

VIJEĆU METALURŠKO-TEHNOLOŠKOG FAKULTETA

Ovdje

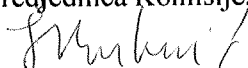
Crna Gora
UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
Podgorica, 07.07.2022. god.

PREDMET: Predlog mentora i Komisije za ocjenu master rada

Shodno dopisu broj 549/1 od 23.03.2022. godine, a nakon dobijanja pozitivnog mišljenja Odbora za monitoring master studija UCG i izvršenih konsultacija sa kandidatom, Komisija za postdiplomske/master studije MTF-a dostavlja Vijeću Metalurško-tehnološkog fakulteta predlog mentora i Komisije za ocjenu master rada pod nazivom: "*Sinteza ditiokarbamato derivata homopiperazina, spektralna karakterizacija i koordinacija sa prelaznim metalima*", kandidatkinje Valentine Medojević, Spec. Sci. Hem. Tehnologije:

1. Prof. dr Zorica Leka, redovni profesor MTF-a, predsjednik
2. Prof. dr Miljan Bigović, vanredni profesor PMF-a, član
3. Doc. dr Milica Kosović-Perutović, MTF, mentor

U dogovoru sa kandidatom, Komisija predlaže Doc. dr Milicu Kosović-Perutović za mentora.

Predsjednica Komisije,

Prof. dr Ivana Bošković

Broj 548
22-03 2022 god.
Podgorica, _____

METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
KOMISIJI ZA POSTDIPLOMSKE STUDIJE
PREDSJEDNIKU KOMISIJE

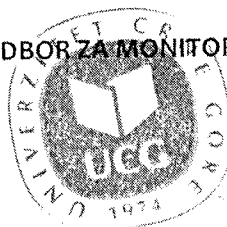
U skladu sa nadležnostima definisanim članom 13 Pravilnika o organizaciji i radu sistema za osiguranje i unapređenje kvaliteta na Univerzitetu Crne Gore, a u vezi sa prijavom teme master rada pod nazivom „**Sinteza ditiokarbamato derivata homopiperazina, spektralna karakterizacija i koordinacija sa prelaznom metalima**“ kandidatkinje **Valentine Medojević**, Odbor za monitoring master studija, na sjednici od 14.03.2022. godine, daje sljedeće

MIŠLJENJE

Prijava teme master rada pod nazivom „**Sinteza ditiokarbamato derivata homopiperazina, spektralna karakterizacija i koordinacija sa prelaznom metalima**“ kandidatkinje **Valentine Medojević**, sadrži 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 usklađenost sa predloženom prijavom teme.

Napomena: U toku rasprave povodom predmetne prijave, u cilju unapređenja samog master rada, na sjednici Odbora konstatovano je da hipoteze (istraživačka pitanja) u Prijavi nijesu ispravno formulisane niti usklađene sa postavljenim ciljevima rada, tako da se kandidatkinji sugeriše da se dodatno edukuje kada je formulisanje hipoteza (istraživačkih pitanja) u pitanju, kako bi razumjela njihovu suštinu i pravilno ih formulisala u budućem radu. U Poglavlju VII *Struktura rada* nijesu navedeni ciljevi rada, tako da to treba dodati. Odbor sugeriše da se u budućem master radu povede računa o pravilnom navođenju literature, u skladu sa izabranim stilom. Na primjer, u referenci 2. nedostaje naziv časopisa u kome je rad objavljen, iz reference 5. treba ukloniti znakove navoda i izvoda, u referencama 10. i 12. nedostaju nazivi rada i časopisa i sl.

ZA ODBOR ZA MONITORING MASTER STUDIJA
Prof. dr Sanja Peković



Sanja Peković

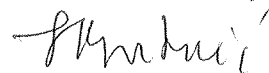
UNIVERZITET CRNE GORE

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 Valentine Medojević, 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 329
Podgorica, 18.02.22
20. god.

PREDMET: Saglasnost

Shodno Vašem dopisu broj 150 od 31.01.2022. godine, Komisija za postdiplomske studije MTF-a dostavlja Izvještaj za davanje saglasnosti na podnesenu prijavu teme za izradu master rada kandidatkinje Valentine Medojević, Spec. Sci. Hemijske tehnologije, pod nazivom: **"Sinteza ditiokarbamato derivata homopiperazina, spektralna karakterizacija i koordinacija sa prelaznim metalima"**.

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 Valentine Medojević, 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 (popunjava magistrand u saradnji sa mentorom)		Broj <u>244/2</u> <u>07-07</u> 20 <u>22</u> god.	Studijska godina 2021/22
OPŠTI PODACI MAGISTRANDA			
Ime i prezime:	Valentina Medojević		
Fakultet:	Metalurško-tehnološki fakultet		
Studijski program:	Hemijska tehnologija		
Godina upisa master studija:	2021 g.		

LIČNE INFORMACIJE

Valentina Medojević



📍 Kakaricka Gora, Ul. 4, br. 7, Podgorica

☎ 069138499

✉ medojevicvalentina@gmail.com

Pol | Datum rođenja | Državljanstvo
 ž | 28.01.1996. | Crnogorsko

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)

Upišite naziv radnog mjesta na kojem radite

Uprava za bezbjednost hrane, veterinu i fitosanitarne poslove, Podgorica

▪ Konsultant: monitoring rezidua pesticida i nitrata u hrani.

Djelatnost ili sektor

Fitosanitarni sektor

OBRAZOVANJE I
 OSPOSOBLJAVANJE

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

Upišite datume(od - do)

Upišite dodijeljene kvalifikacije

Spec. Sci hemijske tehnologije

Metalurško-tehnološki fakultet, Univerzitet Crne Gore, Podgorica

▪ Unesite glavne predmeta koje ste odslušali ili stečene vještine

Zamijenite nivoom
 CKO-a ako je
 primjenjivo

LICNE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE

Maternji jezik Crnogorski

Ostali jezici

Engleski jezik

Ruski jezik

	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PIŠANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna interakcija	Govorna produkcija	
	A2	A2	A2	A2	A2

Zamijenite nazivom i date potvrde i nivo a o je primjenjivo.

Zamijenite nazivom iz ate potvrde i nivo a o je primjenjivo.

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

Komunikacione vještine

Unaprijeđene vještine slušanja i razumijevanja drugih, izgrađujem odnose sa sagovornicima, komuniciram razumljivo, jednostavno i lako..

Organizacione / rukovodeće vještine

Postavljanje ciljeva i određivanje prioriteta, razvijanje međuljudskih odnosa, vještine pregovaranja i timski rad, vještine ličnog razvoja i razvoja karijere.

Poslovne vještine

Motivacija, inovativnost, sposobnost prilagođavanja.

Digitalna kompetencija

SAMOPROCJENA				
Obrada informacija	Komunikacija	Stvaranje sadržaja	Sigurnost	Rješavanje problema
Samostalna upotreba	Samostalna upotreba	Samostalna upotreba	Samostalna upotreba	Samostalna upotreba

Nivoi: Elementarna upotreba- Samostalna upotreba - Kompetentna upotreba

Zamijenite nazivom potvrde o informatičkoj kompetenciji.

:

- Dobro upravljanje Microsoft office paketom programa (Word, Excel, PowerPoint).

Ostale vještine i kompetencije

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

Vozačka dozvola B kategorija

DODATNE INFORMACIJE

Prezentacije

Projekti

Konferencije

Seminari

Priznanja i nagrade

Članstva

Preporuke

Citati

Časovi

Certifikati

Kursevi: Interkalatni materijali za litijum-jonske
baterije i Elektrođni materijali za superkondezatore

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>	Sinteza ditiokarbamato derivata homopiperazina, spektralna karakterizacija i koordinacija sa prelaznim metalima
I UVOD	
U uvodnom dijelu dati obrazloženje naziva rada (≤ 1200 karaktera) <i>Argumentovanim naučnim stilom obrazložiti aktuelnost i primjerenost predložene teme.</i>	Ditiokarbamati (dtc) spadaju u grupu jedinjenja sa izraženim hemijskim i biološkim značajem. Zbog dobrih koordinacionih osobina poznat je veliki broj dtc-kompleksa sa mnogim metalima a neki od njih imaju izraženu biološku aktivnost pa se koriste kao fungicidi, dok se neki koriste u vulkanizaciji [1]. Dtc-derivat homopiperazina $[\text{Na}_2(\text{S}_2\text{CN})_2(\text{C}_5\text{H}_{10})]$ je sintetisiran koristeći etanol kao rastvarač [2]. U okviru ovog rada će se raditi sinteza navedenog derivata iz rastvora ali će se uraditi i mehanohemijska sinteza što bi bio nov način dobijanja ovog jedinjenja. Mehanohemijske sinteze pripadaju "zelenoj hemiji" jer se izvode bez rastvarača, čime se stvara manje otpada, samim tim su ekonomičnije i ekološki prihvatljivije. Sinteze novih kompleksnih jedinjenja dobijenog dtc derivata sa prelaznim metalima će se takođe vršiti konvencionalnom metodom iz rastvora i mehanohemijskom metodom. Dobijeni proizvodi će se okarakterisati spektrohemijski.
Predmet istraživanja (≤ 1200 karaktera) <i>Koncizno obrazložiti predmet istraživanja.</i>	Konvencionalnom sintezom iz rastvora dobijen je dtc derivat homopiperazina: homopiperazin-1,4-bis-karboditioat [2]. S obzirom na prednosti mehanohemijskih sinteza u radu će se provjeriti da li se isti proizvod dobija mehanohemijskom sintezom. Koristeći se UV-Vis, FT-IR i XRD analizama upoređićemo dobijeni proizvod sa proizvodom dobijenim iz rastvora. Po našim saznanjima u literaturi je do sada objavljena struktura Sn (IV) kompleksa sa ovim dtc ligandom [2] tako da će ispitivanje njegove koordinacije sa prelaznim metalima biti novo istraživanje. Paralelno će se raditi sinteze novih kompleksnih jedinjenja "mokrim" i "suvim" putem. Predmet istraživanja će biti i tzv "one-pot multi-step" sinteze (sinteza u više koraka se vrši u jednoj posudi) koje su se već pokazale kao dobar način mehanohemijskog izvođenja reakcija [4]. Upoređiću se prinosi višekomponentnih reakcija kada se izvode u mehanohemijskim i konvencionalnim uslovima koja se za sada u literaturi gotovo pa ne mogu naći [3].

Motiv i cilj istraživanja

(≤ 4000 karaktera)

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

Značajna raznovrsnost ditiokarbamata kao liganada, kao i činjenica da grade komplekse sa mnogim prelaznim metalima, dovela je ova jedinjenja u fokus interesovanja u hemiji prelaznih metala. Njihova zanimljiva redoks hemija ima značajnu biološku primjenu [5]. Fungicidi koji u sastavu imaju ditiokarbamate se uspješno koriste u borbi protiv različitih fitopatogenih gljiva. Pored njihove primjene u agrokulturi, ova jedinjenja imaju veliku primjenu u hemijskoj industriji, kao i farmakologiji. S obzirom na veliku sposobnost vezivanja sa metalima, ponašaju se kao enzimski inhibitori.

Ditiokarbamati se lako pripremaju ali istovremeno je potreban oprez tokom sinteze, potrebno je naći optimalne reakcione uslove (pH, odgovarajući rastvarač, temperaturu). Napredak ostvaren u dosadašnjim istraživanjima sinteze ovih jedinjenja doveo je do proširenja daljih istraživanja (bioloških, metaboličkih....). Većina kompleksnih jedinjenja ditiokarbamata se može sintetisati dodatkom rastvora metalne soli u rastvor dtc liganda ili obratno [1]. S druge strane, mehanohemijske sinteze su prešle dug put ka tome da postanu glavni "alat" u sintetičkim laboratorijama. Pored njihove uloge u promovisanju održive hemije, mehanohemijski višekomponentni procesi vode do novih mogućnosti u otkrivanju novih sintetički korisnih informacija. Ova metoda uključuje visoke koncentracije reagensa, odsustvo efekta solvatacije i zato može omogućiti nove načine koordinacije pa i reaktivnosti. Dodatne prednosti su smanjeno vrijeme reakcije, poboljšana selektivnost i bezbjednost.

Relevantne tehnike karakterizacije za dtc ligande i metalne komplekse ditiokarbamata su određivanje TT, molarne provodljivosti, elementarna analiza, UV-Vis i FT-IR spektroskopija, masena spektroskopija, monokristalna rendgenska kristalografija, XRD karakterizacija [1].

Opšti cilj rada je dobijanje novih ditiokarbamato proizvoda.

Specifični ciljevi rada su:

- odrediti optimalni sintetski put za što veće iskorišćenje i dobijanje ciljanog proizvoda;
- utvrđivanje efikasnosti mehanohemijskih sinteza u pogledu vremena i izbjegavanja veće količine rastvarača kako tokom reakcije tako i za izolovanje intermedijera;
- ispitati primjenljivost mehanohemijske sinteze dtc jedinjenja na strategiju više koraka u jednom sudu;
- uporediti mehanohemijsku sintezu sa sintezom iz rastvora i ustanoviti postoji li razlika u dobijenim proizvodima;
- dobijanje supstanci sa novim poboljšanim osobinama;
- spektrohemijskim metodama okarakterisati nastala jedinjenja.

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.

Oblast hemije koja se bavi mehanohemijskim sintezama se naziva Green chemistry. Odnosi se na one procese kojima se ili smanjuje ili eliminiše nastajanje supstanci koje se ubrajaju u zagađivače životne sredine. Naročito interesovanje za razvijanje ove oblasti javlja se u industriji, s obzirom da ovi procesi dovode do smanjenja troškova proizvodnje. Mehanohemijskim tehnologijama se može smanjiti upotreba toksičnih rastvarača ali i potrošnja energije.

Mehanohemijske reakcije su hemijske reakcije koje su izazvane direktnom apsorpcijom mehaničke energije [6]. Prve mehanohemijske reakcije su izvođene u avanu sa tučkom. Iako ova tehnika ne zahtijeva specijalizovanu opremu i lako se izvodi u bilo kojoj laboratoriji ipak ima različita ograničenja [7], u zavisnosti od dužine trajanja reakcije ovo izvođenje nije uvijek praktično jer nije bilo moguće reprodukovati rezultate. Relativno skoro su u upotrebu uvedeni kuglični mlinovi. Ovi instrumenti omogućavaju kontrolu frekvencije mljevenja, samim tim bolju ponovljivost [3]. Korišćenje različitih mlinova sa kuglama ili različitih uslova mljevenja u istom mlinu, može dovesti do potpuno različitih rezultata [8]. Mehanohemija danas ima primjenu u različitim oblastima, koristi se za sintezu katalizatora, organskih materijala, nanoprahova, biomaterijala, boja i pigmenata [9]. Važno je napomenuti da se ovim metodama mogu dobiti proizvodi koji se potpuno razlikuju od proizvoda dobijenih klasičnim reakcijama u čvrstom stanju ili u rastvoru.

U mehanohemijskim uslovima je sintetisan sve veći broj liganada i metalnih kompleksa. Reakcije kompleksiranja se izvode ili mljevenjem bez rastvarača ili mljevenjem uz pomoć male količine tečnosti (LAG, liquid assisted grinding). Mnoga kompleksna jedinjenja se mogu dobiti jednostavnim mljevenjem metalne soli i potencijalnog liganda. Tako npr mljevenje $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sa 1,10-fenantrolinom daje $\text{Ni}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$ ili jednosatvnom mljevenjem MCl_2 (gdje je $\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$) sa imidazolom nastaje $\text{MCl}_2(\text{imidazol})_2$.

Takođe su poznate mehanohemijske sinteze komplikovanijih metalnih prekursora, Fe(III) centar protoporfirinskog kompleksa hemina će se koordinovati sa dva molekula imidazola. Reakcijom $\text{M}(\text{en})(\text{NO}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$) sa 4,4'-bipiridinom formira se tetranuklearno planarni $\text{M}(\text{bipy})(\text{en})_4(\text{NO}_3)_8$ kompleks. Ova reakcija ukazuje na prednosti koje mogu imati reakcije u čvrstom stanju u odnosu na reakcije iz rastvora, naime formiranje ovakvog Pt kompleksa iz rastvora na 100°C bi trajalo 4 nedelje, dok miješanjem čvrstih reaktanata reakcija bude završena za 10 minuta [10].

S-aril ditiokarbamati su sintetisani mehanohemijski tri-komponentnom reakcijom između arildiazonijum fluoroboratnog derivata, CS_2 i amina. Reakcija se izvodi tako što se prvo pomiješaju početni amin i CS_2 na temperaturi od $0-5^\circ$, zatim brzo miješaju oko 2 min u planetarnom mlinu (600 rpm, 6 kuglica) u prisustvu aluminijum-hidroksida. Zatim se doda odgovarajuća diazonijumova so i nastavi se miješanje 10-15 min [11].

Eksperiment je takođe pokazao da se i S-alkil ditiokarbamato derivati dobijaju mehanohemijskim miješanjem dietilamina, CS_2 i benzil-hlorida. Reakcija je izvođena bez rastvarača, i jednom sudu, na sobnoj temperaturi. Prinos je jako dobar što ukazuje na optimizaciju reakcionih uslova a što je značajno i za industrijsku proizvodnju S-alkil derivata ditiokarbamata. S-alkil ditiokarbamati se koriste kao herbicidi, insekticidi i fungicidi i proizvode se širom svijeta u velikim količinama [12].

Već je pomenuto da su ditiokarbamati zbog posjedovanja atoma sumpora, dobri ligandi. Imaju sposobnost da se koordinuju gotovo sa svim metalima PSE, što je uz njihovu veliku primjenu uticalo da se poslednjih decenija sintetiše veliki broj kompleksnih jedinjenja ditiokarbamata. Kompleksi dtc-a i prelaznih metala su jedni od jedinjenja ditiokarbamata koja su opsežno proučavana ali se i dalje sintetišu i izučava se njihova prije svega biološka primjena [13].

	Njihova geometrija i strukturne varijacije utiču i na njihova biološka svojstva. Derivati ditiokarbamata sa heterocikličnim N prstenom kao što je homopiperazin, piperazin i azepan su značajni i postaju sve više predmet istraživanja u farmaciji i medicini. Serije konjugata ditiokarbamo piperazina sa pirol[2,1-c][1,4] benzodiazepinom pokazuju značajnu citotoksičnu aktivnost [14].
--	--

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.

Glavne hipoteze u ovom radu su:

- ispitivanje mogućnosti dobijanja dtc derivata homopiperazina mehanohemijskom sintezom;
- ispitivanje mogućnosti koordinacije dtc derivata homopiperazina sa prelaznim metalima;
- optimizacija sinteze dtc derivata homopiperazina i njegove koordinacije sa prelaznim metalima.

Rad će se sastojati iz nekoliko faza. Dtc derivat homopiperazina će se prvo sintetisati konvencionalnom metodom iz rastvora. Pretpostavka je da će se CS₂ vezati za dva atoma azota iz heterocikličnog prstena homopiperazina i da će se dobiti homopiperazin-1,4-bis-karboditioat. Zatim će se sinteza vršiti mehanohemijski u mlinu (XQM Planetary Ball Mill). Pretpostavlja se da će se dobiti isti ligand kao i konvencionalnom sintezom. Proizvodi će se upoređivati snimanjem IR spektara s obzirom da je IR spektar derivata sintetisanog iz rastvora poznat [2]. Sintetski uslovi će se po potrebi mijenjati, u konvencionalnoj metodi se može mijenjati temperatura, rastvarač, količinski odnos homopiperazina i CS₂. Tokom mehanohemijske sinteze se takođe može mijenjati odnos učesnika reakcije kao i dužina i brzina mljevenja, broj kuglica, da se vidi da li će promjene uslova uticati na proizvod.

U drugoj fazi će se raditi sinteze dobijenih liganada sa jonima prelaznih metala. I sinteza kompleksa će se vršiti tradicionalnim metodama iz rastvora ali i mehanohemijski. Pretpostavka je da će se joni prelaznih metala koordinovati za S iz dobijenih liganada. Spektri proizvoda, dobijenih mehanohemijski i konvencionalno, će se uporediti i utvrditi da li se radi o istim koordinacijama ditiokarbamata na korišćene metalne jone kao i da li do koordinacije uopšte dolazi. U cilju strukturne karakterizacije dobijenih kompleksa posmatraće se grupa difraktograma za dobijeni ligand i dobijeni kompleks. Difraktogrami će se snimiti na stonom rendgenskom difraktometru Rigaku MiniFlex 600. U cilju identifikacije snimljenih difraktograma pretražiće se COD i RigakuDemo2018 baze podataka. Uporedni difraktogrami će pokazati da li postoji razlika u snimljenim spektrima liganda i kompleksa. Kao i XRD i IR spektri će pokazati da li postoje metal-S ili možda metal-N veze u dobijenim proizvodima. Pratiće se pomjeranje traka za C—S vezu kao i njen oblik koji će nam ukazati na koordinaciju preko S, kao i na način koordinacije (monodentatno ili bidentatno) [15]. Očekuje se da će pomjeranje ν(C-S) ukazati na bidentatno koordinovanje jona prelaznih metala [16].

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.

Za dobijanje eksperimentalnih rezultata u okviru ovog istraživanja ko ristiće se: UV-Vis spektrofotometrija, Infracrvena spektroskopija i XRD spektroskopija.

Infracrvena ili IR spektroskopija je jedna od metoda koja će pomoći da se identifikuje dobijeno jedinjenje propuštanjem infracrvenog zračenja kroz uzorak. Tehnika IR sa Furijeovom transformacijom (FTIR) koristi upadno zračenje široke spektralne oblasti (polihromatsko zračenje). Prednosti ove tehnike nad klasičnom tehnikom je to što je vrijeme snimanja kraće. IR zračenje nastaje u molekulima kao posledica vibracija oko hemijske veze. Na primjer, u IR spektru ditiokarbamata su tri oblasti u kojima se javljaju vibracije veza u (C=N), u(C-S), i u(M-S) i to 1450-1550; 950-1000, odnosno 350-400 cm⁻¹.

Izgled traka u ospegu od 1055 – 961 cm⁻¹ pripisanih C-S grupi mogao bi odrediti da li je C-S asimetričan ili simetričan. Takav podatak je značajan u opisu tipa koordinacije sa metalnim jonom. U ovom području, jak singlet u oblasti 950-1050 cm⁻¹ ukazuje na bidentatnu koordinaciju CSS grupe, dok dublet ukazuje na monodentatnu koordinaciju. Druga važna traka u karakterizaciji metalnih kompleksa ditiokarbamata je u(M-S) traka. Obično se nalazi u dalekoj infracrvenoj oblasti, što potvrđuje formiranje M-S veze u kompleksu [13].

Ultravioletna-vidljiva spektroskopija ili ultravioletna-vidljiva spektrofotometrija (UV/VIS spektrofotometrija) jeste tehnika analize zasnovana na apsorpcionoj spektroskopiji u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra. Apsorpcija u vidljivom dijelu opaža se kao boja rastvora. Do apsorpcije u ovom dijelu spektra dolazi uslijed elektronskih prelaza u molekulama. Apsorpcione spektre ditiokarbamatnih kompleksa karakterišu tri glavne trake izvedene iz C=N veze, elektronskog para sumpora i M-L veze. Dte ligandi daju apsorpcionu C=N traku na oko 300 nm. Pomjeranja nakon stvaranja kompleksa ka nižoj talasnoj dužini ukazuju na doprinos NCS veze u kompleksu. Pikovi pronađeni u oblasti 240-261 nm pripisuju se elektronskom paru atoma sumpora, dok često široki pik pronađen iznad 300 nm ukazuje na prenos naelektrisanja sa liganda na metal [13].

Rendgenska difrakcija (eng. X-Ray Diffraction, XRD) se može definisati kao nedestruktivna eksperimentalna metoda, koja se zasniva na korišćenju X-zraka i njegovoj difrakciji. Ova metoda se koristi za identifikaciju minerala kao i mineraloškog sastava materijala, jer vrsta minerala određuje svojstva finalnog proizvoda kao i njegovu potencijalnu primjenu.

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.

Sinteza novih kompleksnih jedinjenja jona prelaznih metala i njihova karakterizacija od velikog je značaja i to ne samo u koordinacionoj hemiji, već i u bioneorganskoj i medicinskoj hemiji. Primjena kompleksa jona prelaznih metala u biologiji, medicini, poljoprivredi je predmet istraživanja mnogih naučnika. Neki joni metala su gradivni elementi biomolekula, dok neki ulaze u sastav mnogobrojnih lijekova koji se već dugi niz godina koriste u medicini.

U toku rada biće sintetisan dtc derivat homopiperezina na način koji do sada prema saznanjima nije objavljen. Dobijeno jedinjenje će biti okarakterisano UV-Vis, IR i XRD spektrima. Sintetisaće se homopiperazin-1,4-bis-karbohidioata $[\text{Na}_2(\text{S}_2\text{CN})_2(\text{C}_5\text{H}_{10})]$ po već objavljenoj proceduri [2]. Ligand dobijen iz rastvora će se takođe okarakterisati spektralnim analizama. Poređenjem dobijenih spektara dobićemo nova saznanja o optimizaciji sinteze ovog jedinjenja ili utvrditi da se mehanohemijskom sintezom dobija novi proizvod.

Dobijeni ligandi će se koristiti za sintezu kompleksnih jedinjenja sa serijom prelaznih metala. Sinteze će se raditi iz rastvora i mehanohemijski. Svi dobijeni kompleksi će se karakterisati pomenutim instrumentalnim tehnikama.

U literaturi je do sada objavljen samo kompleks $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Sn}]_2(\text{I}-\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_5\text{H}_{10})\text{NCS}_2)]$ sa homopiperazin-1,4-bis-karbohidioato ligandom i Sn(IV) kao metalnim jonom tako da će svako dobijeno kompleksno jedinjenje biti novo.

Očekivani rezultati u ovom radu bi predstavljali rezultat u oblasti Koordinacione hemije i Mehanohemije. Ovaj rad će imati značajan doprinos i sa teorijskog i sa praktičnog stanovišta i predstavljati doprinos dizajniranju novih kompleksa jona prelaznih metala i definisanju njihovih interakcija sa ditiokarbamatima i derivatima ditiokarbamata kao ligandima.

Dobijeni rezultati će biti korisni za istraživače koji se bave sintezama i mehanohemijom.

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.

Važno je napomenuti da krajnji cilj mehanohemijskih sinteza nije dupliranje proizvoda sinteze iz rastvora, od reaktanata A i B dobio se proizvod C, cilj je jednostavno dobiti proizvod C. To nije ni cilj ovog rada. Cilj je dobiti dtc derivat homopiperazina tako što će se optimizovati već poznata procedura. To znači da je u mehanohemijskoj sintezi moguće koristiti nove početne reagense, nove reakcije ili nove metode za izolovanje proizvoda reakcije.

U ovom radu je moguće i da se dobije proizvod koji nije isti kao proizvod dobijen konvencionalnom sintezom. Same po sebi mehanohemijske sinteze imaju nedostataka, npr nikada nije pronađena metoda mehanohemijske sinteze koja se može uporediti sa sintezom iz rastvora u kome se reagensi dodaju u kapima [7], a poznato je da se neki derivati diriokarbamata upravo tako dobijaju [17].

Određivanje molekulske i kristalne strukture dobijenih koordinacionih jedinjenja mogu zahtijevati i dodatne analize, kao što je NMR analiza, elementarna CHNS analiza, termogravimetrijska analiza. Ove tehnike kao i ispitivanje biološke, antifugalne, antioksidativne aktivnosti bi mogle biti sledeća faza istraživanja sintetisanih jedinjenja.

Korišćenje dobijenog dtc derivata homopiprazina za sintezu novih kompleksnih jedinjenja otvoriće pravac za dobijanje novih jedinjenja sa potencijalnom biološkom aktivnošću.

VII STRUKTURA RADA

Struktura rada po poglavljima:

Uvod i ciljevi rada

1. Teorijski dio

1.1. Mehanochemijske sinteze

1.2. Ditiokarbamati kao ligandi

1.3. Homopiperazin

1.4. Kompleksi ditiokarbamato derivata sa prelaznim metalima

2. Eksperimentalni dio

2.1. Reagensi i rastvori

2.2. Sintaza liganda

2.3. Sintaza kompleksa

2.4. Instrumenti

2.5. UV-Vis analiza

2.6. FTIR analiza

2.7. XRD analiza

3. Rezultati i diskusija

3.1. Sintaza ditiokarbamato derivata homopiperazina

3.2. Sintaza kompleksa prelaznih metala sa ditiokarbamato derivatom homopiperazina

3.3. UV-Vis spektri

3.4. IR spektri

3.5. XRD spektri

Zaključak

Literatura

Ciljevi rada su da se odrede optimalni uslovi mehanohemijske sinteze za dobijanje i što veće iskorišćenje proizvoda, zatim da se dobijeni proizvodi uporede sa proizvodima dobijenim sintentezom iz rastvora, kao i da se nastala jedinjenja okarakterišu spektrohemijskim metodama.

S obzirom da će se u radu ispitivati novi mehanohemijski načini sinteze ditiokarbamato derivata homopiperazina i sinteze kompleksa dobijenog liganda sa jonima prelaznih metala neophodno će biti objasniti elementarne pojmove iz ovih oblasti. U eksperimentalnom dijelu rada detaljno će biti opisane metode pripreme liganda, sinteze kompleksa, korišćene eksperimentalne metode za karakterizaciju proizvoda i njihova primjena na ispitivana jedinjenja. Nakon eksperimentalnog dijela biće prikazani rezultati ispitivanja strukture novosintetisanih jedinjenja pri različitim eksperimentalnim uslovima, zajedno sa diskusijom dobijenih rezultata.

VIII LITERATURA

1. Odularu, A.T. & Ajibade, P.A.(2019). Dithiocarbamates: Challenges, control, and approaches to excellent yield, characterization, and their Biological Applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, Article ID 8260496 doi: 10.1155/2019/8260496.
2. Villegas, A.M.C., Redondo, M.C.P., Cardoso, M.L., Toscano, A., & Olivares, R.C.(2020). Organotin (IV) azepane dithiocarbamates: synthesis and characterization of the first organotin (iv) complexes with seven-membered cyclic dithiocarbamates, phosphorus, sulfur, and silicon and related elements. 195 (6),498-506. <https://doi.org/10.1080/10426507.2020.1723018>
3. Leonardi, M, Villacampa, M., & Menindez, J.C. (2018). Multicomponent mechanochemical synthesis; *Chemical Science*. 9, 2042-2064. <https://doi.org/10.1039/C7SC05370C>
4. Ferguson, M., Giri, N., Huang, X., Apperley, D., & James, S.L. (2014). One-pot two step mechanochemical synthesis: ligand and complex preparation without isolating intermediates. *Green Chem.* 16, 1374-1382 doi: 10.1039/c3gc42141d
5. Hogarth, G. (2012). "Metal-dithiocarbamate complexes: chemistry and biological activity," *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 12 (12), 1202-1215
ISSN/ISBN: 1389-5575
6. Chalk, S. J. Online version (2019-) UPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997)
ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/>
7. Andersen, J., & Mack, J. (2018). Mechanochemistry and organic synthesis: from mystical to practical. *Green Chemistry*. 20, 1435-1443 doi:10.1039/c7gc03797j
8. Zhang, Q., & Saito, F. (2012). A review on mechanochemical syntheses of functional materials . *Powder Technol.* 23(5), 523-531, <https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.05.002>
9. Jones, W., & Eddleston, M.D. (2014). Introductory Lecture: Mechanochemistry, a versatile synthesis strategy for new materials, *Faraday Discuss.* 170, 9-34. <https://doi.org/10.1039/C4FD00162A>
10. Stuart, L. J. Adams, C.J., Bolm, C., Braga D., Collier P., Friščić, T., Grepioni, F., Harris, K. D. M., Hyett, G., Jones, W., Krebs A., Mack, J., Maini, L., Orpen, A.G. Parkin, I.P., Shearouse W.C, Steed, J.W., & Waddell, D.C. (2012) *Chemical Society Reviews*, 41, 413-447. <https://doi.org/10.1039/C1CS15171A>
11. Mukherjee, N., Chatterjee, T., & Ranu, B.C.(2013). Reaction under Ball-Milling: Solvent-, Ligand-, and Metal-Free Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Chalcogenides. *Journal of Organic Chemistry*, 78 (21), 11110-11114. <https://doi.org/10.1021/jo402071b>
12. Azizi, N., Aryanasab, F. and Saidi, M.R. (2006). Straightforward and Highly Efficient Catalyst-Free One-Pot Synthesis of Dithiocarbamates under Solvent-Free Conditions. 8(23), 5275-5277, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ol0620141>
13. Tanzimjahan, S.A., Adeyemi, J. O. & Onwudiwe, D.C. (2021). The structural chemistry of zinc(ii) and nickel(ii) dithiocarbamate complexes. *Open Chemistry*. 19 (1),974-986 <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0080>
14. Kamal, A., Sreekanth, K., Shankaraiah, N., Sathish, M., Nekkanti, S., & Srinivasulu, V. (2015). Dithiocarbamate/Piperazine Bridged Pyrrolobenzodiazepines as DNA-minor Groove Binders: Synthesis, DNA-Binding Affinity and Cytotoxic Activity. *Bioorganic Chemistry*, 59, 23-30. <https://doi.org/10.1016/J.BIOORG.2015.01.002>
15. Su, C., Tang, N., Tan, M., Liu, W., Gan, X. & Yu, K. (1995). Synthesis, spectroscopic properties and structure of Bis(dimethylsulfoxide) tris(η,η-dimethyldithiocarbamate) lanthanide(ii), *Journal of Coordination Chemistry*, 36:1, 41-48. DOI: 10.1080/00958979508022218
16. Fartisincha, P. A. & Ajibade, P. A. (2019): Synthesis, characterization and electrochemical studies of Co(II, III) dithiocarbamate complexes, *Journal of Coordination Chemistry*. 72(5-7),1171-1186
DOI: 10.1080/00958972.2019.1596263

17. Leka, Z.B., Leovac, V.M., Lukić, S., Sabo, T. J., Trifunović, S.R. & Scecsenyi, K.M. (2006). 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, 687–691.

PRIJEDLOG ZA MENTORA:

U skladu sa članom 21 stav 1 i članom 22 stav 1 Pravila studiranja na postdiplomskim studijama, predlažem Doc.dr Milicu Kosović Perutović za mentora i podnosim prijavu teme master rada pod nazivom

Sinteza ditiokarbamato derivata homopiperazina, spektralna karakterizacija i koordinacija sa prelaznim metalima

Potpis studenta:

Valentina Medojević

Valentina Medojević, 19/21

**SAGLASNOST MENTORA ZA PRIHVATANJE
MENTORSTVA I PRIJAVE TEME MASTER RADA:**

Potpis mentora:

Milica Kosović Perutović

Doc. dr Milica Kosović Perutović

Potpis komentora:

.....

* **NAPOMENE:**

- Definirati termine – objašnjenje svih termina koji su upotrijebljeni u prijavi teme master rada, a koji nisu uobičajeni, po mogućnosti pronaći i sličnu interpretaciju koja bi bila razumljivija;
- Koristiti opciju *italic* za naslove slika, tabela, crteža i grafikona; kao i za sve strane riječi i izraze;
- Navesti reference za sve ideje, koncepte, djelove teksta i podatke koji nijesu lični i nijesu nastali kao rezultat istraživanja. Neadekvatno navođenje referenci može izazvati sumnju da je rad plagijat;
- Strogo voditi računa o pravopisu i gramatici;
- Naziv rada (radni), hipoteze i ciljevi istraživanja moraju biti usklađeni.

Napominjemo da se nepotpuna dokumentacija neće razmatrati – dostavljene prijave tema master radova moraju sadržati sve navedene elemente. Nadležni na fakultetskoj jedinici, kao i studenti, u obavezi su da se pridržavaju dostavljene forme za izradu prijave teme master rada.