna. Izbrišite sva prazna polja.]

-  Unesite naziv ulice, broj, grad, poštanski broj, državu.
Fruškogorska, broj 4, Podgorica, 81110, Crna Gora
-  Unesite telefonski broj  Unesite broj mobilnog telefona
067 420 551
-  Unesite e-mail adresu
danijelacukic0302@gmail.com
-  Unesite ličnu internet stranicu
-  Unesite vrstu usluge za slanje istovremenih poruka

Pol ž | Datum rođenja 03.02.1997 | Državljanstvo Crnogorsko
m/ž dd/mm/gggg Unesite državljanstvo/a

Unesite radno mjesto na koje se prijavljujete / zvanje / željeno radno mjesto / studijski program na koji se prijavljujete / lični profil

RADNO MJESTO NA KOJE SE
PRIJAVLJUJETE
ZVANJE
ŽELJENO RADNO MJESTO
STUDIJSKI PROGRAM NA KOJI
SE PRIJAVLJUJETE
LIČNI PROFIL

RADNO ISKUSTVO

Upišite datume (od - do)

[Započnite s najnovijim.]

Upišite naziv radnog mjesta na kojem radite

Unesite naziv poslodavca i mjesto (ako je važno, navedite adresu i internet stranicu)

d.o.o Hemomont, Podgorica

▪ Unesite glavne aktivnosti i dužnosti

PRIPRAVNIK (15.1.2021-15.10.2021)

Djelatnost ili sektor Unesite tip djelatnosti ili sektor

Sektor kontrole kvaliteta

OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

Upišite datume (od - do)

[Svaki obrazovni program upišite posebno. Započnite s najnovijim.]

Upišite dodijeljene kvalifikacije

Specijalista hemijske tehnologije

Unesite naziv i mjesto ustanove za obrazovanje ili osposobljavanje (ako je važno, navedite državu)

Metalurško-tehnoški fakultet

▪ Unesite glavne predmeta koje ste odslušali ili stečene vještine

Zamijenite nivoom
CKO-a ako je
primjenjivo

LIČNE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE

[Izbrišite sva prazna polja.]

Maternji jezik

Navedite maternji jezik/jezike

Crnogorski

Ostali jezici

	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PISANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna interakcija	Govorna produkcija	
Zamijenite jezikom	Unesite nivo Engleski A1	Unesite nivo A2	Unesite nivo A2	Unesite nivo A2	Unesite nivo A2
Zamijenite jezikom	Unesite nivo Ruski A2	Unesite nivo A	Unesite nivo A2	Unesite nivo A	Unesite nivo A2

Zamijenite nazivom izdate potvrde i nivo ako je primjenjivo.

Zamijenite nazivom izdate potvrde i nivo ako je primjenjivo.

Nivoi: A1/2: Elementarna upotreba jezika - B1/B2: Samostalna upotreba jezika- C1/C2 Kompetentna upotreba jezika

Komunikacione vještine

Upišite svoje komunikacione vještine. Navedite u kojem su kontekstu stečene.

Komunikativna

Organizacione / rukovodeće vještine

Upišite svoje organizacione / rukovodeće vještine. Navedite u kojem su kontekstu stečene.

Spremna za saradnju u timu i izlaganje svojih ideja.

Poslovne vještine

Upišite ostale poslovne vještine koje nijesu drugdje navedene. Navedite u kojem su kontekstu stečene.

Digitalna kompetencija

SAMOPROCJENA				
Obrada informacija	Komunikacija	Stvaranje sadržaja	Sigurnost	Rješavanje problema
Unesite nivo Samostalna	Unesite nivo Samostalna	Unesite nivo Samostalna	Unesite nivo Samostalna	Unesite nivo Samostalna

Nivoi: Elementarna upotreba - Samostalna upotreba - Kompetentna upotreba

Zamijenite nazivom potvrde o informatičkoj kompetenciji.

Upišite ostale računarske vještine. Navedite u kojemu su kontekstu stečene. Primjer:

- dobro upravljanje kancelarijskim protokolom (procesorom teksta, tablica, prezentacija)
- dobro upravljanje software-ima uređivanja fotografija stečeno amaterskim bavljenjem fotografijom

Dobro upravljanje Microsoftovim programima.

Dobro snalaženje u Excelu, Wordu i Powerpointu

Ostale vještine i kompetencije

Upišite ostale važne vještine i kompetencije koje nijesu prethodno navedene. Navedite u kojem su kontekstu stečene.

Vozačka dozvola Upišite kategoriju/e vozačke dozvole.

B

DODATNE INFORMACIJE

Izbrišite nepotrebna polja u lijevom uglu.

Izdanja

Prezentacije

Projekti

Konferencije

Seminari

Priznanja i nagrade

Članstva

Preporuke

Citati

Časovi

Certifikati

PRILOZI

Unesite dokumenta priložena Vašem CV-u. Primjeri:

- prepiske svjedočanstva / diploma / kvalifikacija
- potvrde o zaposlenju ili radnom mjestu
- izdanja ili istraživanja

Naslov rada <i>Tema mora biti aktuelna, nova, naslov treba precizno da odražava cilj i predmet istraživanja.</i>	Ispitivanje mehanohemijske reakcije Fe(II)- i Co(II)-soli sa iminodiacetato-ditiokarbamatom, (NH ₄) ₃ idatc
I UVOD	
U uvodnom dijelu dati obrazloženje naziva rada (≤ 1200 karaktera) <i>Argumentovanim naučnim stilom obrazložiti aktuelnost i primjerenost predložene teme.</i>	Mehanochemijske sinteze pripadaju "zelenoj hemiji", jer se izvode bez rastvarača, čime se stvara manje otpada pa su samim tim ekonomičnije i ekološki prihvatljivije [1]. Ditiokarbamati (dtc) 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 [2]. Sa navedenim ditiokarbamatom, (NH ₄) ₃ idatc, sintetisani su mnogi kompleksi iz rastvora kao npr. sa Cu(II), Ni(II), Pd(II) Co(II), Co(III), Mo(VI), Pt(II), Pd(II), Zn(II), Au(III) [3-5]. Kompleksi Fe(II) sa navedenim ligandom nije sintetisan. Dobijanje Fe(II)-idatc kompleksa iz vode je teško zbog brze oksidacije Fe(II) u Fe(III) u prisustvu kiseonika. Zbog toga mehanohemijska sinteza može da predstavlja rešenje za dobijanje Fe(II)-idatc kompleksa. Kompleks Co(II) je dobijen iz rastvora kao dimer. U okviru ovog rada će se raditi mehanohemijska sinteza Fe(II) i Co(II) sa (NH ₄) ₃ idatc, a dobijeni proizvodi okarakterisati spektrohemijski i uporediti sa proizvodima dobijenim iz rastvora.
Predmet istraživanja (≤ 1200 karaktera) <i>Koncizno obrazložiti predmet istraživanja.</i>	Sinteza kompleksa Fe(III) iz rastvora je vrlo razvijena [6,7]. Dobijanje Fe(II) kompleksa zahtjeva inertnu atmosferu zbog čega je mehanohemijska sinteza mogući put za izbjegavanje oksidacije Fe(II) u Fe(III) i dobijanje kompleksa Fe(II). Mehanochemijska sinteza se pokazala kao pouzdan pristup sintezi metal(II)- kompleksa sa aktivnim farmaceutskim sastojcima (active pharmaceutical ingredient -API) [8]. (NH ₄) ₃ idatc je polidentatni ligand koji se pokazao kao dobar helatni agens za ranije sinteze sa određenim jonima prelaznih metala. Tako je konvencionalnom sintezom iz rastvora dobijen kompleks Co(II) kao dimer. Postavili smo pitanje da li bi isti proizvod tj. dimer Co(II) nastao i mehanohemijskom sintezom. Predmet ovog rada će biti ispitivanje reakcije Fe(II), Co(II) sa iminodiacetatoditiokarbamatom, (NH ₄) ₃ idatc, metodom ručnog mljevenja u avanu sa tučkom gdje bi se pratile reakcije na svakih 10 minuta (po potrebi na 5 minuta) i nastali proizvodi okarakterisali IR spektroskopijom. Nastali proizvodi (dobijeni suvim putem tj. mehanohemijski) bi se uporedili sa onim dobijenim iz rastvora. U slučaju potrebe radila bi se i mehanohemijska reakcija potpomognuta sa tečnošću (LAG metod).

Motiv i cilj istraživanja

(≤ 4000 karaktera)

Jasno i nedvosmisleno definisati razloge, svrhu i glavne ciljeve u procesu istraživanja.

Ditiokarbamati su raznoliki (zbog različitih supstituenata na atomu azota) monoanjonski 1,1, -ditioligandi koji formiraju stabilne komplekse sa mnogim prelaznim metalima što ih je dovelo u fokus bioneorganske hemije [9]. Njihov kapacitet da stabilizuju neobična oksidaciona stanja je omogućio izolaciju kompleksa kao npr. Cu(III), Fe(IV), Ni(IV) Mn(IV)[10]. Na drugoj strani Fe(II) i Co(II) ditiokarbamato kompleksi su izuzetno rijetki zbog nestabilnosti na vazduhu i obično se spontano oksiduju u Fe(III) i Co(III) komplekse.

Kompleksi koji sadrže NOS ligande (uključujući i dte) imaju izražene antibakterijske i antivirusne osobine. Fungicidi koji sadrže ditiokarbamato grupu kao aktivnu komponentu se široko koriste u borbi protiv određenih fitopatogenih gljivica koje uništavaju gajene biljke (kao npr vinovu lozu, masline, krompir...). Pored interesa za ditiokarbamatima u poljoprivredi (kao fungicida) oni se koriste i u hemijskoj industriji (kao akceleratori vulkanizacije, dodaci mazivima) i u farmakologiji. Antibakterijska i antifungalna svojstva ditiokarbamata su vezana za njihovu specifičnu koordinaciju sa metalnim jonima, delokalizacijom π -elektrona CSS grupe koja povećava lipofilni karakter metalnog jona omogućavajući tako njegovo prodiranje u ćeliju kroz lipidnu membranu.

Zanimljiva redoks hemija ditiokarbamato-kompleksa ima značajne biološke implikacije. Ditiokarbamato kompleksi Fe²⁺ se koriste kao zamke za NO pri procjeni proizvodnje NO u biološkim sistemima. Ovi kompleksi prolaze kroz složenu redoks hemiju i njeno poznavanje je od velike važnosti za uspostavljanje validnosti ove metode za kvantitativno mjerenje NO u biološkim ćelijama i tkivima [6].

Poznati su razni kompleksi Fe i Co od jednostavnih do vrlo kompleksnih. Zbog raznolike hemije kompleksa gvožđa i kobalta, mehanohemijska sinteza njihovih kompleksa predstavlja veliki izazov. Primjena mehanohemije u sintezi kompleksa gvožđa se posebno vidi u sintezi kompleksa za koje su potrebni inertni uslovi kao što su reakcije sa Fe(II), Cu(I), Co(II). Osim toga, Fe(II) i Co(II) jon zbog velike hemijske reaktivnosti može da daje veće iskorištenje u mehanohemijskim reakcijama. Tako je poznato da Fe(II) reaguje sa fenatrolinom unutar dva minuta ručnog mljevenja.

Sinteza kompleksa Fe sa idadtc 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 moguć način dobijanja Fe(II) kompleksa.

Co(II) takođe lako oksiduje u Co(III) zbog čega je poznat izuzetno veliki broj kompleksa Co(III). Reakcijom iz rastvora Co(II) sa iminodiacetatoditiokarbamatom kao ligandom nastaje dimerni kompleks NH₄[CoI₂(H₂dadtc)₂], gdje je sparivanjem nesparenih elektrona Co(II) došlo do dimerizacije i sprečavanja oksidacije Co(II) [4]. Mehanohemijska sinteza bi i ovde mogla da otvori mogućnost dobijanja monomernog kompleksa Co(II) sa idadtc kao ligandom.

Osnovni cilj ovog rada je "one-pot" mehanohemijskom sintezom dobiti komplekse Fe(II) i Co(II) sa iminodiacetatoditiokarbamatom tj. dobiti komplekse Fe i Co sa ditiokarbamato-ligandom bez izolacije međuproduka, u jednoj reakcionoj posudi.

Specifični ciljevi rada su:

- Odrediti optimalni sintetski put za što veće iskorištenje i dobijanje ciljanog proizvoda. Odrediti uslove (temperaturu, odnos liganda i metala, vrijeme miješanja kao i potrebu asistencije sa malom količinom rastvarača) za dobijanje kompleksa

- Uporediti mehanohemijsku sintezu sa sintezom iz rastvora i ustanoviti postoji li razlika u dobijenim proizvodima.

- Fizičko-hemijskim (elektrohemijski i spektrohemijskim metodama) okarakterisati nastala jedinjenja. Odrediti oksidaciono stanje Fe i Co u nastalim kompleksima. Na osnovu IR spektara odrediti pomjeranje traka karakterističnih za ligand i način koordinacije liganda na metal.

II PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA IZ NAVEDENE OBLASTI

Pregled dosadašnjih istraživanja

(pozvati se na najmanje 10 primarnih referenci na kojima se istraživanje bazira, od toga minimum 5 iz posljednjih 10 godina ≤ 6000 karaktera)

Pregled dosadašnjih istraživanja je narativan. Prikazati stanje u oblasti nauke u vezi sa predmetom istraživanja.

Mehanohemijisku reakciju IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) definiše kao " hemijsku reakciju koja je izazvana direktnom apsorpcijom mehaničke energije" [11]. 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 različitih veličina. 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. Danas je mehanohemija prisutna, u eksperimentalnoj fazi industrijske primjene, u sintezi oksida, legura i raznih soli.

Mehanohemijском синтезом могу настати два производа различите rastvorljivosti u određenom rastvaraču pomoću koga se mogu lako i odvojiti. Na primjer redukcija srebro-hlorida sa natrijumom ili bakrom pri čemu nastaju natrijum-hlorid ili bakar-hlorid kao sporedan proizvod koji se mogu odvojiti amonijum-hidroksidom. Titanijum-dioksid, čije nanočestice se koriste kao provodnici, fotokatalizatori, za čišćenje odjeće kao i za sprečavanje opekotina od sunčanja, dobijen je mehanohemijski [12]. Velika primjena mehanohemijskih sinteza je u farmaciji i farmakološkim istraživanjima jer reakcijom supstanci u čvrstom stanju značajno se olakšava proizvodnja lijekova. Kokristalizacija u mehanohemiji je izuzetno povoljna jer dobijamo aktivne supstance drugačije kristalne strukture ali ne i molekulske što dovodi do promjene rastvorljivosti, termičke stabilnosti, kompresibilnosti i proizvoda rastvorljivosti. Važno je pomenuti i primjenu mehanohemijske sinteze u proizvodnji farmakoloških soli kao što je antibiotik 4-aminosalicilna kiselina [13].

Mehanohemijском синтезом металних комплекса може се добити неколико rezultata jer sami metalni kompleksi mogu pokazati polimorfiju. Poznat je slučaj polimorfije vanadila kao jedan od rezultata mljevenja. Naime, vanadil kao čvrsta supstanca postoji u dva polimorfna oblika, zeleni (monomerni) i narandžasti (polimerni). Narandžasti polimorf mljevenjem prelazi u zeleni zbog pucanja polimernih veza. Graham A. Browner i saradnici su pokazali korisnost mehanohemijskog pristupa u proučavanju proizvoda reakcija korištenih za dobijanje metalnih koordinacionih jedinjenja [14]. U ovom radu je korišten sistem metal/ligand uz pretpostavku da je ova metoda mnogo šire primjenljiva tj. i za mnogobrojne druge reakcione sisteme. Takođe, pokazana je mogućnost dobijanja kompleksa do kojih je teško doći konvencionalnom sintezom zbog njihove disocijativne nestabilnosti u prisustvu rastvarača. Ovde je na primjeru AgI uočeno značajno povećanje prinosa kao i brzine reakcije kada se koristi LAG – metoda (mljevenje asistirano sa malom količinom rastvarača). Značaj mehanohemijske sinteze je i u tome što se eliminiše potreba za inertnom atmosferom i potrebnom aparaturom. Sinteza Cu-SCN-py (py-piridin) je gotovo nemoguća u sobnim uslovima zbog oksidacije bakra(I) u bakar(II), međutim, mljevenjem u mlinu uz stehiometrijski odnos piridina dobije se vrlo veliko iskorištenje [15]. Slično se može očekivati i sa jedinjenjima Fe(II). Kurawa i saradnici su pokazali značaj mehanohemijske sinteze kao alternativne metode za dobijanje kompleksa Cu(II), Co(II) sa amoksicilinom i aspirinom [16,17]. Ranu i koautori su otkrili sintezu aril ditiokarbamata bez prisustva rastvarača pomoću trokomponentne reakcije arildiazonijum fluorobrata, ugljen-disulfida i amina. Reakcija je opisana sa dva koraka; prvo, miješnje startnog amina i ugljen-disulfida na 0-5° C nakon čega je vršeno brzo miješanje (oko 2 min) u planetarnom kugličnom mlinu uz dodatak aluminijum-hidroksida; potom je dodata odgovarajuća diazonijumova so i nastavljeno miješanje 10-15 min. [18].

II PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA IZ NAVEDENE OBLASTI

Pregled dosadašnjih istraživanja (nastavak)

Leon i Garcia su sistematski prikazali kompleksne soli dobijene mehanohemijski, ne samo prelaznih metala nego i s-elemenata. U tom radu su predstavljeni i feroceni, koji se mehanohemijski dobijaju u znatno većem prinosu nego iz rastvora; Neki od ferocena, koji sadrže karboksilnu grupu, su kasnije korišteni kao prekursori za uspješno dobijanje kokristala. Navedena transformacija može da bude proširena i na druge ligande kao piperazin i sl.[19]

III HIPOTEZA/ISTRAŽIVAČKO PITANJE

Hipoteza/e istraživanja i/ili istraživačko/a pitanje/a sa obrazloženjem

(≤ 2400 karaktera)

Jasno definisati hipotezu/e i/ili istraživačka pitanja. Hipoteza treba da sadrži ključne riječi iz naslova, odnosno predmeta istraživanja.

Osnovna hipoteza u ovom radu je da se dokaže mogućnost dobijanja kompleksa Fe(II) i Co(II) sa iminodiacetato-ditiokarbamatom bez korišćenja inertne atmosfere u konvencionalnoj metodi.

Pretpostavka je da se može u određenim sintetskim uslovima (temperatura, vrijeme miješanja, količinski odnos metala i liganda, miješanje asistirano sa malom količinom tečnosti – LAG metoda) dobiti Fe (II)-idatdc i Co(II)-idatdc kompleksi, u visokom iskorištenju uz lako odstranjivanje nusproizvoda. Poznato nam je od ranije da kompleksi nekih prelaznih metala (Co(III), Ni(II), Pt(II), Pd(II), Cu(II)) sa korištenim idatdc-ligandom su pokazali slabu rastvorljivost u vodi za razliku od nusproizvoda (NH₄Cl) koji se odlično rastvara u vodi.

Tok istraživanja podrazumjeva nekoliko etapa. Prvo, praćenjem reakcije sa različitim odnosom metal:ligand, (1:2 i 1:3) preko promjene boje a potom snimanjem IR spektra periodično (na 10 min)

pratiće se pomjeranje pikova: – COO-, C---N- i

C---S- karakterističnih za ditiokarbamatna jedinjenja, i uporediti sa njihovim položajem u ligandu ((NH₄)₃idatdc). Na osnovu izgleda i položaja navedenih pikova pretpostaviti preko kojih atoma je izvršena koordinacija, kao i da li se ligand vezao bidentatno ili monodentatno.

-U drugoj fazi će se raditi konvencionalna sinteza (iz rastvora) sa istim, navedenim, odnosom metal:ligand i snimiti IR spektri dobijenih proizvoda. Spektri proizvoda, dobijenih mehanohemijski i konvencionalno, će se uporediti i utvrditi da li se radi o istim koordinacijama ditiokarbamata na navedene metalne jone.

- u trećoj fazi će se elektrohemijskim ispitivanjem utvrditi da li se radi o Fe (II) ili Fe(III) odnosno Co(II) ili Co(III) kompleksu.

-U četvrtoj fazi će se odrediti % sadržaj metala (po mogućnosti i C,H, N,S). Na osnovu dobijenih rezultata će se pretpostaviti sastav i struktura dobijenih ditiokarbamato-kompleksa.

Poređenjem osobina: boje, IR spektara, temperature topljenja proizvoda dobijenih sa različitim odnosom metal: ligand (1:2 i 1:3) zaključuje se da li se dobija isti proizvod bez obzida na odnos metal:ligand, a poređenjem sa kompleksima dobijenim iz rastvora saznaće se da li se mehanohemijskim putem dobija novi, drugačiji, proizvod od onog nastalog iz rastvora.

IV METODE

Naučne metode koje će biti primijenjene u istraživanju

(≤ 3000 karaktera)

Detaljno navesti i obrazložiti koje će se metode koristiti kako bi se testirale hipoteza/e i/ili istraživačka pitanja.

S obzirom da se Fe(II) i Co(II) u prisustvu vlage i vazduha oksiduje u Fe(III) odnosno Co(III) mehanohemijska sinteza predstavlja mogući put za izbjegavanje oksidacije i dobijanje kompleksa Fe (II), odnosno Co(II).

U ovom radu je planirano dobijanje kompleksa Fe(II) i Co(II) sa iminodiacetato-ditiokarbamaom kao ligandom, i to na sledeći način:

-Odrediti uslove (temperaturu, odnos liganda i metala, vrijeme miješanja, potrebu asistencije tečnosti) za dobijanje kompleksa Fe (II) i Co(II) sa iminodiacetato-ditiokarbamatom ((NH₄)₃idadt c) kao ligandom. Za miješanje će se koristiti avan sa tučkom .

- Fizičko-hemijskim metodama (elektrohemijski – cikličnom voltametrijom (CV) i spektrohemijskim metodama – infracrvenom spektroskopijom (IR) kao i atomskom apsorpcionom spektroskopijom (AAS)) okarakterisati nastala jedinjenja.

- Cikličnom voltametrijom (CV) odrediti oksidaciono stanje Fe i Co u nastalim jedinjenjima.

-Na osnovu IR spektara nastalih kompleksa, odrediti oblik i položaj traka, a time i pomjeranje traka karakterističnih za ligand (NH₄)₃idadt c . Inače, IR spektroskopija je idalna metoda za praćenje mehanohemijskih reakcija praćenjem promjene položaja i intenziteta karakterističnih traka za reaktante ili nastale proizvode.

-Atomskom apsorpcionom spektroskopijom odrediti procent metala u kompleksima

V OČEKIVANI REZULTATI ISTRAŽIVANJA I NAUČNI DOPRINOS

Očekivani rezultati istraživanja, primjena i naučni doprinos

(≤ 3000 karaktera)

Koncizno navesti važnije očekivane rezultate. Ukazati na eventualnu praktičnu primjenu rezultata istraživanja. Sažeto navesti očekivani doprinos rada u odnosu na postojeća istraživanja.

Ovim magistaarskim radom očekuje se optimizacija sintetskog puta za mehanohemijsko dobijanje novih kompleksa Fe(II) i Co(II) sa iminodiacetato-ditiokarbamatom kao ligandom.

Prelazni metali prvog reda koji imaju tendenciju da mijenjaju boju tokom reakcije mogu biti brzi pokazatelji da li je reakcija uspješna. Tako bi početna kvalitativna analiza (tj. promjena boje) predstavljala prvi rezultat mehanohemijske reakcije. Za ovo istraživanje su izabrane soli Fe(II) i Co (II) koje imaju karakteristične boje (zelenu i rozu, respektivno). Promjena boje i konzistencije uzorka u avanu, tokom eksperimenta, će ukazivati na promjenu okruženja (donorskih atoma, koordinacije, geometrije) oko metalnog jona tj. nastajanje proizvoda.

Dobijeni proizvodi, nakon fizičko-hemijskog ispitivanja (spektroskopskih, elektrohemijskih) će biti definisani u smislu, oksidacionog stanja metalnog jona, načina koordinacije liganda, (po mogućnosti i % sadržajem C,H, N i S).Očekuje se da će to biti nova jedinjenja iz klase ditiokarbamato -kompleksa, obzirom da do sada nije dobijen kompleks Fe (II) sa korištenim ligandom a kompleks Co(II) je dobijen konvencionalnom metodom (iz rastvora) i to u formi dimera.

Dobijeni kompleksi Fe i Co će se uporediti sa onim dobijenim iz rastvora sa istim ligandom i definisati da li se isti proizvod dobija i mehanohemijskim putem ili novi (kao što se očekuje).

Dobijanje novih jedinjenja je značajan rezultat, jer se širi spektar jedinjenja i potencijalno korisnih aktivnih komponenti, obzirom na velikii praktični značaj ditiokarbamato jedinjenja, kao i kompleksa Fe i Co.

Prema našim saznanjima mehanohemijske sinteze se ne rade u Crnoj Gori a obzirom na njihov značaj za životnu sredinu (izbjegavanje rastvarača, smanjenja otpada) i ekonomiju (povećanje prinosa) ovo bi bio važan početni korak za razvoj ove metode u Crnoj Gori i njenu primjenu kod siteze novih jedinjenja.

VI DISKUSIJA I ZAKLJUČAK

Ograničenja i dalji pravci u istraživanju

(≤ 1800 karaktera)

Diskusija o mogućim prijedlozima za buduća istraživanja u ovoj oblasti i njihovoj opravdanosti (putem rezultata istraživanja ili literature). Identifikovati i opisati potencijalna ograničenja istraživanja. Rezultate i doprinose istraživanja je potrebno razmotriti u svjetlu ograničenja – npr. teorijski i konceptualni problemi, problemi metodoloških ograničenja, nemogućnost odgovora na istraživačka pitanja i tome slično.

Mehanohemijom sintezom mogu da se dobiju proizvodi koji su različiti od onih dobijenih konvencionalnom metodom iz rastvora [14].

Planirana istraživanja u ovom master radu će pokazati da je moguće sintetizovati ditiokarbamato komplekse Fe i Co mljevenjem u avanu u odsustvu rastvarača. Uočene promjene boje, pomjeranja traka u IR spektru čvrstog kompleksa prema ligandu potvrđuje da se smješama soli metala i ditiokarbamato helatnog linanda može dodati dovoljna mehanička energija da izazove promjene u koordinacionoj sferi metala. Ove promjene su najvjerovatnije posledica inkorporacije ditiokarbamato liganda u koordinacionu sferu metalnog centra.

Uporednom analizom proizvoda nastalih mehanohemijom reakcijom i konvencionalnom (iz rastvarača) mogu se izvući zaključci o eliminisanju uloge rastvarača tokom hemijske reakcije

Ako rastvarači ne moraju da igraju ulogu u iniciranju reakcije i nastajanju proizvoda, ili da pomognu u ekstrakciji ili prečišćavanju proizvoda, onda metode poput mehaničkog mljevenja uz upotrebu kugličnog mlina mogu postati održivija opcija u laboratoriji. Mehanohemijske reakcije su u slučaju upotrebe kugličnog mlina vremenski povoljnije od hemije rastvora.

Određivanje molekulske i kristalne strukture dobijenih koordinacionih jedinjenja zahtijeva dodatnu analizu. Među različitim tehnikama koje se mogu koristiti za dalje analize su:

- 1) termogravimetrijska analiza, 2) rendgenska strukturna analiza,
- 3) UV-Vis spektroskopija,
- 4) magnetna mjerenja.

Ove dodatne tehnike mogu biti predmet daljeg rada na sintezama ne samo ovih jedinjenja nego i drugih u uslovima mehanohemije čime bi se povećala upotreba ove ekološki prihvatljive metode kao i broj raspoloživih jedinjenja.

VII STRUKTURA RADA

Struktura rada po poglavljima:

Voditi računa da naslovi poglavlja budu jasno formulisani.

Struktura rada će obuhvatiti sledeće cjeline:

- Uvod koji će dati kratak osvrt na mehanohemijske sinteze, predmet i cilj ispitivanja kao i značaj ditiokarbamato- kompleksa i dobijanja novih jedinjenja.

- Teorijski dio koji će obuhvatiti:

- Mehanohemijske sinteze (razvoj ove metode od avana do kugličnog mlina, njen značaj kao čiste i bezbjedne metode za životnu sredinu)
- Koordinaciona jedinjenja Fe i Co (njihova struktura, geometrija)
- Ditiokarbamato kompleksi Fe i Co (koordinacija liganda, geometrija, stabilnost, biološki značaj)
- Iminodiacetatoditiokarbamat, $(\text{NH}_4)_3\text{idatc}$ kao ligand (struktura i donorske sposobnosti)

-Eksperimentalni dio će da sadrži:

- Određivanje eksperimentalnih parametara (temperatura, vrijeme miješanja, potreba za asistencijom rastvarača pri miješanju)
- Sintaza (korištene metalne soli, ligand, molarni odnos metal/ligand)
- Praćenje reakcije (promjena boje, pomjeranje položaja i intenziteta pikova u IR spektrima)

- Rezultati i diskusija će dati prikaz i detaljnu analizu dobijenih rezultata (uticaj vremena miješanja, molarnog odnosa metala i linanda na dobijeni proizvod kao i opisivanje IR spektara nastalih proizvoda)

-Zaključak u kojem će biti sumirani zaključci proistekli iz rezultata master rada. Takođe, biće predloženi dalji pravci istraživanja u ovoj oblasti

-Literatura sa navedenim relevantnim radovima iz oblasti istraživanja ovog magistarskog rada

VIII LITERATURA

Literaturu citirati u APA, MLA, Harvard, Čikago, Vankuver ili nekom drugom stilu, primjenjivijem za određenu oblast nauke, pritom voditi računa da navođenje literature bude dosljedno. Sve navedene reference moraju biti citirane u tekstu prijave.

- [1] Marco Leonardi, Mercedes Villacampa and J.Carlo Menindez; Multicomponent mechanochemical synthesis; Chemical Science (RSC Publishing), Iss.9 (2018) 2042-2064
- [2] Ayodele T. Odularu and Peter A. Ajibade; Dithiocarbamates: Challenges, Control, and Approaches to Excellent Yield, Characterization, and Their Biological Applications; Bioinorganic Chemistry and Applications , 2019, ,8260496, 1-15.
- [3] Z.B.Leka, V.M. Leovac, S.Lukić, T.J. Sabo, S.R.Trifunović and Katalin Meszaros Scecsenyi, Synthesis and physico-chemical characterization of new dithiocarbamate ligand and its complexes with copper (II), nickel(II) and palladium(II); Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 83 (2006) 3, 687 – 691
- [4] Z. Leka, D. Vojšta, M. Kosović, N. Latinović, M. Đaković, A. Višnjevac; Syntheses, structures and antifungal activities of novel Co, Mo and Pt complexes with triammonium N,N-diacetatedithiocarbamate, Polyhedron 80 (2014) 233 – 242 .
- [5] M. P. Kasalović, A.Petrović, J.M. Živković, L. Kuckling, V.V. Jevtić, J. Bogojeski, Z.B. Leka, S.R. Trifunović, N. Đ. Pantelić; Evaluation of DNA/BSA interactions and DFT calculations of gold(III), zinc(II) and palladium(II) complexes with triammonium N – dithiocarboxyiminodiacetate; Journal of Molecular Structure 1229 (2021) 129622
- [6] A. F. Vanin;, X.Liu, A. Samouilov, R. A. Stukan, J.L. Zweier; Redox properties of iron^{II}dithiocarbamates and their nitrosyl derivatives: implications for their use as traps of nitric oxide in biological systems; Biochimica et Biophysica Acta 1474 (2000) 365-377
- [7] Peter A. Ajibade and Athandwe M. Paca; Tris(dithiocarbamate)iron(III) complexes as precursors for iron sulfide nanocrystals and iron sulfide-hydroxyethyl cellulose composites; Journal of Sulfur Chemistry; Vol. 40 Iss 1 (2019) 52-64, : <https://doi.org/10.1080/17415993.2018.1521411>
- [8] Jibril S., Sani S., Kurawa M.A. and Shehu S.M.; Mechanochemical synthesis, characterization and antimicrobial screening of metal (II) complexes derived from amoxicilin, Bayero Journal of Pure and Applied Sciences, 12(1) (2019) 106-111.
- [9] G. Hogarth, " Metal-dithiocarbamate complexes: chemistry and biological activity, " Mini-Reviews in Medicinal Chemistry, vol. 12, no. 12,(2012)1202 – 1215,
- [10] A.M. Bond, R.L. Martin,;Electrochemistry and redox behaviour of transition metal dithiocarbamates, Coord. Chem. Rev. 54 (1984) 23
- [11] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [12] P. Billik, G. Plesch, V Brezova, L. Kuchta, M. Valko, M. Mazur; Anatase TiO₂ nanocrystals prepared by mechanochemical synthesis and their photochemical activity studied by EPR spectroscopy J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1112
- [13] S. Karki, T. Frušić, W. Jones, W.D.S. Motherwell; Screening for Pharmaceutical Cocrystal Hydrates via Neat and Liquid-Assisted Grinding ; Mol. Pharmaceutics 4(2007) 347

- [14] Graham A. Bowmaker, Narongsak Chaichit, Chaveng Pakawatchai, Brian W. Skelton and Allan H. White; Solvent-assisted mechanochemical synthesis of metal complexes; Dalton Trans. (2008) 2926–2928
- [15] A. D. Katsenis, A. Puškarić, V. Štrukil, C. Mottillo, P. A. Julien, K. Užarević, M.–H. Pham, T.–O. Do, S. A. J. Kimber, P. Lazić, O. Magdysyuk, R. E. Dinnebier, I. Halasz, T. Friščić, In situ X-ray diffraction monitoring of a mechanochemical reaction reveals a unique topology metal–organic framework; Nature Comm. 6 (2015) 6662
- [16] Isah. J, Kurawa, M. A ., Mohammed, J ., Stephen I. Audu , Mohammed, J and Bathiya, S. S; Alternative Synthetic Method and Antimicrobial Activity Screening of Co (II) and Cu (II) Complexes of 2-(Acetyloxy) Benzoic Acid (Aspirin); I.J.Innov.Sci.Res. Techn vol5,Iss8 (2020) 1773
- [17] Sani, S. and Siraj, I. T; Mechanochemical synthesis, characterization, thermal analysis and antimicrobial studies of Co(II) Schiff base complex; Nig. Res. J. Chem. Sci. Vol8, Iss 1 (2020) 265
- [18] N. Mukherjee, T. Chatterjee and B. C. Ranu, Reaction under Ball-Milling: Solvent-, Ligand-, and Metal-Free Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Chalcogenides J. Org. Chem., 78 (2013) 11110 —11114
- [19] Felix Leon and Felipe Garcia, Metal Complexes in Mechanochemistry, Comprehensive Coordination Chemistry III (2021) 620-679.

PRIJEDLOG ZA MENTORA:

U skladu sa članom 21 stav 1 i članom 22 stav 1 Pravila studiranja na postdiplomskim studijama,
predlažem prof. dr Zoricu Leka za mentora i podnosim prijavu teme master rada
pod nazivom

Ispitivanje mehanohemijske reakcije Fe(II)- i Co(II)-soli sa iminodiacetato-ditiokarbamatom, (NH₄)₃idadt

Potpis studenta:

Čukić Danijela
Danijela Čukić, 2/2020

SAGLASNOST MENTORA ZA PRIHVATANJE MENTORSTVA I PRIJAVE TEME MASTER RADA:

Potpis mentora:

3. Heller
Prof. dr Zorica Leka

Potpis komentora:

Prof. dr / Doc. dr, ime i prezime (dopunite)