

VIJEĆU METALURŠKO-TEHNOLOŠKOG FAKULTETA

Ovdje

PREDMET: Predlog mentora i Komisije za ocjenu master rada

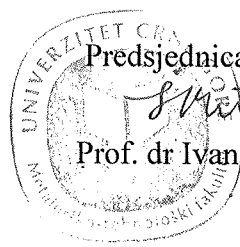
Shodno dopisu broj 759 od 10. 4. 2024. godine, a nakon dobijanja pozitivnog mišljenja Odbora za monitoring master studija UCG, Komisija za postdiplomske/master studije MTF-a dostavlja Vijeću Metalurško-tehnološkog fakulteta predlog mentora i Komisije za ocjenu master rada pod nazivom: "**Optimizacija sinteze amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i ispitivanje mogućnosti njegove koordinacije sa prelaznim metalima primjenom mehanohemije**", kandidatkinje Sladjane Kovačević, BSc Hemijske tehnologije:

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

U dogovoru sa kandidatkinjom, Komisija predlaže doc. dr Milicu Kosović Perutović za mentorku.

Predsjednica Komisije,

Prof. dr Ivana Bošković



Broj: 01/3-2063/1

Podgorica, 10. 04. 2024 godine

METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KOMISIJI ZA MASTER STUDIJE
UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDSJEDNIKU KOMISIJE

Broj 257
Podgorica, 10. 04. 2024 god.

U skladu sa nadležnostima definisanim članom 13 Pravilnika o organizaciji i radu sistema za osiguranje i unapređenje kvaliteta na Univerzitetu Crne Gore (Bilten UCG, broj 343/15) i članom 17 Pravila master studija (Bilten UCG, broj 493/20), a u vezi sa prijavom teme master rada pod nazivom „**Optimizacija sinteze amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i ispitivanje mogućnosti njegove koordinacije sa prelaznim metalima primjenom mehanohemije**“ kandidatkinje **Sladane Kovačević**, Odbor za monitoring master studija, na sjednici od 08.04.2024. godine, daje sljedeće

MIŠLJENJE

Prijava teme master rada „Optimizacija sinteze amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i ispitivanje mogućnosti njegove koordinacije sa prelaznim metalima primjenom mehanohemije“ kandidatkinje Sladane Kovačević sadrži elemente propisane Formularom za prijavu teme master rada.

Odbor predlaže sprovođenje dalje procedure, uz obavezu Komisije za master studije da prati dalji tok izrade master rada i usklađenost sa predloženom prijavom teme.

Napomena: U toku rasprave povodom predmetne prijave, a u cilju unapređenja samog master rada, Odbor sugeriše da je potrebno preciznije formulisati hipotezu/e.

ZA ODBOR ZA MONITORING MASTER STUDIJA



Prof. dr Svetlana Perović

S. Perović

Broj 646/1
25-03 29
Podgorica, 20 god.

UNIVERZITET CRNE GORE

ODBORU ZA MONITORING MASTER STUDIJA

PREDMET: Saglasnost

Shodno članu 17. Pravila studiranja na postdiplomskim/master studijama Univerziteta Crne Gore, Komisija za postdiplomske/master studije MTF-a je razmotrila dostavljenu dokumentaciju za prijavu teme master rada kandidatkinje **Sladjane Kovačević**, BSc hemijske tehnologije, i saglasna je da je dostavljena dokumentacija u skladu sa Pravilima studiranja na postdiplomskim/master studijama Univerziteta Crne Gore, kao i da navedena tema ispunjava uslove za izradu master rada.

Predsjednica Komisije



Prof. dr Ivana Bošković

UNIVERZITET CRNE GORE

METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UNIVERZITET CRNE GORE
METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Broj 646
Podgorica, 25-03 2024 god.

PREDMET: Saglasnost

Shodno Vašem dopisu broj 473 od 4. marta 2024. godine, Komisija za postdiplomske/master studije MTF-a dostavlja Izvještaj za davanje saglasnosti na podnesenu prijavu teme za izradu master rada kandidatkinje **Sladjane Kovačević**, BSc hemijske tehnologije, pod nazivom: "Optimizacija sinteze amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i ispitivanje mogućnosti njegove koordinacije sa prelaznim metalima primjenom mehanohemije".

Prema članu 17. Pravila studiranja na postdiplomskim/master studijama Univerziteta Crne Gore, Komisija za postdiplomske/master studije MTF-a je razmotrila dostavljenu dokumentaciju za prijavu teme master rada kandidatkinje **Sladjane Kovačević**, BSc hemijske tehnologije, i nakon usvojenih sugestija članova Komisije i unijetih izmjena od strane kandidatkinje, saglasna je da je dostavljena dokumentacija u skladu sa Pravilima studiranja na postdiplomskim/master studijama Univerziteta Crne Gore, kao i da navedena tema ispunjava uslove za izradu master rada.

Komisija u sastavu:

1. Prof. dr Ivana Bošković, predsjednica
2. Prof. dr Darko Vuksanović, član
3. Prof. dr Zorica Leka, član

PRIJAVA TEME MASTER RADA UNIVERZITET CRNE GORE METALURŠKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET Broj: <u>409/11</u> Podjave: <u>27-03</u> 20 <u>24</u> god.		Studijska godina 2023/2024
OPŠTI PODACI MAGISTRANDA		
Ime i prezime:	Slađana Kovačević	
Fakultet:	Metalurško-tehnološki fakultet	
Studijski program:	Hemijska tehnologija	
Godina upisa master studija:	2022.	

LIČNE INFORMACIJE**Kovačević Slađana**

📍 Nikole Ljubibratića broj 28, Herceg Novi, 85340, Crna Gora

☎ 067 088 322

✉ sladjanak088@gmail.com

Pol **Ž** | Datum rođenja **25/07/2000** | Državljanstvo **crnogorsko**

RADNO ISKUSTVO

20.02.2023.-20.05.2023. **Student demonstrator**

Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica

25.10.2022.-25.01.2023.

Student demonstrator

Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica

**OBRAZOVANJE I
OSPOSOBLJAVANJE**

2022-

Master studije

Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica

2019-2022

BSc hemijske tehnologije

Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet, Podgorica

LIČNE VJEŠTINE I KOMPETENCIJE

Maternji jezik Srpski

Ostali jezici

Engleski jezik

Italijanski jezik

RAZUMIJEVANJE

GOVOR

PISANJE

Slušanje

Čitanje

Govorna interakcija

Govorna produkcija

B2

B2

B2

B2

B2

B2

B2

B2

B2

B2

Komunikacione vještine

Jasno i koncizno izražavanje, laka izgradnja odnosa sa sagovornicima, slušanje i razumijevanje drugih, vještine posredovanja, kritičkog i kreativnog mišljenja.

Organizacione / rukovodeće vještine

Realizovanje zadataka uz poštovanje rokova, postavljanje dostižnih ciljeva i njihovo postizanje, efikasno upravljanje vremenom, planiranje aktivnosti, organizacija informacija, ljudi ili stvari na sistematičan način.

Poslovne vještine

Digitalna pismenost, kreativnost, kontinuirano učenje, leaderske vještine, rješavanje problema, sposobnost prilagodavanja.

Digitalna kompetencija

SAMOPROCJENA

Obrada informacija

Komunikacija

Stvaranje sadržaja

Sigurnost

Rješavanje problema

Samostalna upotreba

Samostalna upotreba

Samostalna upotreba

Samostalna upotreba

Samostalna upotreba

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

Vozačka dozvola B kategorija

DODATNE INFORMACIJE

Članstva

- Član kluba mladih NVO „Eko-tim“

Certifikati

- Sertifikat za uspješno završen edukativni kurs „Panda Labs Junior for Just Transition“
- Sertifikat za učešće na hakatonu „Budi lider zelene tranzicije i učini budućnost sigurnijom“

Naslov rada <i>Tema mora biti aktuelna, nova, naslov treba precizno da odražava cilj i predmet istraživanja.</i>	Optimizacija sinteze amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i ispitivanje mogućnosti njegove koordinacije sa prelaznim metalima primjenom mehanohemije
I UVOD	
U uvodnom dijelu dati obrazloženje naziva rada (≤ 1200 karaktera) <i>Argumentovanim naučnim stilom obrazložiti aktuelnost i primjerenost predložene teme.</i>	Ditiokarbamati (dco) predstavljaju organosumporne ligande koji sa velikim brojem metala mogu graditi stabilne komplekse [1]. Zahvaljujući svojim osobinama pronalaze široku primjenu kako u poljoprivredi, tako i u medicini, industriji i hemiji [2]. Ligand amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat, $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$, sintetisan je konvencionalnom metodom uz korišćenje metanola kao rastvarača, a sam proces sinteze trajao je oko 3 h [3]. Sa ciljem da se pomenuta sinteza optimizuje: da se smanji dužina njenog trajanja, izbjegne upotreba rastvarača i dobije čistiji proizvod u većem prinosu, u okviru ovog rada biće rađene mehanohemijske sinteze liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i njegovih kompleksnih jedinjenja sa prelaznim metalima. Mehanohemijske sinteze spadaju u "zelenu hemiju" i njihova primjena omogućava efikasniju transformaciju reaktanata u proizvode, kao i dobijanje čistijih i bezbjednijih proizvoda [4]. Rezultati ovog rada će doprinijeti primjeni mehanohemijskih metoda u sintezi koordinacionih jedinjenja u skladu sa aktuelnim standardima održivosti i ekološke odgovornosti.
Predmet istraživanja (≤ 1200 karaktera) <i>Koncizno obrazložiti predmet istraživanja.</i>	$(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ sintetisan je uz korišćenje značajne količine metanola kao rastvarača primjenom konvencionalne metode [3]. S obzirom na to da su mehanohemijske sinteze poznate po tome što ne zahtijevaju korišćenje rastvarača ili se oni primjenjuju u malim količinama (LAG-liquid assisted grinding), biće ispitana mogućnost dobijanja navedenog liganda mehanohemijskim putem [5]. Ispitaće se i mogućnost optimizacije vremena sinteze, s obzirom na činjenicu da se do sada ovaj ligand pripremao metodom koja je trajala više od 3 h. U okviru rada će se izvoditi i mehanohemijske reakcije u cilju ispitivanja koordinacionih sposobnosti $(\text{NH}_4)_3\text{idadc}$ liganda sa prelaznim metalima: Fe(II), Co(II), Ni(II), Pt(II), Pd (II) i Mo(II). Ispitaće se i "one-pot" sinteze koje su dosadašnjim istraživanjima potvrdile efikasnost i brojne prednosti kao što su: smanjenje količine korišćenog posuđa, veći prinosi i selektivnost [6]. Ovaj način sinteze je veoma praktičan jer podrazumijeva dodatak svih potrebnih supstanci istovremeno, nakon čega se proces vrši u jednom reaktoru, bez dodatka katalizatora ili reagenasa, čime se postiže veća ekonomičnost. Dio istraživanja će biti i fizičko-hemijska karakterizacija dobijenih proizvoda.

Motiv i cilj istraživanja

(≤ 4000 karaktera)

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

Ditiokarbamati (dtk) spadaju u grupu organskih jedinjenja i predstavljaju analoge karbamata, što znači da su kod ove grupe jedinjenja oba atoma kiseonika zamijenjena atomima sumpora. Karakteriše ih izuzetna raznovrsnost, sa velikim brojem metala kao S-donorski ligandi mogu formirati stabilne komplekse [2]. Zahvaljujući svojim osobinama imaju široku primjenu prije svega u poljoprivredi, gdje se koriste kao pesticidi. Osim u poljoprivredi, ova grupa jedinjenja primjenu pronalazi i u industriji, gdje se koriste kao akceleratori za proces vulkanizacije gume ili u tretmanu otpadnih voda. Neki od brojnih ditiokarbamata su farmakološki aktivne i veoma značajne komponente, pa se koriste i za liječenje alkoholizma (Antabuse® and Disulfiram®) [7,8]. Zbog pozitivnih efekata i široke primjene kako samog liganda, $(\text{NH}_4)_2\text{dtdtc}$, tako i njegovih kompleksa, sinteze kompleksa sa derivatima ditiokarbamata jesu značajna i aktuelna tema istraživanja hemičara.

Amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat, kao i kompleksi koji nastaju koordinacijom ovog liganda sa odgovarajućim prelaznim metalima pokazali su fungicidnu aktivnost prema fitopatogenoj gljivi *Botrytisphaeria dothidea* koja dovodi do truljenja masline i koja ima sposobnost brzog širenja [9]. Truljenje plodova, uzrokovano dejstvom ove gljive, nanijelo je velike štete i u zasadima maslina u Crnoj Gori. Čak sedamnaest sorti masline, među kojima i najrasprostranjenija domaća sorta Žutica, pokazale su se veoma osjetljivim na dejstvo navedenog patogena [10]. Sa ciljem suzbijanja navedenih negativnih efekata, jedan od ciljeva rada jeste pronalaženje jednostavnijeg načina za dobijanje derivata dtk koji bi pokazali inhibitorni efekat kako na ovu, tako i na ostale gljive koje su uzročnici bolesti maslina i vinove loze u Crnoj Gori.

Prema IUPAC-u mehanohemija je identifikovana kao jedna od 10 budućih tehnologija u hemiji koja ima pozitivan uticaj i doprinos održivom razvoju planete. Primjenom mehanohemijskih sinteza omogućava se smanjenje ili potpuno eliminisanje korišćenja rastvarača, uz istovremeno ostvarivanje većih prinosa u odnosu na prinose proizvoda dobijenih konvencionalnim metodama sinteze. Takođe, mehanohemijske sinteze omogućavaju dobijanje proizvoda veće čistoće, kao i dobijanje jedinjenja koja se mogu sintetisati samo pod odgovarajućim uslovima mehaničke aktivacije. S obzirom na činjenicu da je primjenom mehanohemije u laboratorijama Metalurško-tehnološkog fakulteta sintetisan homopiperazin-1,4-bis-karbohidioat, jedan od razloga ovog istraživanja jeste nastavak već postojećih ispitivanja mehanohemijskih sinteza za dobijanje derivata ditiokarbamata [11].

Bitan motiv ovog rada predstavlja razvoj mehanohemije u Crnoj Gori i ukazivanje na važnost i značaj „zelene hemije“ koja dovodi do uštede kako vremena, tako i energije, zatim manjeg korišćenja organskih rastvarača i stvaranje manje količine otpada. Generalno, popularizacija mehanohemije imala bi direktan pozitivan uticaj na održivi razvoj.

Opšti cilj ovog rada jeste mehanohemijsko dobijanje amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamato liganda i njegovih kompleksnih jedinjenja.

Specifični ciljevi rada su:

- Optimizacija sinteze derivata ditiokarbamata
- Dobijanje kompleksnih jedinjenja amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata sa odabranim prelaznim metalima primjenom mehanohemijskih metoda
- Smanjenje ili potpuno eliminisanje upotrebe rastvarača prilikom reakcija dobijanja željenih proizvoda
- Smanjenje vremena trajanja sinteze
- Povećanje ekonomičnosti
- Karakterizacija dobijenih jedinjenja spektrohemijskim metodama
- Ispitivanje efikasnosti mehanohemijskih sinteza (uslovi, vrijeme trajanja)
- Ispitivanje "one-pot" načina sinteze
- Ispitivanje primjene mehanohemijskih sinteza u koordinacionoj hemiji
- Popularizacija tzv „zelene hemije“ sa posebnim akcentom na mehanohemiju u naučnoj zajednici Crne Gore

II PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA/LITERATURE 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)

**Izuzetak se odnosi na stručne radove za koje nije moguće navesti literaturu novijeg datuma, pa je u tom slučaju potrebno pozvati se na relevantne literaturne izvore. Takođe, izuzetak se odnosi i na master radove iz oblasti umjetnosti za koje nije moguće navesti isključivo teorijske reference, pa je potrebno pozvati se na relevantna umjetnička istraživanja i umjetničke reference (djela u oblasti likovnih, muzičkih, dramskih i interdisciplinarnih umjetnosti).*

≤ 6000 karaktera)

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

Mehanohemija je metoda koja pripada „zelenoj hemiji“ zbog čega se sve više proučava i dobija na značaju. Primjenom ovih metoda dobijaju se čistiji i bezbjedniji proizvodi što je od velike važnosti za farmaceutsku i hemijsku industriju. Karakteristika mehanohemije jeste postizanje hemijskih transformacija mljevenjem, bez dodatka i upotrebe rastvarača. Reakcije se mogu modifikovati dodatkom male količine rastvarača i u tom slučaju radi se o tzv „vlažnom mljevenju“ (LAG-liquid assisted grinding). Primjena LAG-a ubrzava formiranje kokristala, a dokazano je i da može dovesti do nastanka različitih proizvoda, kao i da ishodli reakcije ne zavise nužno od rastvorljivosti polaznih materija u korišćenom rastvaraču [5].

Mehanohemijske reakcije se razlikuju od konvencionalnih metoda i po tome što zahtijevaju manje posuđa jer se čitav proces sinteze odvija u jednoj teglici. Mehaničko mljevenje u kugličnim mlinovima omogućava zatvoreno okruženje sa unaprijed određenim faktorima kao što su: frekvencija, broj kuglica i njihova veličina, kao i odnos masa komponentata [4].

Mehanohemijske sinteze se koriste za dobijanje biološki aktivnih jedinjenja kao što su, na primjer, Schiff-ove baze. Ova organska jedinjenja imaju veliki značaj i primjenu u mnogim sintezama, a naročito su poznata po svojoj biološkoj aktivnosti [12]. Schiff-ove ispoljavaju antioksidativnu aktivnost, odnosno imaju sposobnost uklanjanja slobodnih radikala, a igraju značajnu ulogu i u odlaganju, usporavanju, kao i sprječavanju oksidacije lako oksidabilnih supstanci. Mehanohemijska sinteza Schiff-ovih baza aldehida i ketona sa tiokarbohidrazidom vršena je polazeći od 1,2-fenildiamina i 2-hidroksi-1-naftaldehida. Proces je trajao oko 30 minuta i rezultirao je zadovoljavajućim prinosima u poređenju sa klasičnim metodama [13].

Polazeći od bis(tiokarbamatnog) liganda i $\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2$, mehaničkim mljevenjem u odgovarajućem mlinu, dobijeni su i helatni kompleksi Pd (II). Ova sinteza vršena je na sobnoj temperaturi, uz prisustvo dvije kuglice, a dužina trajanja same sinteze iznosila je oko 2 minuta [14].

Mehanohemijske sinteze korištene su i za dobijanje S-aril ditiokarbamatnih jedinjenja polazeći od derivata aril-diazonijum fluoroborata, ugljen-disulfida i amina. Reakcija je vršena u planetarnom mlinu, prvo miješanjem amina i ugljen-disulfida, uz naknadno dodavanje diazonijumove soli. Dužina trajanja ove sinteze jeste 15-20 minuta [15]. Mehanohemijsko dobijanje ditiokarbamatnih kompleksa vršeno je i polazeći od liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i soli Fe(II) i Co(II) [16].

Generalno, ove metode pružaju mogućnost stvaranja drugačijeg okruženja u kojima se izvode reakcije. Na ovaj način omogućava se dobijanje jedinjenja koja se ne mogu sintetisati konvencionalnim metodama, odnosno postoji mogućnost dobijanja jedinjenja koja se mogu sintetisati samo pod uslovima mehaničke aktivacije [17,11]. Tako je vršena mehanohemijska sinteza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata sa $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, pri čemu je dobijen kompleks u kome je gvožđe prisutno u obliku Fe^{2+} , što primjenom tradicionalne metode iz rastvora nije bilo moguće [16]. Mehanohemija omogućava dobijanje kompleksa sa nižim oksidacionim stanjem metala (Cu(I), Fe(II), Co(II)) za koje su kod sinteza iz rastvora potrebne inertna atmosfera i dodatna oprema.

Zahvaljujući prisustvu dva atoma sumpora unutar molekula, koji su dostupni za koordinaciju, ditiokarbamati sa velikim brojem metala grade komplekse [18]. Poznato je da na poboljšanje svojstava kompleksa ditiokarbamata uticaj ima prisustvo C-S veze [19]. Do danas su proučena kompleksna jedinjenja ovih liganada sa odgovarajućim metalima kao što su: Ni(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), kao i Co(III), zatim Mn(II), Cd(II), Cr(III), Pd(II), Pt(II), Mo(VI), Au(III), Ru(II), Ru(III) [2].

Ditiokarbamati predstavljaju grupu jedinjenja koja ima veoma veliki značaj i primjenu u poljoprivredi. Koriste se kao fungicidi koji služe za suzbijanje pjegavosti stabla i lista vinove loze koje uzrokuju gljivice *Phomopsis viticola*. Najčešći fungicid na bazi ditiokarbamata koji je ranije bio u upotrebi jeste mankozeb, a danas se umjesto njega koristi cineb. Istraživanja koja su sprovedena u Crnoj Gori u periodu od 2001. do 2003. godine potvrđuju efikasnost pomenutog fungicida koji je imao gotovo 100 % učinak u suzbijanju

pomenute gljivice [20].

Pesticidi na bazi ditiokarbamata koriste se i za suzbijanje gljivice *Wilsonomyces carpophilus* koja ima negativan uticaj na koštunjavo voće [20].

Za dobijanje 4.1 g amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata konvencionalnom metodom troši se više od 100 cm³ rastvarača metanola. Kao rezultat ove sinteze dobija se proizvod u vidu bijele kristalne supstance za koju je karakteristična stabilnost na vazduhu, pri sobnoj temperaturi, kao i dobra rastvorljivost u vodi.

Dobijeni ligand ima pet potencijalnih donorskih atoma, od kojih su dva sumporna atoma iz -CSS grupe, dva kiseonikova atoma iz -COO grupe i atom azota iz imino grupe [3].

U dosadašnjoj literaturi ispitana je mogućnost koordinacije amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata sa Cu(II), Ni(II), Pd(II), Zn(II) jonima [3,9].

Nakon što su navedeni kompleksi sintetisani, ispitana je njihova antifungalna aktivnost. Rezultati ovog istraživanja ukazuju na to da sva sintetisana jedinjenja inhibiraju rast micela gljivice *Botrytisphaeria dothidea*, kao i na to da se stepen inhibicije razlikuje u zavisnosti od jona metala koji je koordinovan za ligand [9].

III HIPOTEZA/ISTRAŽIVAČKO PITANJE

Hipoteza/e 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 ovog rada su:

- dokazivanje mogućnosti dobijanja liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata ((NH₄)₃idadc) mehanohemijskim putem
- dokazivanje mogućnosti koordinacije liganda ((NH₄)₃idadc)-sa prelaznim metalima primjenom mehanohemije
- dokazivanje efikasnosti mehanohemijskih sinteza u hemiji ditiokarbamata
- dokazivanje efikasnosti mehanohemijskih sinteza u koordinacionoj hemiji

U okviru ovog rada prvo će biti rađena sinteza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata mehanohemijskim putem. Ova sinteza izvodiće se u kugličnom mlincu-Tmax ball mill. Ispitaće se različiti uslovi sinteze kao što su: dužina i brzina mljevenja, broj i veličina kuglica, odnos količina učesnika reakcije, način njihovog dodavanja i miješanja kao i različito tretiranje dobijenih proizvoda. Takođe, ispitaće se „one-pot“ način sinteze, prilikom čega će svi potrebni reagensi (iminodiacetatna kiselina, 25 % amonijum-hidroksid i ugljen-disulfid) biti dodati istovremeno u teglice (posude za mljevenje). Pored „one-pot“ načina, proučavaće se i postupak koji podrazumijeva naknadno dodavanje ugljen-disulfida u teglice.

Nakon sinteze i karakterizacije liganda, vršiće se mehanohemijske sinteze liganda sa prelaznim metalima (Ni(II), Pd(II), Co(II), Co(III), Mo(IV) i Pt(II)) kako bi se potvrdila mogućnost njihove koordinacije. Prethodno navedeni uslovi sinteze će se, takođe, mijenjati po potrebi.

Prilikom sinteze kompleksa proučiće se priroda kako metalnog jona (oksidaciono stanje, tvrdo-meke osobine centralnog atoma kao Luisove baze), tako i liganda. Na koordinaciju značajno utiče i veličina samog liganda jer sa njenim povećanjem dolaze do izražaja sterični efekti [21].

Očekuje se da će analiza ovih parametara pokazati da povećanje baznosti i odgovarajuća struktura liganda povoljno utiču na formiranje stabilnih kompleksa putem efekta helatacije, što bi moglo rezultirati efikasnijom koordinacijom između liganda i odabranih prelaznih metala.

Navedene hipoteze i strukture dobijenih jedinjenja biće potvrđene tehnikama kao što su: elementalna (CHN) analiza, FTIR i UV-VIS spektroskopija.

IV METODE

**Naučne/istraživačke/umjetničke/
projektne 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.*

Mehanohemija je metoda koja se koristi za sintezu jedinjenja i materijala, pri blagim uslovima, u odsustvu rastvarača što je čini ekološki prihvatljivom. Čitav proces sinteze se odvija u teglicama odgovarajućeg mlina, a reaktante je moguće dodati istovremeno („one-pot“ sinteze), ali i naknadno. U eksperimentalnom dijelu ovog rada biće korišten kuglični mlin-Tmax ball mill, sa teglicama i kuglicama od cirkonijum-oksida.

Zbog dejstva centrifugalne sile, koja djeluje tako da kuglice padaju na unutrašnji zid teglice i da se po njemu kreću, dolazi do pojave trenja, kao i do pojave udara koja se ostvaruje odvajanjem kuglica od zida i njihovim zajedničkim kretanjem sa materijalom kroz unutrašnjost posude nakon čega padaju na suprotan zid posude [22]. Tokom samog procesa dolazi do pojave mehaničke aktivacije koja rezultuje smanjenjem veličine čestica, a samim tim i do povećanja specifične površine materijala, zatim dolazi i do prelaska iz kristalnog u amorfno stanje, kao i do strukturnih transformacija u jediničnoj ćeliji.

Kako bi se ostvarili uslovi za karakterizaciju dobijenih jedinjenja, biće korišćene sledeće metode: Elementalna (CHN) analiza, FTIR (Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom) i UV-VIS (Ultravioletna-vidljiva) spektroskopija.

UV-VIS spektroskopija predstavlja metodu koja se zasniva na analiziranju apsorpcionih spektara koji potiču od elektronskih prelaza koji se javljaju u molekulu. Do odgovarajućih elektronskih prelaza dolazi apsorpcijom ultravioletne (100-380 nm) i vidljive (380-780 nm) svetlosti. Ova metoda omogućava laku, jednostavnu i preciznu kako kvantitativnu, tako i kvalitativnu analizu [23]. Na polju koordinacione hemije, UV-VIS metoda koristi se za ispitivanje strukture kompleksa.

FTIR je metoda koja se koristi za identifikaciju i karakterizaciju nepoznatih jedinjenja. Za karakterizaciju dobijenih jedinjenja koriste se ATR metoda, a snimanja spektara će se vršiti na FTIR spektrometru-Spectrum Two. Ova metoda je pogodna jer ne zahtijeva pripremu uzorka, kao i zbog brzine izvođenja [16]. Generalno, prednosti FTIR-a jesu značajno bolji odnos signal/šum u poređenju sa IR spektroskopijom, zatim povećana osjetljivost, izuzetna tačnost određivanja talasnih dužina kao i veća brzina snimanja spektara [24].

Da bi se diftiokarbamati, kao i njihova koordinacija sa metalnim jonom, mogli identifikovati važna su tri spektralna područja: 1550-1450 cm^{-1} (vibracija istezanja C-N), 1090-950 cm^{-1} (vibracija istezanja S=C veze) i 400-350 cm^{-1} (vibracija istezanja M-S veze). Usled formiranja kompleksa može doći do pojave novih apsorpcionih traka u spektru, kao i do pomjeranja karakterističnih traka vibracija (C-N, C-S) zbog koordinacije liganda sa metalom.

Za određivanje stehiometrije dobijenih proizvoda koriste se elementalna (CHN) analiza. Pored određivanja molekulske strukture rezultati CHN analize će dati dodatne informacije o čistoći i strukturi dobijenih kompleksnih jedinjenja.

V OČEKIVANI REZULTATI ISTRAŽIVANJA I NAUČNI/UMJETNIČKI/STRUČNI DOPRINOS

Očekivani rezultati istraživanja, primjena i naučni/umjetnički/ stručni 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.*

Očekivani rezultati jesu uspješan tok i razvoj mehanohemijskih sinteza derivata ditiokarbamata, kao i njihovih kompleksa sa odgovarajućim prelaznim metalima. Dobijanje liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, do sada, vršeno je isključivo primjenom konvencionalne metode uz korišćenje značajne količine rastvarača. Ono što predstavlja dodatan nedostatak ovog načina sinteze jeste činjenica da sam proces traje više od 3 h [3]. Primjenom mehanohemije, mijenjanjem reakcionih uslova očekivano je da se navedeni nedostaci prevaziđu. Uz istovremenu optimizaciju samog procesa, u okviru ovog rada biti rađena sinteza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata na način koji do sada, prema našim saznanjima, nije objavljen.

Očekuje se da se mehanohemijske sinteze uspješno primijene i za sintezu kompleksa liganda sa metalima (Ni(II), Pd(II), Co(II), Co(III), Mo(IV) i Pt(II)), što je od značaja i za koordinaciju hemiju.

Ditiokarbamati, kako samostalno, tako i u obliku kompleksa, koriste se na mnogim poljima, među kojima se posebno izdvaja primjena u poljoprivredi.

Ligand amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat, kao i njegovi kompleksi sa Co(II), Co(III), Mo(IV) i Pt(II) jonima pokazali su antifungalnu aktivnost. S obzirom na činjenicu da pripadaju klasi ditiokarbamata koji se uspješno koriste u poljoprivredi, otpimizacija sinteze bila bi značajna ne samo sa hemijskog, već i sa biološkog, ekonomskog i ekološkog aspekta.

Generalno, očekivani rezultati ovog rada predstavljali bi veoma značajne rezultate kako za oblast mehanohemije, isto tako i za koordinaciju i bioneorgansku hemiju. Primjenom dobijenih rezultata u daljim istraživanjima bi se značajno smanjilo vrijeme izvođenja sinteze i povećala efikasnost, što bi pozitivno uticalo na održivi razvoj. Takođe, očekivani rezultati bi bili od velike koristi za istraživače koji se bave mehanohemijskom sintezom.

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.

Mehanohemijsko dobijanje liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i njegovih kompleksa sa prelaznim metalima predstavlja osnovu za dalja istraživanja u oblasti mehanohemije ditiokarbamata.

Jedan od glavnih nedostataka ove metode predstavlja činjenica da nije moguće dobiti monokristale koji su dovoljno veliki za karakterizaciju. Ovaj problem može se prevazići rastom kristala zasijavanjem, tj. korišćenjem mikrokristala u obliku kristalnog praha dobijenog mljevenjem [25]. Dodatkom katalitičkih količina rastvarača (LAG metoda) mehanohemijska kokristalizacija može se značajno ubrzati tako da iskorišćenje reakcije nastajanja kokristala postaje veće [26]. Kao još jedan od nedostataka može se navesti potreba za prečišćavanjem proizvoda od neizreagovanih reaktanata i nusproizvoda [27]. Iako mehanizmi mehanohemijskih reakcija još uvijek nisu u potpunosti ispitani, što može predstavljati jedno od ograničenja primjene ovih metoda, sve više se razvijaju in situ tehnike koje omogućavaju praćenje kinetike i mehanizma reakcija [28].

Mehanohemijski sintetisana jedinjenja, koja su tema ovog istraživanja, bi u narednom periodu, mogla poslužiti za ispitivanje antifungalne aktivnosti, kao i za generalno ispitivanje biološke aktivnosti.

Ovo istraživanje bi, takođe, moglo poslužiti i kao osnova za mehanohemijsko dobijanje novih kompleksa pomenutog liganda sa prelaznim metalima, čime bi se stvorili uslovi za nastanak potencijalno biološki aktivnih jedinjenja. U slučaju dobijanja monokristala dalja istraživanja bila bi usmjerena i na određivanje kristalne strukture korišćenjem X-ray tehnika.

Nastavak istraživanja ovih, mehanohemijski sintetisanih jedinjenja, imao bi pozitivan uticaj prije svega na životnu okolinu zbog činjenice da pomenute sinteze ne zahtijevaju korišćenje rastvarača.

VII STRUKTURA RADA

Struktura rada po poglavljima:

Voditi računa da naslovi poglavlja budu jasno formulisani.

Dati opis sadržaja rada po poglavljima.

1. UVOD

2. TEORIJSKI DIO

2.1. MEHANOHEMIJA-BEZBJEDNA I ČISTA METODA

2.1.1. Istorijski razvoj mehanohemije

2.1.2. Mehanizam mehanohemijske sinteze

2.1.3. Prednosti i nedostaci mehanohemijskih sinteza

2.1.4. Mehanohemijska sinteza derivata ditiokarbamata

2.1.5. Mehanohemijska sinteza kompleksnih jedinjenja

2.2. ŠTA SU DITIOKARBAMATI (DTC)?

2.2.1. Dobijanje ditiokarbamata

2.2.2. Karakteristične reakcije ditiokarbamata

2.2.3. Koordinacija ditiokarbamata sa prelaznim metalima

2.2.4. Primjena derivata ditiokarbamata

2.2.4.1. Primjena derivata ditiokarbamata u poljoprivredi

2.2.4.2. Primjena derivata ditiokarbamata u medicini

2.2.5. Amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamat kao ligand

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Mehanohemijska sinteza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata (idadc)

3.2. Mehanohemijska sinteza kompleksa prelaznih metala sa idadc ligandom

3.3. Metode karakterizacije dobijenih proizvoda

3.3.1. Elementalna analiza

3.3.2. FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

3.3.3. UV-Vis (Ultravioletna-vidljiva) spektroskopija

3.4. Rezultati i diskusija

4. ZAKLJUČAK

5. LITERATURA

U okviru rada će se raditi mehanohemijska sinteza liganda amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata, kao i mehanohemijske sinteze dobijenog liganda sa solima prelaznih metala, zbog čega će biti neophodno prvo teorijski objasniti osnovne pojmove iz oblasti mehanohemije. Detaljno će biti objašnjen značaj razvoja mehanohemije i prednost mehanohemijskih sinteza u odnosu na tradicionalni način dobijanja kompleksnih jedinjenja.

Teorijski dio će dati uvid i u hemiju ditiokarbamata, njihovu strukturu, načine dobijanja i njihovu primjenu.

U eksperimentalnom dijelu će biti objašnjeni postupci mehanohemijske sinteze liganda, kao i sinteze kompleksa prelaznih metala sa idadc ligandom primjenom mehanohemije. U okviru ovog dijela rada biće navedene metode analize, koje će se koristiti za karakterizaciju dobijenih jedinjenja, kao i njihov princip rada.

Rezultati i diskusija će obuhvatiti prikaz UV-Vis i FTIR spektara, kao i rezultate elementalne analize. Analiza obuhvata karakterizaciju strukture dobijenih jedinjenja i izvođenje odgovarajućih molekulskih i strukturnih formula.

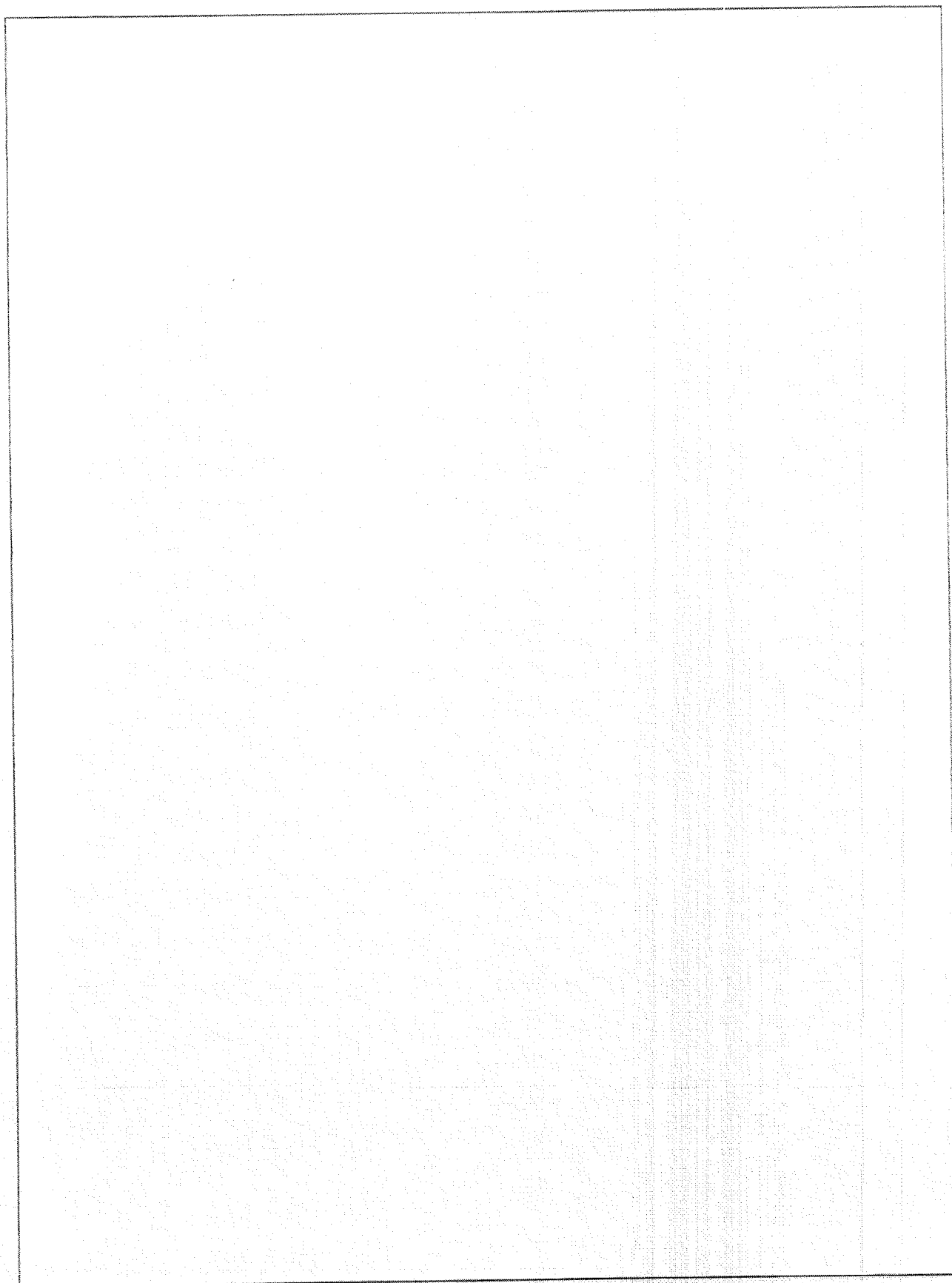
Na kraju će biti izveden zaključak cjelokupnog istraživanja, kao i potencijalni pravci daljih istraživanja.

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. Odularu, A. T., & Ajibade, P. A. (2019). Dithiocarbamates: Challenges, Control, and Approaches to Excellent Yield, Characterization, and Their Biological Applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 2019, 1–15. doi:10.1155/2019/8260496
2. Campanale, C., Triozzi, M., Ragonese, A., Losacco, D., & Massarelli, C. (2023). Dithiocarbamates: Properties, Methodological Approaches and Challenges to Their Control. *Toxics*, 2023, 11, 851. doi:10.3390/toxics11100851
3. Leka, Z. B., Leovac, V. M., Lukić, S., Sabo, T. J., Trifunović, S. R., & Szécsényi, 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*, 83(3), 687–691. doi:10.1007/s10973-005-6938-7
4. Do, J.-L., & Friščić, T. (2016). Mechanochemistry: A Force of Synthesis. *ACS Central Science*, 3(1), 13–19. doi:10.1021/acscentsci.6b00277
5. Howard, J. L., Cao, Q., & Browne, D. L. (2018). Mechanochemistry as an emerging tool for molecular synthesis: what can it offer? *Chemical Science*, 9(12), 3080–3094. doi:10.1039/c7sc05371a
6. Hayashi, Y. (2016). Pot economy and one-pot synthesis. *Chemical Science*, 7(2), 866–880. doi:10.1039/c5sc02913a
7. Szolar, O. H. J. (2007). Environmental and pharmaceutical analysis of dithiocarbamates. *Analytica Chimica Acta*, 582(2), 191–200. doi:10.1016/j.aca.2006.09.022
8. Yeo, C. I., Tiekink, E. R. T., & Chew, J. (2021). Insights into the Antimicrobial Potential of Dithiocarbamate Anions and Metal-Based Species. *Inorganics*, 9(6), 48. doi:10.3390/inorganics9060048
9. Leka, Z., Vojta, D., Kosović, M., Latinović, N., Đaković, M., & Višnjevac, A. (2014). Syntheses, structures and antifungal activities of novel Co, Mo and Pt complexes with triammonium N,N-diacetatedithiocarbamate. *Polyhedron*, 80, 233–242. doi:10.1016/j.poly.2014.04.045
10. Latinović, J., Mazzaglia, A., Latinović, N., Ivanović, M., & Gleason, M. L. (2013). Resistance of olive cultivars to *Botryosphaeria dothidea*, causal agent of olive fruit rot in Montenegro. *Crop Protection*, 48, 35–40. doi:10.1016/j.cropro.2013.02.004
11. Kosović, Perutović, M., Leka, Z., Bigović, M., & Mišurović J. (2023). Mechanochemistry: optimization of the synthesis of dithiocarbamate derivatives, 2nd International Conference on Chemo and Bioinformatics ICCBIKG 2023, 249-252. doi: 10.46793/ICCBIG23.249KP
12. Kaluderović, M. (2022). Sinteza novih Schiff-ovih baza aldehida i ketona sa tiokarbohidrazidom i njihovih kompleksa sa prelaznim metalima i ispitivanje njihovog antioksidativnog potencijala. Master rad. Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet.
13. Lawal, A. M., Sani S., & Siraj T. (2014). Green Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Cu(II) Schiff Base Complex. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 8, Issue 12 ISSN 2229-5518
14. Aleksanyan, D. V., Chursova, S. G., Aysin, R. R., Klemenkova, Z. S., Nelyubina, Y. V., & Kozlov, V. A. (2017). The first example of mechanochemical synthesis of organometallic pincer complexes. *Inorganic Chemistry Communications*, 76, 33–35. doi:10.1016/j.inoche.2016.12.006
15. Mukherjee, N., Chatterjee, T., & Ranu, B. C. (2013). Reaction under Ball-Milling: Solvent-, Ligand-, and Metal-Free Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Chalcogenides. *The Journal of Organic Chemistry*, 78(21), 11110–11114. doi:10.1021/jo402071b
16. Čukić, D. (2022). Ispitivanje mehanohemijske reakcije Fe(II)- i Co (II)-soli sa iminodiacetato-ditiokarbamatom, (NH₄)₃IDADTC. Master rad. Univerzitet Crne Gore, Metalurško-tehnološki fakultet.
17. Friscic, T., Mottillo, C., & Tili, H. M. (2019). Mechanochemistry for Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*. doi:10.1002/anie.201906755
18. Adeyemi, J. O., & Onwudiwe, D. C. (2020). The mechanisms of action involving dithiocarbamate complexes in biological systems. *Inorganica Chimica Acta*, 119809. doi:10.1016/j.ica.2020.119809

19. Saiyed, T. A., Adeyemi, J. O., & Onwudiwe, D. C. (2021). The structural chemistry of zinc (II) and nickel (II) dithiocarbamate complexes. *Open Chemistry* 2021; 19: 974–986 doi: org/10.1515/chem-2021-008
20. Trifunović, S. R., Bulatović, D., Latinović, N., & Leka Z. (2013). The influence of a newly synthesized Iron (II) Dithiocarbamate Complex on Fungi *Phomopsis viticola* and *Wilsonomyces carpophilus*. *Research Journal of Chemistry and Environment*, Vol. 17 (8)
21. Cantway, J. (2020). Solvent-Free Synthesis of Metal Coordination Compounds Using Ball Mills. Masters Theses and Specialist Projects. Western Kentucky University.
22. Leonardi, M., Villacampa, M., & Menéndez, J. C. (2018). Multicomponent mechanochemical synthesis. *Chemical Science*, 9(8), 2042–2064. doi:10.1039/c7sc05370c
23. Medenica, M., & Pejić N. (2018). Instrumentalne metode. Univerzitet u Beogradu-Farmaceutski fakultet. ISBN: 978-86-6273-034-3
24. Jokanović, V. (2014). Instrumentalne metode-ključ za razumevanje nanotehnologije i nanomedicine, Inženjerska Akademija Srbije i Institut za nuklearne nauke „Vinča“. ISBN: 978-86-7306-123-8
25. Braga, D., Giuffreda, S. L., Grepioni, F., & Polito, M. (2004). Mechanochemical and solution preparation of the coordination polymers $\text{Ag}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]_2[\text{CH}_3\text{COO}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\text{Cl}_2$. *CrystEngComm*, 6(75), 458–462. doi:10.1039/b406375a
26. Shan, N., Toda, F., & Jones, W. (2002). Mechanochemistry and co-crystal formation: effect of solvent on reaction kinetics. *Chemical Communications*. (20), (20), 2372–2373. doi:10.1039/b207369m
27. Čališ, I. P. (2017). Razvoj i optimizacija „one-pot“ metode mehanokemijske sinteze za pripravu kompleksa metala: Studija priprave piridin-4- aldehid-oksimbis(3-klorpentan-2,4-dionato)bakra(II), Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb
28. Michalchuk, A. A. L., & Emmerling F. (2022). Time-Resolved In Situ Monitoring of Mechanochemical Reactions. *Angew. Chem.Int.* 61 doi: /10.1002/anie.202117270



PRIJEDLOG ZA MENTORA:

U skladu sa članom 15 stav 1 i članom 16 Pravila studiranja na master studijama,
predlažem doc. dr Milicu Kosović Perutović za mentora i podnosim prijavu teme master rada pod
nazivom Optimizacija sinteze amonijum-iminodiacetato-ditiokarbamata i ispitivanje mogućnosti
njegove koordinacije sa prelaznim metalima primjenom mehanohemije.

Potpis studenta:Kovacevic Slatana, 6/22

Ime i prezime, broj indeksa

**SAGLASNOST MENTORA ZA PRIHVATANJE
MENTORSTVA I PRIJAVE TEME MASTER RADA:****Potpis mentora:**M Kosovic Perutovic

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

Potpis komentora:

.....

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

*** 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.